



M 2019

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIAS EXTRAÍVEIS COM SOLVENTES - ESTUDO COMPARATIVO PARA IMPLEMENTAÇÃO DE NOVO MÉTODO DE ANÁLISE

DANIELA ROCHA VIVAS DE CASTRO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Determinação do teor de matérias extraíveis com solventes - estudo comparativo para implementação de novo método de análise

Dissertação de Mestrado

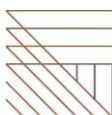
de

Daniela Rocha Vivas de Castro

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Cortadoria Nacional de Pêlo, S.A.



C O R T A D O R I A

Orientador na FEUP: Prof.^a Dr.^a Luísa Carvalho

Coordenador na Cortadoria Nacional de Pêlo, S.A.: Eng.^a Alda Sousa



Departamento de Engenharia Química

julho 2019

Agradecimentos

Quero nesta secção agradecer a todas as pessoas que me apoiaram não só neste projeto, mas ao longo de todo o percurso académico.

À Cortadoria Nacional de Pêlo, S.A., particularmente ao Eng.º Nuno Oliveira Figueiredo, agradeço pela oportunidade de realizar a dissertação em ambiente empresarial, pelas condições disponibilizadas para a realização da mesma e pelo financiamento.

À Eng.ª Alda Sousa, orientadora da empresa, o meu agradecimento pela exigência, por todo conhecimento que me transmitiu e pela ajuda na realização deste projeto.

À professora Luísa Carvalho, orientadora académica, o meu obrigada por todo o conhecimento transmitido, pela simpatia, por toda a ajuda e disponibilidade ao longo do projeto.

Ao professor Jorge Martins por toda a ajuda e recetividade em relação às análises estatísticas com o programa JMP realizadas no presente trabalho.

Ao Eng.º Joaquim Regadas pela simpatia e prontidão em esclarecer qualquer dúvida. Aos responsáveis, à Margarida, à Marta e à Sandra pela simpatia e boa disposição. Aos técnicos da manutenção pela ajuda com os problemas de instalação que foram surgindo.

À Diana, à Magali, à Dilara, e à Lúcia, o meu sincero obrigada pela paciência, pela disponibilidade com que me receberam e esclareceram as dúvidas que me foram surgindo e por todo o apoio laboratorial prestado.

Aos meus amigos e colegas da faculdade do MIEA, do MIEQ e da equipa de basquetebol que me acompanharam ao longo destes últimos 5 anos o meu obrigada, particularmente, à Sofia, à Márcia e à Cristiana. A elas um agradecimento especial por me acompanharem neste percurso académico, que nem sempre foi fácil, por todos os bons momentos que me proporcionaram, pela amizade e pelo companheirismo, pelas longas conversas e, principalmente, por toda a paciência.

Aos meus padrinhos que sempre estiveram presentes e por serem um dos pilares da minha família. Aos meus tios, aos meus primos e à minha avó por estarem sempre disponíveis a ajudar.

À minha mana, o maior presente que a vida me deu, o meu muito obrigada por ser quem é, por todo o apoio e por dar mais alegria à minha vida.

Aos meus pais, por darem sempre o melhor para que nada nos faltasse, por todo o apoio e incentivo, por me mostrarem sempre que o impossível é possível, pelo amor incondicional, por me acompanharem sempre, o meu muito obrigada. À minha mãe, em especial, por ser o pilar mais importante da nossa família, pela força que sempre transmitiu, por ser quem é; palavras não expressam a minha gratidão. Ao meu pai o meu obrigada por estar sempre a olhar por mim.

Por fim, e não menos importante, o meu agradecimento a Deus por me ajudar nesta caminhada e por ser a Luz guia da minha vida.

A Prof.^a Luísa H. Carvalho, orientadora académica desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).



Resumo

Na Cortadoria Nacional de Pêlo, S.A., o teor de gordura (T.G.) constitui um parâmetro de referência para o controlo do processo de fabrico e para a avaliação da qualidade do produto final, o pelo de origem natural para uso têxtil. A análise deste parâmetro é atualmente feita pelo método clássico, que estabelece o uso do Soxhlet e do solvente diclorometano (DCM). Contudo, a Cortadoria pretende implementar um método automatizado, mais eficiente, o Soxtec e, se possível, privilegiar um solvente com baixo impacto na saúde humana e no meio ambiente. Assim, o presente trabalho teve como objetivo principal o estudo comparativo entre estes dois métodos de análise.

Primeiramente, determinou-se a massa do provete a ser analisada no Soxtec e a quantidade de solvente necessário para essa análise. Para que o provete seja representativo da amostra em análise, sem que seja necessário a sua compactação dentro do cartucho, determinou-se que a massa do provete deverá ser de 5,00 g e para análise deverá ser utilizado uma quantidade de solvente equivalente a 80 mL. Contrariamente ao Soxhlet, as condições de extração no Soxtec são controladas, pelo que, de seguida, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) para estudar o impacto das condições operatórias no T.G., e determinar os parâmetros ótimos de forma a que o T.G. obtido no Soxtec fosse o mais próximo do obtido no Soxhlet, para cada tipo de pelo. Contudo, da análise dos resultados obtidos, verificou-se que a repetibilidade de resultados no Soxtec é melhor - Soxtec: (T.G. $\pm$ 0,18)% e Soxhlet: (T.G. $\pm$ 0,29)% - e que em alguns casos, o T.G. obtido no Soxtec é superior ao obtido no Soxhlet para o mesmo solvente. Analisou-se, portanto, as condições que maximizam o T.G. no Soxtec com DCM e determinou-se que: $T_{\text{sistema de refrigeração}}=18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{ebulição}}=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ebulição}}=40\text{ min}$, $t_{\text{lavagem}}=40\text{ min}$ e $t_{\text{recup. solv.}}=15\text{ min}$, independentemente do tipo de pelo. Utilizando um outro solvente no Soxtec, o n-hexano, determinou-se que o poder de extração do DCM é superior, pelo que foi necessário um novo estudo das condições de extração com HX. De forma a obter um T.G. no Soxtec com HX próximo ao obtido com DCM, verificou-se o T.G. obtido com HX no pelo acabado e no pelo em curso de fabrico são significativamente afetados pela temperatura e tempo de extração.

Com a implementação deste novo método, o tempo total de análise é reduzido em 47%, o tempo de extração necessário é reduzido em 56% e o tempo de secagem em 58%. Consequentemente, a capacidade diária de análise aumenta e alguns resultados podem ser obtidos no próprio dia da análise. Através de uma análise económica ao consumo de solvente, verificou-se que o investimento que a empresa realizou na aquisição do Soxtec terá um prazo de retorno de investimento entre 5 a 7 anos. Caso se verifique que o solvente recuperado tem características adequadas para reutilização, o HX é a melhor opção.

Palavras Chave: pelo, extração, gordura, Soxhlet, Soxtec

Abstract

In Cortadoria Nacional de Pêlo, S.A., the fat content is a crucial parameter for the control of the production process and for the evaluation of the final product, natural fur for textile use. The analysis of this parameter is, currently, made by the classical method, which establish the use of Soxhlet and the solvent dichloromethane (DCM). However, Cortadoria wants to implement an automated analysis method, more efficient, the Soxtec and, if possible, privilege a low impact solvent on human health and environment. So, this project had as goal a comparative study between these two analysis methods.

First, the mass of the test specimen to be analyzed in Soxtec and the amount of solvent required for this analysis was determined. In order that the test specimen be representative of the sample under analysis, without being necessary to compact the sample into the cartridge, it was determined that the mass of the specimen should be 5,00 g and, for the analysis, a solvent quantity equivalent to 80 mL should be used. Contrary to Soxhlet, the extraction conditions in the Soxtec are controlled, so, afterwards, an Analysis of Variance (ANOVA) was used to study the impact of the operating conditions on T.G., and optimize those parameters in order to obtain a T.G. in the Soxtec similar to that obtained in the Soxhlet, for each type of fur. However, from the analysis of the obtained results in both methods, it was verified that the repeatability of results in Soxtec is better - Soxtec: (T.G. $\pm$ 0,18) % and Soxhlet: (T.G. $\pm$ 0,29) % - and, in some cases, T.G. obtained in Soxtec is higher than that obtained in Soxhlet for the same solvent. The conditions that maximize T.G. in the Soxtec with DCM were then analyzed, and it was determined that: $T_{\text{chiller}}=18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{boiling}}=90^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{boiling}}=40\text{ min}$, $t_{\text{rising}}=40\text{ min}$ e $t_{\text{solvent recuperation}}=15\text{ min}$, regardless the type of fur. Using another solvent in the Soxtec, n-hexane (HX), it was determined that the effect of the solvent is significant on T.G. and using DCM as solvent more fat is extracted from fur. To obtain a T.G. in Soxtec with n-hexane close to that obtained with DCM, a new ANOVA was performed, from which it was determined that T.G. for finished fur and fur in the process of manufacture is significantly affected by temperatures and extraction time.

With the implementation of the new method, the required extraction time is reduced by 47%, the extraction time required is reduced by 56% and the drying time by 58%. Consequently, the number of the samples analyzed per day increases and some results can be obtained on the day of the analysis. From an economic analysis to the solvent, it was verified that the investment that the company made in the acquisition of Soxtec equipment will have a return period of investment between 5 and 7 years. If it is found that the recovered solvent has suitable characteristics for reuse, HX is the best option.

Keywords: fur, extraction, fat, Soxhlet, Soxtec

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

(Daniela Rocha Vivas de Castro)

01 de Julho de 2019

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Pelo	3
2.2	Processamento do Pelo de Coelho na Cortadoria	5
2.3	Controlo de Qualidade do Pelo na Cortadoria	9
2.3.1	Índice de Alcali	9
2.3.2	Humidade	9
2.3.3	Teor de gordura	10
2.4	Extração com solventes: Extração Sólido - Líquido (ESL)	10
2.4.1	Taxa de Extração na ESL	11
2.4.2	Solvente Utilizado no ESL	12
2.5	Soxhlet <i>versus</i> Soxtec	13
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Recolha das amostras	15
3.2	Preparação do provete	15
3.3	Solvente Utilizado	15
3.3.1	Diclorometano (DCM)	15
3.3.2	n-Hexano (HX)	17
3.4	Extração de gordura do pelo	18
3.4.1	Soxhlet	19
3.4.2	Soxtec™ 8000	19
3.5	Determinação do teor de gordura	22

3.6	Métodos Estatísticos	22
4	Resultados e Discussão.....	25
4.1	Determinação da Massa do Provete e do Volume de Solvente	25
4.2	Intervalo de Confiança (IC) associado aos métodos	29
4.3	Condições de extração.....	30
4.3.1	Temperaturas e tempo de extração.....	30
4.4	Tempo de secagem após extração no Soxtec.....	41
4.5	Análise Económica	42
5	Conclusões	45
6	Avaliação do trabalho realizado.....	47
6.1	Objetivos Realizados	47
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	47
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	47
6.4	Apreciação Final	48
7	Referências	49
	Apêndice A - Quantidade de solvente retido, perdido e recuperado no Soxtec.....	51
	Apêndice B - Ensaio no CITEVE.....	53
	Apêndice C - Dados utilizados na determinação do IC de cada método	55
	Apêndice D - Ensaio realizado com as diferentes condições de extração no Soxtec	57
	DCM.....	57
	HX.....	62
	Apêndice E - Contagem de ciclos no Soxhlet	67
	Apêndice F - Tabelas ANOVA da análise no programa JMP para o solvente DCM.....	71
	Apêndice G - Modelo do JMP que permite determinação das condições de extração que maximizam a extração no Soxtec com DCM	75
	Apêndice H - Tabelas ANOVA da análise no programa JMP para o solvente HX.....	81
	Apêndice I - Ensaio realizado para verificação das condições de extração com DCM no Soxtec.....	85

Apêndice J - Resultados do tempo de secagem após extração no Soxtec	87
Anexo A - Ficha técnica dos dois solventes utilizados na realização do presente trabalho	91
Anexo B - Ficha de segurança dos dois solventes utilizados na realização do presente trabalho.....	95

Lista de Figuras

Figura 1- Representação esquemática de um corte transversal de um pelo.[8].....	3
Figura 2 - Estrutura do filamento intermediário de α -queratina. a) Modelo da cadeia polipeptídica em α -hélice. b) Desenho esquemático da formação dos filamentos intermediários.[17].....	5
Figura 3 - Esquema representativo do fluxo produtivo, adotado pela Cortadoria, assim como o controlo de qualidade.....	8
Figura 4 - Tipos de extração com solventes.[19].....	10
Figura 5 - Balão utilizado para abrir o pelo com ar comprimido.....	15
Figura 6 - Cartucho de celulose utilizado no: a) Soxhlet e b) Soxtec.	15
Figura 7 - Estrutura molecular do DCM.[31]	16
Figura 8 - Estrutura molecular do n-hexano.[38]	17
Figura 9 - Extração da gordura de uma amostra de pelo utilizando o extrator Soxhlet.	19
Figura 10 -A - Duas Unidades de Extração (UE); B - Unidade de Controlo (UC); C - Chiller Julabo F1000; D - Ecrã da UC com os parâmetros definidos e posições ativas.	20
Figura 11 - Sistema de exaustão do Soxtec.	20
Figura 12 - Indicador de posição do Soxtec.	21
Figura 13 - Etapas que caracterizam a análise do teor de gordura no Soxtec TM 8000: 1 - Ebulição; 2 - Lavagem; 3 - Recuperação do Solvente; 4 - Desligamento automático e elevação do copo.[30]	21
Figura 14 - Teor de gordura (T.G.) obtido no Soxtec com provetes de 2,00 g, 5,00 g e 7,50 g e com quantidade de solvente de 60 mL e respetivo resultado de T.G no Soxhlet.	26
Figura 15 - T.G. obtido no Soxtec com provetes de 2,00 g, 5,00 g e 7,50 g e com quantidade diferentes de solvente e respetivo resultado de T.G no Soxhlet.	26
Figura 16 - T.G. obtido no Soxtec com provetes de 2,00 g, 5,00 g e 7,50 g e com quantidade diferentes de solvente, e respetivo resultado de T.G no Soxhlet, após: a) 1ª modificação e b) 2ª modificação no sistema de exaustão e ventilação no Soxtec.	27
Figura 17 - T.G. obtido no Soxtec com provetes de 4,00 g, 5,00 g e 6,00 g e com diferentes volumes de solvente e respetivo resultado de T.G no Soxhlet.	28

Figura 18 - Teor de gordura obtido no Soxtec em função do teor de gordura obtido no Soxhlet para pelo Ac, BmS, BcS, BmD e BcD, em que ● são os resultados com DCM e Δ os resultados obtidos com HX, e o intervalo de confiança associado ao método padrão.	32
Figura 19 - Efeito dos níveis dos fatores no erro absoluto.	33
Figura 20 - Efeito do fator condições de extração a 3 níveis (T_2 , t_1 e t_2) no erro absoluto com o DCM, para cada um dos pelos.	34
Figura 21 - Efeito de 2 fatores (solvente e condições de extração) no erro absoluto, para pelo BcD.	35
Figura 22 - Efeito do solvente no T.G. obtido no Soxtec.	38
Figura 23 - Efeitos dos níveis dos fatores condições de extração (temperaturas e tempos) no erro absoluto com o HX, para cada um dos pelos.	40
Figura 24 - Quantidade de solvente presente no copo após extração no Soxtec.	41
Figura G.1 - Condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec para pelo Ac e tabela ANOVA.	75
Figura G.2 - Condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec para pelo BmS e tabela ANOVA.	76
Figure G.3 - Condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec para pelo BcS e tabela ANOVA.	77
Figure G.4 - Condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec para pelo BmD e tabela ANOVA.	78
Figure G.5 - Condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec para pelo BcD e tabela ANOVA.	79

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades físicas dos dois solventes utilizados: DCM e HX [22], [31], [33], [38], [42], [43].....	18
Tabela 2 - Fatores, e respectivos níveis, que se fizeram variar de forma a verificar o efeito no erro absoluto.	23
Tabela 3 - Massa dos provetes e quantidade de DCM utilizado para extração da gordura.	28
Tabela 4 - Número de ensaios realizados em cada método para determinação do desvio associado.....	30
Tabela 5 - Condições de extração utilizadas nos vários ensaios realizados com os cinco lotes de pelo.	31
Tabela 6 - Valores de prova obtidos da ANOVA para o efeito de 2 fatores (tipo de pelo e condições de extração).	32
Tabela 7 - Valores de prova considerando os níveis do fator condições de extração (T_2 , t_1 e t_2) para o DCM.....	33
Tabela 8 - Teor de gordura obtido nos 4 provetes realizados no Soxhlet.	35
Tabela 9 - Valores de prova considerando os fatores as condições de extração para pelo BcD.	35
Tabela 10 - Valores de prova considerando os efeitos dos fatores (condições de extração e o tipo de pelo) no teor de gordura obtidos no Soxtec.	36
Tabela 11 - Condições de extração que permitem maximizar o teor de gordura no Soxtec para cada tipo de pelo.	37
Tabela 12 - Valores de prova obtidos da ANOVA para o efeito do fator solvente.	38
Tabela 13 - Valores de prova considerando os fatores relativo às condições de extração para o n-hexano.	39
Tabela 14 - Análise comparativa do custo de solvente sem reutilização do solvente recuperado.	42
Tabela 15 - Análise comparativa do custo de solvente com reutilização do solvente recuperado.	43

Tabela A.1 - Percentagem de solvente recuperado, retido no cartucho com o provete e solvente perdido, durante os ensaios para determinação da massa do provete e da quantidade de solvente a utilizar nas análises do Soxtec.	51
Tabela B.1 - T.G. obtidos nos ensaios realizados no CITEVE.	53
Tabela C.1- Resultados obtidos com pelo Ac no Soxhlet.	55
Tabela C.2 - Resultados obtidos com pelo Ac no Soxtec.	55
Tabela C.3 - Resultados obtidos com pelo da separação (S) no Soxhlet.	56
Tabela C.4 - Resultados obtidos com pelo da separação (S) no Soxtec.	56
Tabela D.1 - Resultados obtidos para as condições de extração 1.	57
Tabela D.2 - Resultados obtidos para as condições de extração 2.	58
Tabela D.3 - Resultados obtidos para as condições de extração 3.	59
Tabela D.4 - Resultados obtidos para as condições de extração 4.	60
Tabela D.5 - Resultados obtidos para as condições de extração 5.	61
Tabela D.6 - Resultados obtidos para as condições de extração 6.	61
Tabela D.7 - Resultados obtidos para as condições de extração 7.	62
Tabela D.8 - Resultados obtidos para as condições de extração 8.	63
Tabela D.9 - Resultados obtidos para as condições de extração 9.	64
Tabela D.10 - Resultados obtidos para as condições de extração 10.	65
Tabela D.11 - Resultados obtidos para as condições de extração 11.	65
Tabela E.1 - Contagem de ciclos no Soxhlet.	67
Tabela E.2 - Contagem de ciclos no Soxhlet (continuação da Tabela E.1).	68
Tabela E.3 - Segunda contagem de ciclos no Soxhlet.	69
Tabela F.1 - Tabela ANOVA para o efeito de 2 fatores (tipo de pelo e condições de extração) no erro absoluto com DCM.	71
Tabela F.2 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para pelo Ac.	71
Tabela F.3 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para pelo BmS.....	72

Tabela F.4 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para pelo BcS.	72
Tabela F.5 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para pelo BmD.	73
Tabela F.6 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para pelo BcD.	73
Tabela H.1 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) no erro absoluto 2 com HX para pelo Ac.	81
Tabela H.2 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) no erro absoluto 2 com HX para pelo BmS.	81
Tabela H.3 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) no erro absoluto 2 com HX para pelo BcS.	82
Tabela H.4 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) no erro absoluto 2 com HX para pelo BmD.	82
Tabela H.5 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) no erro absoluto 2 com HX para pelo BmD.	83
Tabela I.1 - T.G. obtido no Soxtec e no Soxhlet para as condições que segundo a análise realizada maximizam o T.G. obtido no Soxtec com DCM.	85
Tabela J.1 - Percentagem de variação de massa entre 4 h e 6 h e entre 5 h e 6 h.	87
Tabela J.2 - Percentagem de variação de massa entre 1 h e 4 h, 2 h e 4 h e 3 h e 4 h.	88
Tabela J.3 - Percentagem de variação de massa entre 1 h e 4 h, 2 h e 4 h e 3 h e 4 h (continuação da Tabela J.2).	89
Tabela J.4 - Percentagem de variação de massa entre 2,5 h e 4 h.	90

Notação e Glossário

A	Área	m^2
V_e	Volume do solvente de extração	dm^3
d	Espessura	m
C_e	Concentração de soluto no solvente	$mol \cdot dm^{-3}$
C_s	Concentração de soluto na amostra	$mol \cdot dm^{-3}$
t	Tempo de extração	s
D	Coeficiente de difusão	$m^2 \cdot s$
T_1	Temperatura do sistema de refrigeração	$^{\circ}C$
T_2	Temperatura de ebulição	$^{\circ}C$
t_1	Tempo de ebulição	min
t_2	Tempo de lavagem	min
t_3	Tempo de recuperação de solvente	min
n	Graus de liberdade	
M	Massa do Provete	g
$t_{a/2}$	t de student para $\alpha=0,05$	
k	Condutividade térmica	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$T.G.$	Teor de Gordura	$\%$

Letras gregas

$\hat{\sigma}$	Média dos desvios padrão
α	Nível de significância

Lista de Siglas

min	minutos
CNP	Cortadoria Nacional de Pêlo
DCM	Diclorometano
HX	n-Hexano
Ac	Acabado
Bm	Bom
Bc	Bocados
S	Separação

D	Desengorduramento
S.A.	Sociedade Anónima
ANOVA	Análise de Variância
BmS	Bom da Separação
BmD	Bom do Desengorduramento
BcS	Bocados da Separação
BcD	Bocados do Desengorduramento
IC	Intervalo de Confiança
ESL	Extração Sólido-Líquido
pH	potencial de Hidrogénio
UE	Unidade de Extração
UC	Unidade de Controlo
B	Branco
P	Pardo
L	Lombo
NE	Não Escanhado
ES	Escanhado
IA	Índice de Alkali
HU	Humidade
HUR	Humidade Real
CF	Conforme
NC	Não Conforme
CFM	Conformidade
NP	Norma Portuguesa
NF	Norma Francesa
ISO	International Organization for Standardization
PER	Percloroetileno
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
C ₆ H ₁₄	n-Hexano
EPA	Environmental Protection Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
VSLs	Very Short Lived Substance
ODS	Ozone Depleting Substance
DHHS	Department of Health and Human Service
IARC	International Agency for Research on Cancer
ppm	Partes Por Milhão

SAS	Statistical Analysis System
H_0	Hipótese nula
H_1	Hipótese alternativa
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
CITEVE	Cento Tecnológico Indústrias Têxtil Vestuário Portugal
OA	Ordem de Acabamento
OF	Ordem de FabricoPrazo de Retorno do Investimento
PRI	Prazo de Retorno de Investimento

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A Cortadoria Nacional do Pêlo, S.A. é altamente qualificada na preparação de fibras têxteis, nomeadamente pelo de coelho, lebre e castor, para fabrico de têxteis feltrados e não feltrados. Um parâmetro de referência para o controlo do processo de fabrico e a avaliação da qualidade do produto final é o teor de matérias solúveis, extraíveis em solventes, também designado por de teor de gordura (T.G.). De modo a integrar a visão estratégica da empresa para a sustentabilidade e o compromisso de promoção da economia circular, a Cortadoria pretende adotar um método de análise automatizado, o Soxtec, mais eficiente, privilegiando o uso de um solvente com baixo impacto para a saúde humana e o ambiente.

Assim, o presente trabalho terá como objetivo o estudo comparativo do método de análise clássico normalizado, que estabelece o uso do Soxhlet e o solvente diclorometano, atualmente utilizado pela Cortadoria, com o método de análise automatizado e solventes alternativos, quando aplicados ao caso concreto da fibra natural processada, o pelo de origem natural.

1.2 Apresentação da Empresa

A Cortadoria Nacional de Pêlo, S.A., fundada em 1943 e localizada em São João da Madeira, tem vindo a crescer como uma empresa altamente qualificada na preparação de fibras têxteis, como anteriormente referido. As peles secas que utiliza como matérias-primas são adquiridas na Europa Central, América do Sul, América do Norte e Canadá e processadas com vista à obtenção de pelo da mais alta qualidade para as indústrias de chapelaria, feltro industrial, lanifícios e, mais recentemente, à obtenção de peles para a indústria de curtumes [1]

Grande parte do sucesso deve-se à forte aposta na qualidade do produto e um forte conhecimento das necessidades e exigências do mercado. A experiência e o conhecimento acumulado por parte da Cortadoria, aliado à competência técnica e aptidão para a inovação, permitiram atingir um processo produtivo melhorado e controlado, de modo a oferecer aos seus clientes produtos de alto valor acrescentado e com elevada fiabilidade.[1]

A aposta na inovação impulsionou a empresa para um patamar tecnológico superior e de elevada eficiência produtiva, que culminou num produto com qualidade de excelência, imagem de marca da Cortadoria no mercado global, onde é atualmente a maior empresa do setor a nível mundial, com uma quota do mercado global de 40%, tendo também atingido um elevado nível de condições de trabalho e de produtividade.[1]

1.3 Contributos do Trabalho

A validação do método de análise automatizado, com recurso ao equipamento Soxtec, para extração de matérias solúveis e o uso de solventes alternativos ao diclorometano permitirá aumentar a capacidade diária de análises do laboratório de forma eficiente e privilegiar o uso de um solvente com baixo impacto para a saúde humana e para o ambiente.

1.4 Organização da Tese

O presente trabalho está dividido em 6 capítulos: introdução, contexto e estado de arte, material e métodos, resultados e discussão, conclusões e avaliação do trabalho realizado.

- Capítulo 1: Nesta secção são apresentados os objetivos inerentes a este trabalho, enquadramento do mesmo na empresa e a apresentação da empresa.
- Capítulo 2: No contexto e estado de arte é descrito as funções e a constituição do pelo, o fluxo produtivo e o controlo de qualidade adotada pela Cortadoria. Neste capítulo também é descrito o princípio de extração de matérias solúveis de amostras sólidas e as características que o solvente utilizado deverá apresentar.
- Capítulo 3: O capítulo 3 é apresentada uma breve descrição dos métodos utilizados, o Soxhlet e o Soxtec, e o programa estatístico utilizado para tratamento de resultados. Neste capítulo, é também apresentado os solventes utilizados e é feita uma descrição desde a recolha da amostra até à determinação do teor de gordura, incluindo a fórmula matemática utilizada no cálculo do T.G..
- Capítulo 4: Neste capítulo é apresentado os resultados experimentais e discussão dos mesmos.
- Capítulo 5: Sumariza os principais resultados obtidos ao longo deste trabalho.
- Capítulo 6: Por fim, são novamente mencionados os objetivos deste trabalho e o seu grau de realização. Ainda neste capítulo, é feita uma apreciação pessoal do trabalho desenvolvido, as limitações sentidas ao longo do trabalho e o trabalho futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Pelo

Os pelos são fibras queratinosas presentes nos mamíferos e têm origem na epiderme, mais especificamente em folículos pilosos, que, contêm células capazes de se proliferarem. A formação do pelo dá-se, primeiramente com a formação da raiz, ainda dentro da pele e, posteriormente, da haste, sendo que ambas são compostas por células mortas; à medida que as células novas vão “empurrando” as mais antigas, a haste do pelo projeta-se acima da superfície da pele. A haste de um pelo tem como principais constituintes as queratinas e as proteínas associadas à queratina, sendo que as alfas-queratinas são as principais proteínas estruturais dos pelos dos mamíferos. [2]-[5]

O pelo serve como uma barreira protetora contra agressões do meio ambiente, e tem como principal função a termorregulação. Os pelos são usados como um meio de comunicação, proteção contra a radiação ultravioleta, camuflagem ou até mesmo como um meio de atração sexual. O gato, rato e cavalo, são exemplos de mamíferos em que o pelo funciona também como um órgão sensorial (os “bigodes”). A queratina confere algumas características ao pelo, das quais se destacam a resistência, elasticidade e impermeabilidade à água, e como tal, o pelo funciona ainda como uma barreira contra a água. [3], [4], [6]

Alguns mamíferos, como o coelho, apresentam no seu corpo dois tipos de pelagem diferentes: o pelo e o canhão. O pelo representa, aproximadamente, 96% da pelagem e é o principal responsável pelo isolamento térmico. O pelo apresenta um diâmetro e comprimento menor (13 a 16 μm e 24 a 26 mm, respetivamente) quando comparado com os 34 a 42 mm de comprimento e 104 a 130 μm de diâmetro do canhão.[5], [7]

Através dum corte transversal no pelo é possível identificar três camadas: a cutícula, o córtex e a medula (Figura 1).[8]

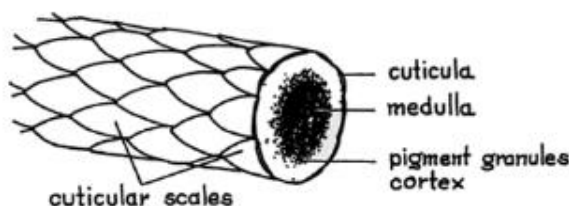


Figura 1- Representação esquemática de um corte transversal de um pelo.[8]

A cutícula, camada mais periférica do pelo, forma uma barreira protetora contra processos agressivos químicos e físicos, protegendo o córtex, e são responsáveis pelas propriedades superficiais do pelo, tais como brilho. Cada célula cuticular é também ela dividida em três camadas: a epicutícula, com carácter hidrofóbico, a exocutícula, subcamada mais queratinizada e com maior teor de cistina (15%) e que também ela possui carácter hidrofóbico, e a endocutícula, feita de material não queratinoso e rica em proteínas, enzimas, vitaminas, iões, ácidos nucleicos, açúcares, hidratos de carbono e ácidos gordos, os quais, na sua maioria, são solúveis em água, que proporcionam o carácter hidrofílico e a menor resistência da endocutícula a ataques químicos. [5], [9], [10]

O córtex é o principal constituinte do pelo, cerca de 88%, e é responsável por diversas propriedades da fibra, nomeadamente as propriedades mecânicas. As células do córtex são formadas por macrofibrilas alinhadas no sentido longitudinal do pelo, que, por sua vez, são compostas por microfibrilas (ou filamentos intermédios). As microfibrilas são constituídas por, aproximadamente, 7 protofibrilas que são estruturas formadas por cadeias de α -queratina em duplas hélices alinhadas paralelamente ao comprimento do fio. As cadeias polipeptídicas apresentam-se sob a forma de hélice, onde as ligações intramoleculares são feitas por pontes de hidrogénio (Figura 2.a)) e duas delas ligam-se por ligações covalentes que, por sua vez se ligarão a outras semelhantes até formar as protofibrilas (Figura 2.b)). As ligações intermoleculares ocorrem por ligações dissulfeto (S-S), constituinte presente em resíduos de cisteína, e são estas ligações que conferem à queratina a sua estabilidade mecânica e térmica e a sua insolubilidade em solventes polares. O córtex contém também cromatócitos, células responsáveis por armazenar e sintetizar pigmentos, que se diferenciam em melanócitos que, por sua vez, produzem os pigmentos dos pelos e da pele (pigmentos estes que conferem a cor da haste do pelo). À medida que o mamífero vai envelhecendo, estas células tronco morrem e, por conseguinte, eliminam uma fonte de pigmentos (daí a cor acinzentada ou prateada do pelo). [4], [11]-[14]

Por fim, a medula é a região germinativa onde começa o processo de queratinização que formará a haste dentro do folículo, apresentando-se, portanto, ao longo do eixo do pelo. Esta tem alto conteúdo em lípidos, quando comparado às outras camadas, e é rica em citrulina, apresentado, assim, ligações peptídeas ao invés de pontes de enxofre. Por causa destas ligações, esta camada é insolúvel em solventes para proteínas. [4], [11], [15], [16]

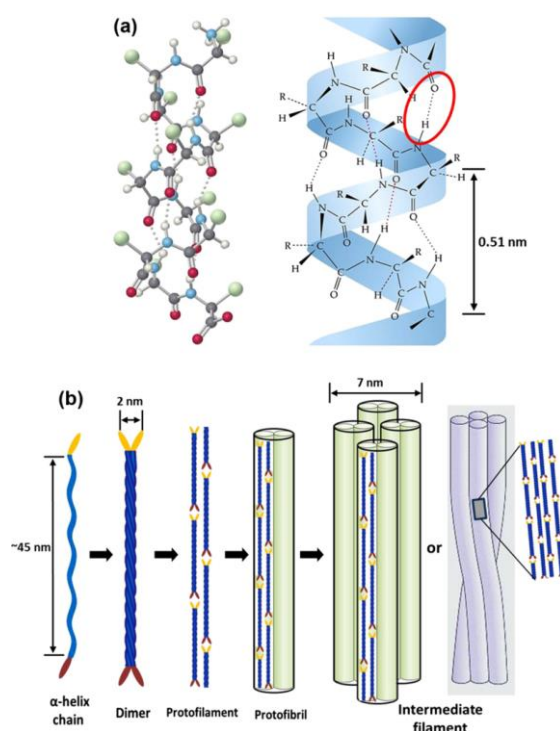


Figura 2 - Estrutura do filamento intermediário de α -queratina. a) Modelo da cadeia polipeptídica em α -hélice. b) Desenho esquemático da formação dos filamentos intermediários.[17]

2.2 Processamento do Pelo de Coelho na Cortadoria

O processamento do pelo de coelho na Cortadoria Nacional de Pelo, S.A., é feito por dois métodos: processamento por corte mecânico e o processamento por corte por divisão. Em ambos os métodos, o processamento inicia-se com a receção das peles secas que são encaminhadas para uma câmara de refrigeração e desumidificação. Estas chegam do fornecedor divididas em pardo e branco, e classificadas como A, B e C (atualmente, a Cortadoria só recebe peles do tipo Pardo A (PA), Branco A (BA) e Branco C (BC)). Esta classificação baseia-se na cor do pelo, na densidade do pelo e no comprimento do pelo, sendo que as peles classificadas como A são as melhores, isto é, apresentam uma maior densidade de pelo e um pelo mais longo.

Após a receção, estas são encaminhadas para fulões rotativos onde ocorre a pré-limpeza das peles. De seguida, se necessário as peles são aparadas, sendo removido as caudas, orelhas e patas e, depois são abertas permitindo o acesso ao pelo (visto que, geralmente, as peles chegam fechadas com o pelo voltado para o interior). A partir deste ponto as peles são separadas e seguem caminhos distintos: as peles C e as peles A de menor qualidade seguem o processamento por corte mecânico, enquanto que as peles A de melhor qualidade são processadas no corte por divisão.

No corte mecânico (ou convencional), as peles aparadas seguem para um outro tambor (ou fulão) rotativo onde a temperatura e a humidade são controladas, sendo as peles sujeitas a

uma nova limpeza e um amaciamento do carnaz. As peles são encaminhadas para a máquina de escanhoagem, isto é, para o corte da parte superior do canhão. Nesta fase, apenas as peles de qualidade A precisam de ser escanhoadas, uma vez que as peles de qualidade C apresentam inicialmente um pelo bastante curto. Em seguida, ocorre a secretagem, etapa que confere características feltrantes ao pelo e que consiste no tratamento químico realizado por pulverização das fibras com uma solução química, designada por “secreto” (composto por peróxido de hidrogénio e ácidos inorgânicos). O caudal utilizado depende do tipo de pelo (branco ou pardo), do objetivo final, da qualidade do pelo, densidade e comprimento, origem e outros fatores que a empresa monitoriza. As peles secretadas passam posteriormente por um processo de secagem dentro de uma estufa a uma temperatura de, aproximadamente, 80 °C e depois repousam à temperatura ambiente durante 48h, de modo a assegurar que o pelo adquira as propriedades feltrantes pretendidas e que a pele tem a consistência adequada ao corte mecânico.

O passo seguinte é o corte mecânico, onde o pelo é separado das peles. Neste processamento as peles são destruídas em pequenas tiras, designadas de vermicelle (subproduto da produção). Seguidamente, dá-se a separação em máquinas que abrem e separam o pelo de pequenos pedaços de pele e outras impurezas (por diferença de densidade). Os pedaços de pele com pelo que daqui resultam seguem para uma máquina de extração mecânica onde é triturada e de onde resulta o pelo de bocados. O pelo limpo resultante da separação e da extração mecânica são encaminhados separadamente para o laboratório onde é feita a análise ao teor de gordura, à humidade e ao índice de alcali. Com base neste último parâmetro verifica-se se o pelo em curso de fabrico está dentro dos limites de conformidade estipulados pela empresa.

Após serem conhecidos os resultados laboratoriais, o pelo mais limpo e o pelo dos bocados seguem separadamente para as máquinas de desengorduramento onde estas são programadas de acordo com os resultados obtidos e o teor de gordura objetivo. Após desengorduramento, o pelo segue novamente para laboratório onde é feita uma nova análise do teor de gordura para verificar se se encontra em conformidade com os valores fixados. De seguida, as várias qualidades de pelo são misturadas de acordo as regras estabelecidas de maneira a perfazerem categorias predefinidas. Deste processo resultam 3 categorias de pelo pardo (LII, LIII e LIV) e 2 categorias de pelo branco (BII e BIII). Estas categorias estão relacionadas com a qualidade do pelo envolvido e são escolhidas pelo cliente com base nas propriedades que pretende para o feltro.

Por último, o pelo passa por um processo de acabamento, em máquinas designadas por suflosas ou pré-suflosas (dependendo do acabamento desejado e qualidade pretendida), onde é feita nova abertura do pelo e onde se retira a parte inferior do canhão. Desta etapa resulta a rejeição

de fibras não adequadas ao processo de feltragem, essencialmente canhão, e o produto final que é, posteriormente, embalado para ser encaminhado para o cliente.

No processamento com corte por divisão as peles aparadas são encaminhadas para uma máquina onde ocorre o amaciamento e remoção dos vincos que possam existir no carnez das peles. De seguida, passam também por tambores rotativos onde é em tudo análogo ao corte convencional.

As peles são, de seguida, encaminhadas para o desgorduramento, que, como se verifica e contrariamente ao corte convencional, o pelo é ainda desgordurado nas peles. O desgorduramento no corte por divisão difere do outro método nas condições operativas, como a quantidade de percloroetileno utilizado na lavagem, o tempo de contacto entre o pelo e o percloroetileno na lavagem e a temperatura de secagem. Do desgorduramento, as peles seguem diretamente para secretagem e secagem em estufa, sendo estas etapas idênticas ao método anterior, excetuando a temperatura utilizada na estufa que é de, aproximadamente, 50 °C, temperatura inferior à temperatura de contração da pele, assegurando assim que a pele permanece flexível. Daqui seguem diretamente para um tambor rotativo onde se bate as peles.

As peles são depois preparadas para o corte por divisão: primeiramente, são impregnadas com uma solução aquosa de gorduras sintéticas, de seguida passam por uma máquina de amaciar, depois o pelo é escovado numa outra máquina e, por fim, o pelo sofre escanhoagem. Depois destas etapas, ocorre o corte por divisão do pelo, separando o pelo e a pele sem que ocorra destruição das peles. Nesta etapa resultam as peles que são aproveitadas para curtumes e o pelo que segue para separação.

Neste método, o pelo não é misturado com qualquer outra qualidade de pelo, pertencendo assim a uma categoria de produto final diferente e de melhor qualidade das outras categorias obtidas no processamento por corte convencional (LI para pelo pardo e BI para pelo branco). Por fim, ocorre o acabamento e embalagem que é em tudo igual ao corte convencional.

Em ambos os métodos aqui referidos é realizado um novo controlo de qualidade ao pelo acabado, antes deste ser embalado, com referência aos parâmetros teor de gordura, índice de alcali, humidade real, limpeza e cor do pelo.

De forma esquemática, pode-se visualizar na Figura 3 todo o fluxo produtivo adotado pela Cortadoria e os pontos de inspeção e ensaio.

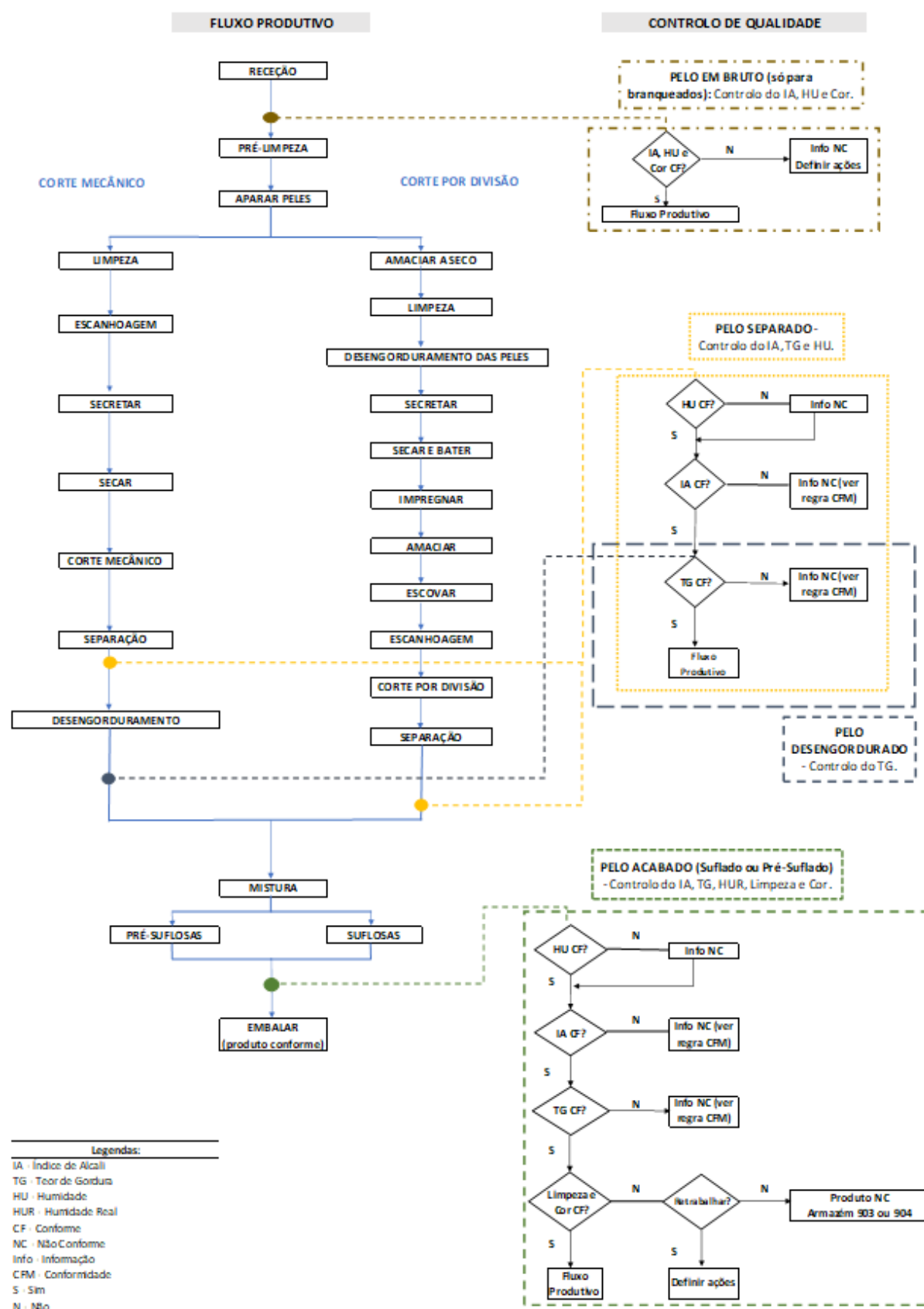


Figura 3 - Esquema representativo do fluxo produtivo, adotado pela Cortadoria, assim como o controlo de qualidade.

Nota: As regras de conformidade mencionadas no fluxograma por serem confidenciais não foram colocadas no presente trabalho.

2.3 Controlo de Qualidade do Pelo na Cortadoria

No laboratório de controlo de qualidade da Cortadoria analisam-se as amostras de pelo quanto ao teor de gordura, ao índice de alcali, à humidade, à limpeza e à cor. Este controlo é feito, como referido anteriormente, após a separação, desengorduramento (apenas no caso do processamento por corte mecânico) e após o acabamento (Figura 3). De acordo com a NP 4078 (1990), a recolha da amostra para laboratório tem de ser representativa do lote em questão e deverá vir em quantidade suficiente para ter os seguintes provetes: um provete com massa de 1,00 g, para determinação da massa seca (humidade), dois provetes, cada um com massa de 1,00 g, para determinação da solubilidade em meio alcalino, dois provetes com 2,00 g para determinação da acidez e um provete de 10,00 g, para determinação do teor de gordura.

2.3.1 Índice de Alcali

O índice de alcali (IA) do pelo dá uma indicação quanto à capacidade de feltragem, isto é, a capacidade do pelo de produzir feltro. “O feltro é produzido através da disposição aleatória de fibras animais numa superfície, criando um manto, e da sua feltragem por compressão e vibração, sob ação de água e calor.” [18] As características feltrantes, como referido anteriormente, são adquiridas durante a etapa de secretagem. Assim sendo, o controlo do índice de alcali é efetuado depois da separação, não sendo necessário fazer uma análise após o desengorduramento. Uma nova análise ao IA deve ser feita após o acabamento, garantindo que o pelo que será encaminhado para o cliente está em conformidade com os valores estabelecidos.

O procedimento adotado pela Cortadoria na determinação da solubilidade em meio alcalino segue a NP 4078 (1990) intitulada “Lã. Determinação da solubilidade em meio alcalino. Na determinação da acidez, o procedimento tem como base a NP 4101 (1991): “Lã. Determinação da acidez”.

2.3.2 Humidade

Segundo a NP 4078 (1990), a humidade é um parâmetro importante na determinação do IA, pelo que este parâmetro deverá ser determinado após a separação e a humidade real, após o acabamento.

Após a análise feita ao pelo da separação, o controlo da humidade é feito através de aspersores presentes na entrada da misturadora e através de humidificadores presentes no espaço onde se dá a pré-suflagem e a suflagem. A humidade real é posteriormente determinada antes de

seguir para o cliente e esta deverá estar entre 8% e 12%, inclusive, valores definidos para fibra têxtil.

2.3.3 Teor de gordura

O teor de gordura do pelo determina em rigor o teor de matérias solúveis extraíveis com solvente, diclorometano, nas condições definidas pelo método interno da Cortadoria, e que se baseia na norma NF ISO 3074 (1962). Na Cortadoria, o desengorduramento é a etapa mais importante para definir o teor de gordura do pelo. Uma vez que é utilizado o percloroetileno (PER), esta realiza-se em ciclo fechado e é dividido em várias etapas: pré-secagem, lavagem com PER, centrifugação, secagem, carvão ativado e destilação. Os programas estabelecidos nas máquinas variam no tempo de contacto do PER com o/as pelo/es durante a lavagem e na quantidade de PER utilizado. Uma maior quantidade de PER permite um maior poder de desengorduramento, que é necessário quando se pretende desengordurar não só o pelo mas também a pele.

O método de análise ao teor de gordura utilizado pela Cortadoria é referido no próximo capítulo “Materiais e Métodos”.

2.4 Extração com solventes: Extração Sólido - Líquido (ESL)

A extração com solventes é uma técnica muito utilizada tanto em aplicações industriais como no laboratório. Este é um processo utilizado no isolamento de compostos desejados e “que se baseia na dissolução num determinado solvente, da substância a purificar ou, pelo contrário, na dissolução de impurezas que a possam acompanhar”. [19]

Este tipo de extração inclui uma variedade de técnicas dependendo do estado físico da amostra e do número de etapas de extração efetuadas (Figura 4)[19].

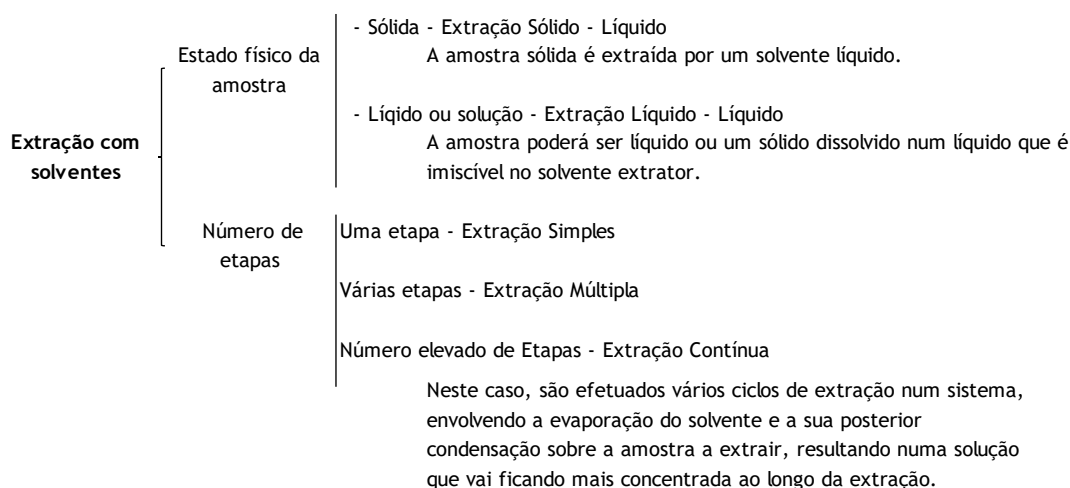


Figura 4 - Tipos de extração com solventes.[19]

Como é ilustrado na Figura 4, a ESL é uma técnica de extração na qual o solvente é utilizado para extrair componentes de interesse de uma amostra sólida. A substância a extrair sofre, continuamente, a ação de um solvente inerte, obtendo-se uma solução (extrato). De acordo com Moldoveanu e David (2015), a ESL é, na prática, a extração de compostos de qualquer amostra em que não ocorra a dissolução da amostra inteira, isto inclui, além de compostos adsorvidos, a extração de compostos “aprisionados ou encapsulados” nos materiais sólidos. (como é o caso dos tecidos vegetais ou animais feitos de células que não permitem a libertação imediata de compostos específicos).[19], [20]

O extrator Soxhlet é um exemplo típico de extração sólido - líquido contínua e o seu princípio de operação é baseado na transferência do composto desejado da matriz da amostra (sólida) para um solvente orgânico apropriado, assegurando um contacto contínuo entre o solvente e a amostra durante o processo de extração com auxílio de calor. [20]-[22]

2.4.1 Taxa de Extração na ESL

Assumindo que um solvente apropriado está a ser utilizado, de tal modo que a solubilidade do composto de interesse não afeta e que a constante de equilíbrio, K_j , não é muito pequena, a taxa de extração para um dado soluto é controlada por difusão e pode ser, segundo Moldoveanu e David (2015), baseada na Lei de Fick [20]:

$$\frac{dc_e}{dt} = \frac{A \cdot D \cdot V_e}{d} \cdot (c_s - c_e) \quad (1)$$

Em que c_e é a concentração de soluto no solvente, A é a área de superfície da amostra sólida, D é o coeficiente de difusão do soluto na amostra húmida com solvente, V_e é o volume do solvente de extração, c_s é a concentração de soluto na amostra e d é a espessura da camada de difusão (a espessura mínima onde a concentração de soluto é c_s).[20]

A equação anterior pode ser integrada, tendo como condições fronteira $t_i=0$, $c_{ei}=0$ e $t_f=0$, $c_{ef}=c_e$, de onde se obtém a seguinte equação[20]:

$$c_e = c_s \cdot [1 - \exp(-k_{ESL} \cdot t)] \quad (2)$$

em que $k_{ESL} = \frac{A \cdot D \cdot V_e}{d}$.

Por análise das duas equações é possível afirmar que vários aspetos/parâmetros influenciam a extração sólido-líquido [20]-[23]:

Agitação: A agitação do solvente aumenta a difusão e, portanto, aumenta a transferência de matérias da superfície para as partículas.

Tamanho da partícula: A taxa de extração é tanto maior quanto maior for a área A disponível para o solvente passar no sólido (equação (1)), ou seja, uma amostra com partículas de tamanho

reduzido são mais facilmente extraídas do que uma com partículas maiores. Pequenas partículas permitem uma maior área interfacial entre o sólido e o líquido.

De acordo com A.P. Daso e O.J. Okonkwo (2015), o tamanho da partícula influencia também o tempo de extração. Em estudos realizados, demonstrou-se que a extração de gordura de sementes oleaginosas durante 2 h levou a uma extração com um rendimento de 99% quando o tamanho da partícula foi de 0,4 mm. Para obter o mesmo rendimento para uma partícula de 2,0 mm foi necessário 12 h.

Espessura da amostra: Quando o solvente precisa de penetrar fundo na amostra sólida para atingir a concentração c_s , a eficiência da extração diminui.

Em amostras de grande espessura, a superfície do sólido fica completa e rapidamente esgotada de soluto a ser extraído e, como tal, a profundidade necessária para o solvente penetrar, a fim de alcançar a concentração c_s , é maior. Assim sendo, amostras pequenas com baixa espessura são preferíveis a este tipo de extração.

Tempo de extração: Na prática, não são usadas as duas equações, uma vez que os parâmetros que determinam a constante k_{ESL} são raramente conhecidas e a amostra é muitas vezes heterogênea. Como tal, o tempo de extração é experimentalmente definido de modo a obter uma extração “próxima de completa”.

Volume do solvente: Pela equação (1), podemos também verificar que a taxa de extração é mais eficiente quando a quantidade de solvente utilizado é maior. O volume de solvente utilizado deverá ser maior que a quantidade de amostra, no mínimo quatro vezes mais, segundo Moldoveanu e David (2015). Um volume insuficiente de solvente pode levar, por exemplo, a uma extração incompleta e dificuldade em recuperar solvente após a extração, principalmente quando a amostra adsorve o solvente.

Da equação (1) retira-se, também, que uma diferença considerável entre a concentração de soluto na solução de extração e na amostra sólida leva a uma extração eficiente, do mesmo modo quanto maior o coeficiente de difusão maior a taxa de extração.[20] Segundo G. Baskar *et al.* (2019), um aumento da temperatura leva a um aumento da solubilidade do material.[23]

Outro aspeto muito importante na ESL e que será abordado no tópico seguinte é o tipo de solvente utilizado.[20]-[23]

2.4.2 Solvente Utilizado no ESL

A escolha de solvente é um parâmetro importante que pode influenciar significativamente a extração do composto desejado. Segundo Moldoveanu e David (2015) e Daso e Okonkwo (2015),

a seleção do solvente utilizado no ESL depende das características do analito e da seletividade requerida para a preparação da amostra.[20], [21]

Quando os analitos apresentam caráter hidrofílico, geralmente utiliza-se água ou solução tampão para extrair os mesmos. Para analitos básicos, usa-se uma solução tampão com $\text{pH} < 7$ para aumentar o rendimento de extração e, por sua vez, para analitos de caráter ácido usa-se uma solução tampão com $\text{pH} > 7$. Deste modo, as moléculas do analito dissociam-se e a sua solubilidade no solvente aquoso aumenta.[20]

Relativamente à polaridade dos solventes, esta deve ser similar à do analito: solventes apolares, como o n-hexano, o diclorometano, entre outros solventes clorados e solventes alifáticos ou aromáticos, normalmente são empregados na extração de compostos hidrofóbicos. Do mesmo modo, os solventes polares (metanol, acetonitrilo, acetona, etanol e isopropanol) são usados na extração de analitos polares. Por vezes a extração com solventes orgânicos pode ser impedida pela presença de água na amostra, por esta razão, a amostra é seca antes da extração (sem que ocorra perda do composto desejado) ou adiciona-se à amostra um dessecante que adsorve a água presente na mesma. É importante, pois, que o composto a extrair seja facilmente solúvel no solvente.[21]

O solvente deverá apresentar mais algumas características, nomeadamente[20], [22], [23]:

- Baixa viscosidade, de modo a circular livremente durante a extração;
- Baixo ponto de ebulição, de modo a evitar uma temperatura de aquecimento excessiva e para ser facilmente removível após a extração;
- Pouco tóxico e com baixo preço comercial;
- Pouco inflamável. Por exemplo, o éter etílico é frequentemente utilizado em extrações no Soxhlet, no entanto apresenta a desvantagem de ser muito inflamável. Assim sendo, após extração é necessária uma filtração.

É importante também verificar se o analito apresenta estabilidade térmica à temperatura de ebulição do solvente, de forma a evitar a decomposição do mesmo no fundo do balão.[20]

2.5 Soxhlet *versus* Soxtec

De acordo com vários autores, M.D. Luque de Castro e L.E. García-Ayuso (1998), L.M. Giner *et al.* (1996) e M.D. Luque de Casto e F. Priego Capote (2009), o extrator Soxhlet tem sido o método padrão há mais de um século por apresentar diversas vantagens: baixo custo de equipamento básico e, conseqüentemente, um aumento da produtividade através de várias extrações em paralelo simultaneamente; a amostra é colocada várias vezes em contacto com

o solvente, o que facilita o deslocamento do equilíbrio; é mantido uma temperatura de extração relativamente alta por efeito do calor aplicado ao balão de destilação e não é necessário filtração do extrato. Este extrator foi desenvolvido em 1879 por Franz von Soxhlet e foi originalmente implementado para determinar a quantidade de gordura presente no leite. [24]-[27] Contudo, este sistema apresenta algumas limitações: além dos tempos de extração muito longos, são também utilizadas grandes quantidades de amostra e de solvente, necessita de um passo adicional após a extração para evaporar o solvente, não havendo, portanto, reaproveitamento do mesmo, e, por fim, este sistema não fornece agitação, que ajudaria a acelerar o processo. [24]-[26]

A busca de novas técnicas que encurtam e/ou permitem a automação do pré-tratamento da amostra têm sido o objetivo dos químicos analíticos nas últimas décadas.[24], [26] Próximo de 1970, Edward Randall desenvolveu a chamada modificação Randall no extrator Soxhlet, que viria a ser comercializado em 1975 como RaFaTec, e mais tarde como o método Soxtec, como hoje é atualmente conhecido. Um estudo realizado por S. Anderson (2004), permitiu verificar uma redução de 4 h de extração no Soxhlet para 55 min de extração no Soxtec de gordura bruta na carne, assim como uma redução do tempo de evaporação necessário após a extração de 2 h para 30 min, respectivamente. Também L.M. Giner *et al.* (1996) demonstraram que o tempo necessário para a extração no Soxtec de carvão ou de produtos de carvão pode ser inferior até 90% do tempo necessário no Soxhlet e que o Soxtec apresenta resultados melhores ou próximos em termos de rendimento de extração e repetibilidade quando comparado com o Soxhlet. Assim sendo, ao longo dos tempos, foi-se verificando que este método apresenta diversas vantagens comparativamente com o Soxhlet: além de prosseguir de forma automática, reduz em mais de 50% o tempo necessário de extração utilizado no método convencional e recupera até 80% da quantidade de solvente utilizado. [25], [26], [28]-[30]

3 Materiais e Métodos

3.1 Recolha das amostras

Cada amostra recolhida para laboratório é composta por várias tomas de pelo e a colheita de cada toma é definido com base na norma normalizada para fibras têxteis em rama.

3.2 Preparação do provete

Após recolha das amostras de cada lote, estes são encaminhados para o laboratório devidamente identificados onde são primeiramente abertos em balões com ar comprimido - Figura 5 - de forma a homogeneizar toda a amostra. Da amostra homogeneizada, e com o auxílio de uma balança digital, pesa-se um provete de 10,00 g que será colocada num cartucho de celulose (Figura 6.a)) para análise no Soxhlet e um outro provete da amostra, de massa que será posteriormente definida, que será colocada também num cartucho de celulose para análise no Soxtec (Figura 6.b)).



Figura 5 - Balão utilizado para abrir o pelo com ar comprimido.



Figura 6 - Cartucho de celulose utilizado no: a) Soxhlet e b) Soxtec.

3.3 Solvente Utilizado

3.3.1 Diclorometano (DCM)

O diclorometano (CH_2Cl_2), solvente atualmente utilizado pela CNP, também designado de cloreto de metileno, é um composto de hidrocarboneto alifático halogenado com estrutura molecular representada na Figura 7. É um líquido incolor com um odor penetrante, apresenta

baixa solubilidade em água e é solúvel na maior parte dos solventes orgânicos (etanol, éter, fenóis, aldeídos e cetonas) (mais algumas características físicas do DCM estão apresentadas na Tabela 1).

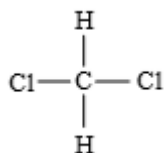


Figura 7 - Estrutura molecular do DCM.[31]

Este composto é muito utilizado como solvente não combustível e na extração de óleos, gorduras, ceras, entre outros. É utilizado também como solvente na produção de filmes à base de celulose, à base de acetatos ou à base de acetobutirato de celulose e é empregado nas indústrias de couro, metal, borracha, adesivos e plásticos.[32] Devido à variada gama de aplicações deste composto, é importante saber os efeitos que o uso do mesmo acarreta no ser humano e a nível ambiental.[33], [34]

Através de estudos de diferentes populações, WHO (2000), P.M. Schlosser *et al.* (2015) e F. Kamerer (2017) verificaram que a exposição ao DCM provoca vários efeitos quando expostos num determinado período (diminuição das funções visuais, auditivos e psicomotores) e quando sujeitos a uma exposição crónica (dores de cabeça, tonturas, náuseas e perda de memória). Estes estudos relacionam também a exposição ocupacional ao diclorometano e o aumento do risco de vários cancros específicos, nomeadamente cancro no cérebro, no fígado e no trato biliar, linfoma não-Hodgkin e mieloma múltiplo. Outros estudos realizados em ratos, mostram evidências de massas cancerígenas no fígado e pulmões e no aumento de tumores benignos nas glândulas mamárias quando expostos a este composto. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency - EPA) e a Proposta 65 da Califórnia¹, o diclorometano é, atualmente, classificado como “possível de ser cancerígeno para os humanos”. [33]-[35] A concentração presente no solo e na água é pequena quando comparada com a concentração presente no ar (representa 86%-95% das emissões), muito por causa da sua volatilidade.[33], [34] O tempo de vida útil na atmosfera do DCM, adotado nas avaliações do ozono na Organização Meteorológica Mundial e nas avaliações do Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas (IPCC) é de, aproximadamente, 5 meses, sendo, portanto, referido como uma substância de vida muito curta (VSLS - Very Short Lived Substance). No fim da sua

¹ “A Proposta 65 é uma “lei sobre o direito de saber”. Salvo quando permitido, as empresas não podem expor pessoas a um produto químico listado sem primeiro oferecer um “aviso claro e razoável” (aviso da Prop. 65), nem lançar um produto químico listado em fontes de água potável.”[48]

vida útil, o DCM é oxidado por radicais hidroxilo livres resultando água, cloreto de hidrogênio e dióxido de carbono. Segundo McCulloch (2017), as concentrações de DCM diminuem com a altitude (é reduzido cerca de 56% da concentração na região tropical da tropopausa) e como tal a contribuição do DCM, resultante tanto de emissões antropogênicas como naturais, contribuem menos de 1% na destruição da camada de ozono, não sendo, portanto, classificado como *Ozone Depleting Substance (ODS)* sob o Protocolo de Montreal.[36], [37]

Contudo, alguns estudos feitos a longo prazo do DCM, e que demonstram algumas preocupações a nível ambiental, revelaram que a sua quantidade na troposfera aumentou nos últimos anos, tendo as concentrações superficiais, por exemplo, entre 2000 e 2012, aumentado a uma taxa média global de quase 8% por ano, com o maior crescimento observado no Hemisfério Norte.[36], [37]

3.3.2 n-Hexano (HX)

O n-hexano é um hidrocarboneto alifático com fórmula química C_6H_{14} e estrutura molecular representada pela Figura 8.

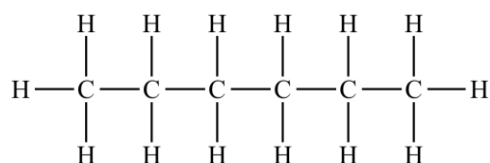


Figura 8 - Estrutura molecular do n-hexano.[38]

O n-hexano puro apresenta-se sob a forma de um líquido incolor com odor ligeiramente desagradável, é altamente inflamável e os seus vapores podem ser explosivos. Este composto caracteriza-se por ser pouco solúvel na água, no entanto solúvel em solventes orgânicos. Assim como no diclorometano, são apresentadas algumas características na Tabela 1. [39]-[41]

Este composto é largamente utilizado em laboratório como um solvente apolar barato, relativamente seguro, em grande parte não reativo, e de fácil evaporação. Certos tipos de colas especiais usadas nas indústrias de coberturas, calçados e couro e diversos produtos como a gasolina, cola de secagem rápida e cimento de borracha, contêm na sua composição n-hexano.[40]

Devido à sua volatilidade e pouca solubilidade na água, este composto quando libertado para o meio ambiente, durante a sua fabricação e/ou uso, evapora facilmente no ar, onde reage com o oxigénio e é quebrado em poucos dias. Quando presente na água ou no solo, grande parte é evaporado, no entanto poderá haver uma pequena quantidade que se dissolva na água ou penetre no solo, contudo é decomposto por bactérias.[40]

Quando a população é exposta a este composto, geralmente por inalação, este entra na corrente sanguínea e é transportada para todos os órgãos do corpo, onde as moléculas serão quebradas por enzimas do fígado. No entanto uma exposição crônica deste composto poderá provocar alguns danos no sistema nervoso, não diretamente pelo n-hexano mas por um composto que o decompõe: dormência em algumas partes do corpo, fraqueza muscular e paralisia em alguns membros. Estudos em animais, permitiram verificar que a exposição a níveis muito elevados de n-hexano (1000 - 10000 ppm) provoca danos em células responsáveis pela formação de espermatozoides em ratos machos e alguns danos nos pulmões em coelhos e ratos, no entanto é muito raro as pessoas serem expostas a níveis tão elevadas. Não há evidências que a exposição a este composto aumente o risco de cancro nos humanos, pelo que o n-hexano não é considerado um composto cancerígeno pelo Departamento de Saúde e Serviços Humanos (DHHS), pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro (IARC) ou pela Agência de Proteção Ambiental (EPA).[40]

Tabela 1 - Propriedades físicas dos dois solventes utilizados: DCM e HX [22], [31], [33], [38], [42], [43].

Propriedades	Diclorometano	n-Hexano
Massa Molecular / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	84,93	86,18
Massa volúmica / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,33	0,66
Ponto de ebulição / $^{\circ}\text{C}$	40	69
Solubilidade em água / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	20	$9,5\times 10^{-3}$
Viscosidade Dinâmica a 25 $^{\circ}\text{C}$ / $\text{mPa}\cdot\text{s}$	0,410	0,294
Temperatura Crítica / $^{\circ}\text{C}$	236,9	234,6
Pressão Crítica / bar	63,55	30,40

Nos Anexos A e B encontram-se as fichas técnicas e as fichas de segurança, respetivamente, de ambos os solventes utilizados.

3.4 Extração de gordura do pelo

Os provetes depois de inseridos nos cartuchos seguem para o Soxhlet e o Soxtec, respetivamente, dando início à extração propriamente dita.

3.4.1 Soxhlet

Coloca-se o cartucho (5) no interior da câmara do extrator Soxhlet (4) e este é posicionado num balão de vidro (2) contendo 300 mL de solvente (1) que, posteriormente, é equipado com um condensador (9), como demonstra a Figura 9. O solvente é aquecido por uma manta de aquecimento a uma temperatura, que não é medida, de onde irá evaporar e percorrer o braço de destilação (3). O condensador contém água à temperatura ambiente proveniente do poço que entra (8) e sai assegurando que o solvente evaporado “arrefeça” e condense. A câmara do Soxhlet é lentamente preenchida pelo solvente condensado e é neste local que se promove o contacto entre o solvente e o provete. Quando o líquido atinge o nível do sifão (6), a câmara é automaticamente esvaziada a partir do sifão (7), onde o solvente fluirá de volta para o balão. De acordo com o Manual de Laboratório da CNP e a NF ISO 3074 (1962), este ciclo repete-se seis vezes por hora, sendo que o método interno da Cortadoria define que a extração de matérias solúveis na fibra natural tem uma duração total de 3 h.

Durante cada ciclo, uma porção do composto não volátil dissolve-se no solvente e no final da extração o composto desejado encontra-se no balão juntamente com o solvente. Ao fim da extração e depois de desligado a manta de aquecimento, retira-se o condensador e com o auxílio de uma tenaz de laboratório retira-se o cartucho com o provete e coloca-se na hotte, de onde o solvente adsorvido pelo pelo evapora. Uma pequena quantidade de solvente que fica na câmara do extrator é colocado no balão onde se encontra a matéria solúvel e o restante solvente. Posteriormente, coloca-se o balão na estufa onde permanece 6h, de acordo com a NF ISO 3074, de modo a evaporar todo o solvente presente no balão.



Figura 9 - Extração da gordura de uma amostra de pelo utilizando o extrator Soxhlet.

3.4.2 Soxtec™ 8000

O sistema Soxtec™ 8000 consiste em duas unidades: a Unidade de Extração Soxtec™ 8000 (UE) (Figura 10.A) e a Unidade de Controlo Soxtec™ 8000 (UC) (Figura 10.B e 10.D). A UE é um instrumento automatizado donde se analisa a matéria extraível com solvente. A unidade controla a temperatura das placas quentes, abre e fecha a alimentação da água de refrigeração e possui funções de temporização para as várias etapas da extração. Por sua vez, a UC controla e verifica as funções da unidade de extração, é neste aparelho de controlo que se define as condições de extração, nomeadamente a temperatura de ebulição, o tempo de ebulição e o tempo de lavagem e o tempo de recuperação de solvente (Figura 10.D).[30]



Figura 10 -A - Duas Unidades de Extração (UE); B - Unidade de Controlo (UC); C - Chiller Julabo F1000; D - Ecrã da UC com os parâmetros definidos e posições ativas.

De forma a aumentar a capacidade diária de análise, ligou-se duas unidades de extração a uma única unidade de controlo, tendo, portanto, um sistema com 12 posições. Um chiller foi acoplado ao sistema de modo a arrefecer a água que é utilizada pelo sistema para condensar o solvente, havendo, assim, um reaproveitamento da água usada nos vários ensaios (Figura 10.C). Uma vez que não foi possível colocar as unidades de extração dentro de uma hotte, a exaustão foi realizada por ligação direta destas à parte superior da hotte através de um tubo (Figura 11).



Figura 11 - Sistema de exaustão do Soxtec.

Os cartuchos com os provetes são posicionados dentro do aparelho, seguido dos copos de alumínio e, com o auxílio de um dispensador, coloca-se uma quantidade de solvente, que será definida no trabalho, em cada posição fazendo rodar o indicador de posição (Figura 12).



Figura 12 - Indicador de posição do Soxtec.

Depois de definidas as condições, inicia-se a extração (Fig. 13)[30]:

- Na primeira etapa, designada de ebulição ou fervura, os cartuchos contendo os provetes são submersos em solvente a ferver. O vapor de solvente ao entrar em contacto com o condensador onde condensa e retorna ao solvente em ebulição “arrastando” consigo as matérias extraíveis;
- Na etapa seguinte, na lavagem ou enxaguadela, os cartuchos ficam suspensos sobre o solvente em ebulição. O solvente evapora e quando entra novamente em contacto com o condensador condensa. O solvente condensado é conduzido através do casquilho com o provete e a matéria extraível é lavada do provete e retida no copo de extração;
- Quando termina a extração, o solvente continua em ebulição evaporando e, através de uma válvula interna, o solvente condensado é redirecionado do condensador para o frasco de recuperação do solvente, deixando apenas a matéria extraível no copo. Durante os últimos minutos da análise os cartuchos com o provete são sujeitos a um fluxo de ar de forma a aumentar a eficácia do equipamento na recuperação de solvente;
- Por fim, quando termina a análise, os copos são automaticamente elevados da placa quente de modo a evitar a oxidação.

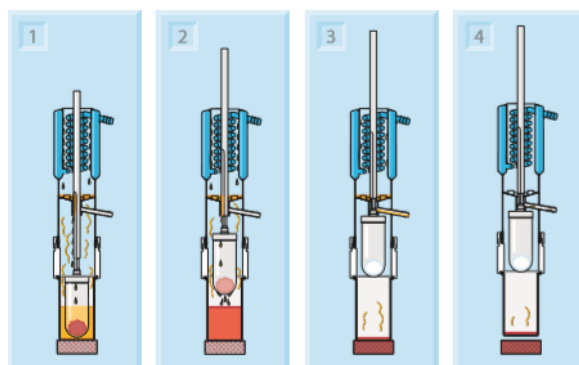


Figura 13 - Etapas que caracterizam a análise do teor de gordura no SoxtecTM 8000: 1 - Ebulição; 2 - Lavagem; 3 - Recuperação do Solvente; 4 - Desligamento automático e elevação do copo. [30]

3.5 Determinação do teor de gordura

Após a extração, o balão é colocado na estufa onde permanece 6 h, de acordo com a NF ISO 3074, de modo a evaporar todo o solvente presente no balão.

No caso do copo contendo a matéria extraível pelo método Soxtec, o tempo de secagem será determinado durante este trabalho.

Após o tempo de secagem necessário para cada método, faz-se o cálculo do teor de gordura presente na amostra. O teor de gordura (T.G.) obtido por extração com solventes é um método gravimétrico, na qual o resultado é calculado pela massa do provete e a massa do balão/copo antes e após extração - equação (3): [29]

$$T.G. (\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_p} \times 100 \quad (3)$$

Em que: M_1 - Massa do balão/copo de extração; M_2 - Massa do balão/copo de extração e do extrato; M_p - Massa do provete.

3.6 Métodos Estatísticos

Os resultados obtidos nas diferentes condições de extração foram analisados com o auxílio do programa estatístico JMP. O JMP é uma aplicação informática desenvolvida pela SAS (Statistical Analysis System) que permite analisar graficamente os resultados de diferentes análises estatísticas.

Foram realizadas análises ANOVA de forma a avaliar o nível de significância dos efeitos dos diferentes parâmetros (valor de prova e nível de significância (0,05*, 0,01** e 0,001***). O valor de prova, “ou nível de significância associado ao valor observado da estatística-teste, é a probabilidade, de obter este valor ou outro mais desfavorável para a hipótese nula, admitindo que esta é verdadeira”. [44] Para um *valor de p* inferior ou igual ao nível de significância (α), a hipótese nula (H_0) é rejeitada; se se verificar o oposto, a hipótese nula é aceite. Para este caso em concreto, a hipótese nula toma que o fator em estudo não interfere significativamente no T.G. obtido, e por sua vez a hipótese alternativa (H_1) refuta a hipótese nula. O nível de significância (α) refere-se a uma probabilidade pré-definida, neste caso $\alpha=0,05$, enquanto que o *valor p* é uma probabilidade calculada após um dado estudo. Do programa JMP, é possível também fazer uma análise dos efeitos dos fatores através dos perfis de previsão que, a partir da metodologia de superfície de resposta (MSR) donde se explora as relações entre várias variáveis independentes e uma ou mais variáveis dependentes/de resposta, obter os valores otimizados que produzem o valor alvo. [45]

A análise realizada considera 3 fatores: tipo de pelo, solvente utilizado e condições de extração - Tabela 2.

Tabela 2 - Fatores, e respectivos níveis, que se fizeram variar de forma a verificar o efeito no erro absoluto.

Fatores	Níveis	Siglas
Tipo de pelo	Acabado	Ac
	Bom da Separação	Bms
	Bocados da Separação	BcS
	Bom do Desengorduramento	BmD
	Bocados do Desengorduramento	BcD
Solvente	Diclorometano	DCM
	n-Hexano	HX
Condições de Extração	Temperatura do sistema de refrigeração / °C	T ₁
	Temperatura de ebulição / °C	T ₂
	Tempo de ebulição / min	t ₁
	Tempo de lavagem / min	t ₂

O objetivo da análise estatística foi definido, inicialmente, de forma a obter as condições de extração (T₁, T₂, t₁ e t₂) que permitem obter um valor de T.G. no Soxtec próximo do obtido no Soxhlet, para cada um dos solventes utilizados (DCM e HX).

4 Resultados e Discussão

4.1 Determinação da Massa do Provete e do Volume de Solvente

Inicialmente, foram realizados vários ensaios com DCM tendo-se utilizado 4 lotes de pelo de diferentes etapas do fluxo produtivo: pelo Ac, BmS, BcS e BmD ou BcD. De cada lote pesou-se 3 provetes de diferente massa, mais especificamente 2,00 g, 5,00 g e 7,50 g, para o Soxtec e um provete de 10,00 g para o Soxhlet e em cada método utilizou-se 60 mL e 300 mL de solvente, respetivamente. É de referir que para estes ensaios iniciais foram utilizadas as seguintes condições de extração: $T_1=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (valor tabelado no manual do equipamento para o DCM), $t_1=20\text{ min}$ e $t_2=60\text{ min}$.

A escolha da massa do provete e o volume utilizado teve como base alguns ensaios realizados no CITEVE nos quais foi utilizada uma massa de 8,00 g e 60 mL de solvente. Devido à dificuldade que se sentiu ao utilizar um provete de 8,00 g, optou-se por fixar a massa máxima por provete em 7,50 g. Além do provete de 7,50 g, pesou-se outro de 2,00 g, de modo a manter a proporcionalidade entre o Soxhlet (massa de 10,00 g e volume de 300 mL) e o Soxtec, e outro de 5,00 g, uma massa compreendida entre as outras duas.

Após um primeiro ensaio verificou-se que o cartucho com o provete retém bastante solvente, sendo que os cartuchos com provetes de maior massa foram os que retiveram maior quantidade. De modo a averiguar a quantidade, aproximada, de solvente retido no cartucho com o provete, pesaram-se os cartuchos após a extração e, retirando a massa do cartucho (3,80 g) e a massa do provete (2,00 g, 5,00 g ou 7,50 g), obteve-se a massa de solvente retido. Através da densidade do DCM, calculou-se o volume retido em cada um dos cartuchos e, finalmente, somaram-se os volumes calculados de forma a determinar a quantidade de volume retido nos cartuchos por ensaio (Apêndice A).

Pela Figura 14, denotou-se que a extração de gordura conseguida pelo Soxtec não foi igual à obtida no Soxhlet, principalmente nos lotes de pelo *do desengorduramento* (D) e *bom da separação* (BmS).

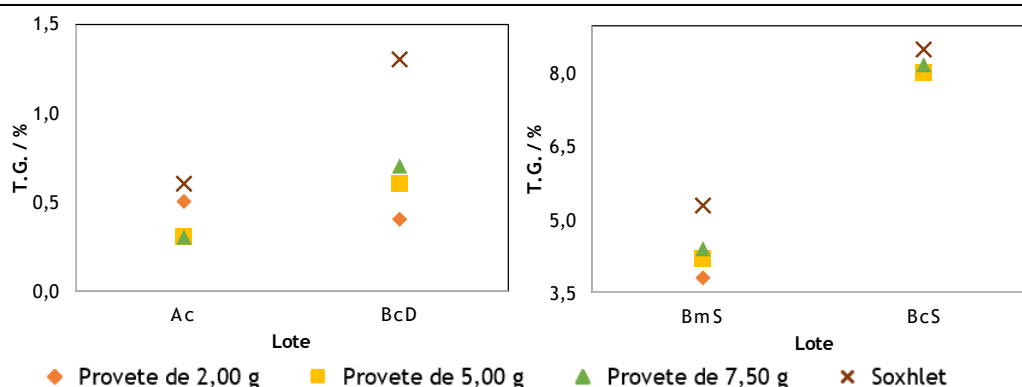


Figura 14 - Teor de gordura (T.G.) obtido no Soxtec com provetes de 2,00 g, 5,00 g e 7,50 g e com quantidade de solvente de 60 mL e respetivo resultado de T.G no Soxhlet.

O facto do pelo reter uma quantidade considerável de solvente pode ter levado a que não ocorresse uma completa extração da gordura no pelo e, como tal, o teor de gordura obtido no Soxtec foi sempre inferior ao obtido no Soxhlet.

Nos ensaios seguintes fez-se aumentar as quantidades de solvente utilizadas em 5%, 25% e 35% para os provetes de 2,00 g, 5,00 g e 7,50 g, respetivamente, tendo obtido os resultados representados na Figura 15.

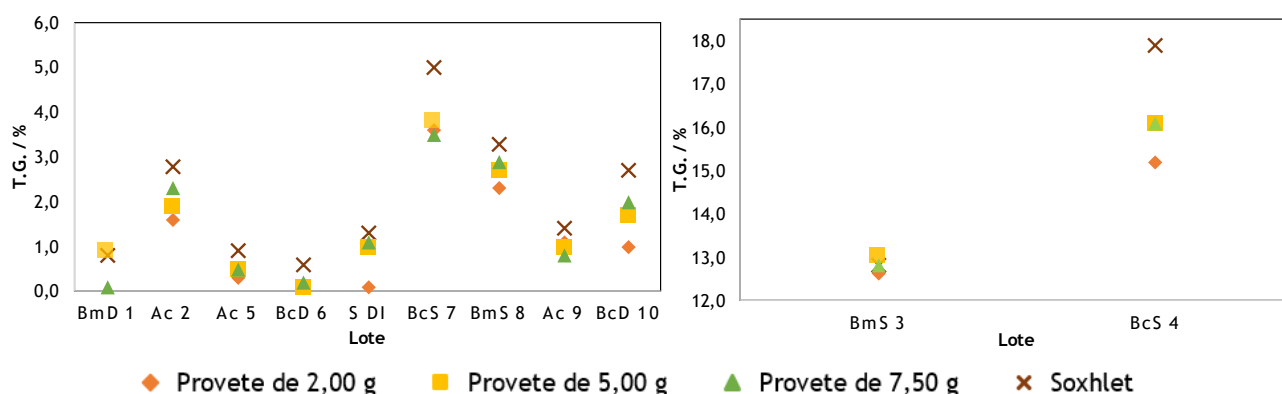


Figura 15 - T.G. obtido no Soxtec com provetes de 2,00 g, 5,00 g e 7,50 g e com quantidade diferentes de solvente e respetivo resultado de T.G no Soxhlet.

No final de cada ensaio, foi-se verificando a quantidade de solvente recuperado, retido no cartucho com provete e o solvente perdido e notou-se que a quantidade de solvente perdido estava a ser elevada e, como tal, a percentagem de solvente recuperado não correspondia à que o fornecedor garantia - 80% (Apêndice A). Aumentou-se o tempo de recuperação de solvente, isto é, o tempo em que o solvente condensado é redirecionado do condensador para o frasco de recuperação do solvente, no entanto a quantidade de solvente que se obtinha no frasco de recuperação continuou a ser baixa. Outra razão apontada foi a possibilidade do sistema de exaustão ser exagerado e, como tal, durante o tempo em que o solvente se encontra no estado gasoso, este ser “aspirado” pelo sistema e poderia também ser uma das causas para

o teor de gordura obtido no Soxtec ser, em muitos lotes, inferior ao teor de gordura obtido no Soxhlet.

Assim, fez-se uma primeira modificação no sistema de onde se obteve valores de T.G. mais próximos do Soxhlet (Figura 16.a)) e em alguns casos a extração foi superior; no entanto a recuperação de solvente continuou a ser inferior à expectável.

Após a separação e depois de determinado o T.G. obtidos em laboratório, este é desengordurado com um programa próprio para que seja extraída uma determinada quantidade de gordura que leve a que os valores de T.G., quando novamente analisados, se encontrem dentro dos limites de conformidade adotados pela empresa. Por esta razão acredita-se que para o provete de 2,00 g de Ac 11 e BmD 12 possa ter ocorrido um erro de pesagem ou o cartucho estar com pelo no exterior e durante a extração este possa ter caído no copo, visto que o T.G. obtido é muito superior para o expectável nestes tipos de pelo.

Ao longo dos vários ensaios, uma quantidade considerável de solvente continuou a ser perdida, facto que justificou uma nova alteração no sistema. Para esta nova modificação, voltou-se a verificar que os valores de T.G. obtidos no Soxtec são ligeiramente inferiores aos valores obtidos no Soxhlet (Figura 16.b)) e a percentagem de solvente recuperado é baixa. Decidiu-se, por fim, voltar à posição inicial do sistema de exaustão. Foram realizados posteriormente ensaios pelo técnico da FOSS (fornecedor do equipamento) para diferentes condições de extração apenas com cartucho de onde se determinou que, aquando do uso do DCM, a temperatura do sistema de refrigeração (T_1) deverá ser igual a 18 °C, de forma a recuperar uma quantidade mais satisfatória de solvente.

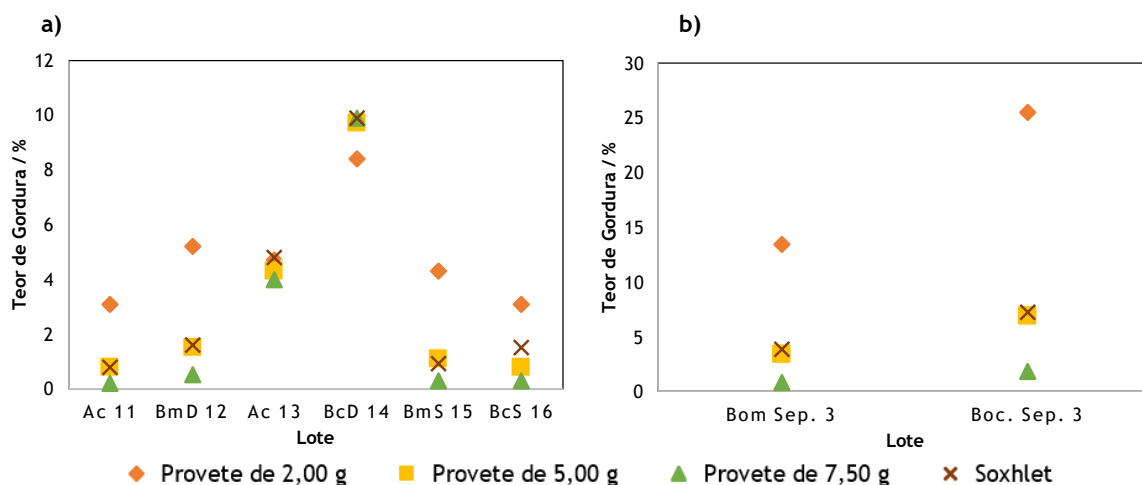


Figura 16 - T.G. obtido no Soxtec com provetes de 2,00 g, 5,00 g e 7,50 g e com quantidade diferentes de solvente, e respetivo resultado de T.G no Soxhlet, após: a) 1ª modificação e b) 2ª modificação no sistema de exaustão e ventilação no Soxtec.

Das Figuras 15 e 16, denota-se também que a maior parte dos provetes de 5,00 g apresentam valores de T.G. no Soxtec próximos ou iguais aos obtidos no Soxhlet.

Para provetes de 7,50 g sentiu-se dificuldades em colocar o provete dentro do cartucho pelo que se teve de pressionar para que o pelo ficasse completamente dentro do cartucho. Observando as duas figuras, foram poucos os provetes de 7,50 g que conseguiram atingir valores próximos do Soxhlet, talvez por o provete estar muito compacto e não permitir que haja contacto do solvente com todo o provete e, consequentemente, completa extração de gordura presente no mesmo. Relativamente aos provetes de 2,00 g, estes são poucos representativos da amostra pelo que se utilizaram provetes com massas próximas a 5,00 g- Tabela 3:

Tabela 3 - Massa dos provetes e quantidade de DCM utilizado para extração da gordura.

Massa do Provette / g	Volume de Solvente Utilizado / mL
4,00	74
5,00	76
6,00	78

Para estas condições voltou-se a verificar que o provete de 5,00 g apresenta valores muito próximos em ambos os métodos - Figura 17. Em alguns casos denota-se que a quantidade de gordura extraída pelo método automatizado foi superior à obtida no Soxhlet: nos provetes de 5,00 g dos lotes BmD 22 e BcS 27, assim como nos provetes de 6,00 g dos lotes BcS 24, BcS 27 e BmS 28.

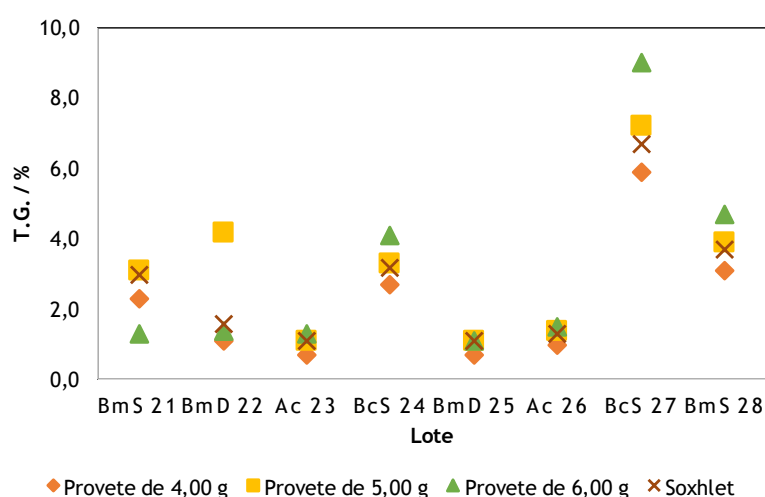


Figura 17 - T.G. obtido no Soxtec com provetes de 4,00 g, 5,00 g e 6,00 g e com diferentes volumes de solvente e respetivo resultado de T.G no Soxhlet.

De acordo, com os resultados obtidos, determinou-se que 5,00 g da amostra recolhido para laboratório seria a massa mais adequada para ser analisado no Soxtec, sem que houvesse necessidade de compactar o provete dentro do cartucho e para que esta fosse representativa da amostra em questão. Nos últimos ensaios verificou-se que 76 mL seria suficiente para a completa extração de gordura, pelo que se decidiu aumentar para o 80 mL assegurando que a quantidade de solvente seja sempre suficiente para a extração e sem que haja transbordamento de solvente durante a mesma.

4.2 Intervalo de Confiança (IC) associado aos métodos

Primeiramente recolheu-se 2,5 kg de pelo pardo acabado do corte por divisão e 2,5 kg de pelo branco da separação do corte mecânico. A escolha destas amostras teve como objetivo estudar o intervalo de confiança da análise de pelo com teores de gordura diferentes e representativos das duas situações reais e frequentes no controlo do processo de fabrico (amostra de T.G. mais elevado) e do produto final (amostra de T.G. mais reduzido). Após esta recolha, os pelos foram encaminhados para laboratório onde cada lote foi aberto e dividido em 5 amostras de 500 g (sendo que 100 g de cada lote foram reencaminhados para o CITEVE para comparação interlaboratorial de ensaios, sendo que o CITEVE dispõe de um equipamento Soxtec de modelo anterior) - Tabela 4.

Para determinar os intervalos de confiança, calculou-se, primeiramente, o desvio padrão de cada amostra, a partir da equação (4),

$$\text{Desvio padrão da amostra} = \sqrt{\frac{\sum_j (T.G._{ij} - \overline{T.G._j})^2}{n - 1}} \quad (4)$$

De onde $T.G._{ij}$ é o T.G. obtido na análise do provete i ($i=1$ a 11 para o Soxhlet e $i=1$ a 12 para o Soxtec) da amostra j ($j=1$ a 5), $\overline{T.G._j}$ o valor médio do T.G.'s obtidos da análise dos provetes da amostra j e n o número de amostras analisadas ($n=5$).

Para um nível de confiança de 95%, e tendo por base a equação (5), determinou-se o intervalo de confiança associado a cada um dos métodos.

$$\overline{T.G.} \pm t_{\alpha/2} \cdot \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Em que $\overline{T.G.}$ é a média dos T.G. obtidos para cada amostra, $t_{\alpha/2}$ o t de Student para $\alpha=0,05$, $\hat{\sigma}$ a média dos desvios padrão das amostras e n o número de amostras.

Tabela 4 - Número de ensaios realizados em cada método para determinação do desvio associado.

Tipo de Pelo	Lote	Tipo de Corte	Ensaio por amostra	
			Soxhlet	Soxtec
Pelo Acabado (Ac)	L1 OA 132891	Corte por Divisão	11	12
Pelo da Separação (S)	BAES20 OF 13406	Corte Mecânico	11	12

Simultaneamente aos ensaios que eram feitos no Soxtec para determinar as condições de extração, foram realizados os ensaios no Soxhlet com as 5 amostras de pelo *acabado* (Ac) e as 5 amostras do pelo da *separação* (S), tendo-se obtido um T.G. de $(1,03 \pm 0,28)\%$ e $(5,24 \pm 0,29)\%$, respetivamente.

Após a determinação das condições de extração no Soxtec com DCM, realizaram-se ensaios com estas amostras e determinou-se que o T.G. obtido no lote de pelo Ac é $(0,78 \pm 0,17)\%$ e no pelo S é de $(4,99 \pm 0,19)\%$.

Verifica-se, portanto, que o Soxtec é mais preciso do que o Soxhlet, método atualmente utilizado pela Cortadoria, facto que foi possível ir verificando pela repetibilidade dos resultados de T.G. obtidos. A diferença de resultados entre os dois métodos é preocupante, em ambos os casos há uma diferença de, aproximadamente, 0,2% no valor médio, o que no caso do pelo acabado representa um desvio de 24%. Denota-se também que o T.G. obtido no Soxtec é inferior ao obtido no Soxhlet, no entanto quando comparado com os resultados obtidos no CITEVE (Apêndice B) no Soxhlet estes são idênticos, apresentando um desvio de 8% para pelo Ac e 0% para pelo S, validando, portanto, o resultado no Soxtec.

4.3 Condições de extração

4.3.1 Temperaturas e tempo de extração

Depois de determinada a massa do provete e o volume de solvente necessário, determinaram-se as condições de extração adequadas, isto é, as condições para as quais se obtém um teor de gordura próximo do obtido no Soxhlet. Para isso fez-se variar os parâmetros controlados pela Unidade de Controlo: temperatura de ebulição (T_2), tempo de ebulição (t_1) e tempo de lavagem (t_2); assim como a temperatura do sistema de refrigeração (T_1).

Para a realização destes ensaios recolheu-se 0,5 kg de pelo de quatro ordens de fabrico e uma ordem de acabamento. No Soxhlet foram analisados apenas 2 provetes dos diferentes lotes com a exceção do pelo BcD de onde se fez 4 provetes; no Soxtec o número de provetes analisados para cada condição de extração encontra-se tabelado na Tabela 5. A extração dá-se durante as etapas de ebulição e lavagem pelo que o tempo de recuperação de solvente (t_3) não é um

parâmetro tido em consideração para determinar as condições, tendo-se utilizado para todas as condições enunciadas $t_3 = 15$ min.

Tabela 5 - Condições de extração utilizadas nos vários ensaios realizados com os cinco lotes de pelo.

Solvente	Condições Extração	T_1 / °C	T_2 / °C	t_1 / min	t_2 / min	Nº de provetes de cada lote analisados no Soxtec
DCM	1	18	70	40	40	4
	2	18	80	40	40	4
	3	18	90	50	20	4
	4	18	90	40	40	3 \ BcD (1)
	5	18	90	30	30	3 \ BcD (0)
	6	18	90	20	60	3 \ BcD (0)
HX	7	20	100	20	60	4
	8	20	100	50	20	4
	9	19	90	40	40	4
	10	19	100	40	40	3 \ BcD (1)
	11	19	100	30	30	3 \ BcD (0)

Legenda: \ - com exceção do pelo BcD (nº de ensaios realizados para esse tipo de pelo)

Para copos de alumínio, a T_2 definida no Manual do Soxtec™ 8000 para DCM e HX é 90 °C e 100 °C, respetivamente. Assim, também fez-se variar este parâmetro de modo a verificar se o mesmo interfere nos resultados obtidos.

Para o pelo BcD, o número de ensaios no Soxtec ficou limitada pela falta de pelo da ordem de fabrico (OF) utilizada. De forma a não ter outra variável a condicionar os resultados - variação da OF - não foi possível fazer mais ensaios com este tipo de pelo, daí que para as condições de extração 5, 6 e 11 não foi possível a realização dos ensaios com estas condições.

Depois de realizados todos os ensaios tanto no Soxhlet como no Soxtec representaram-se todos os resultados obtidos no Soxtec em função da média dos ensaios feitos no Soxhlet e o intervalo de confiança associado ao método padrão, o Soxhlet (Figura 18).

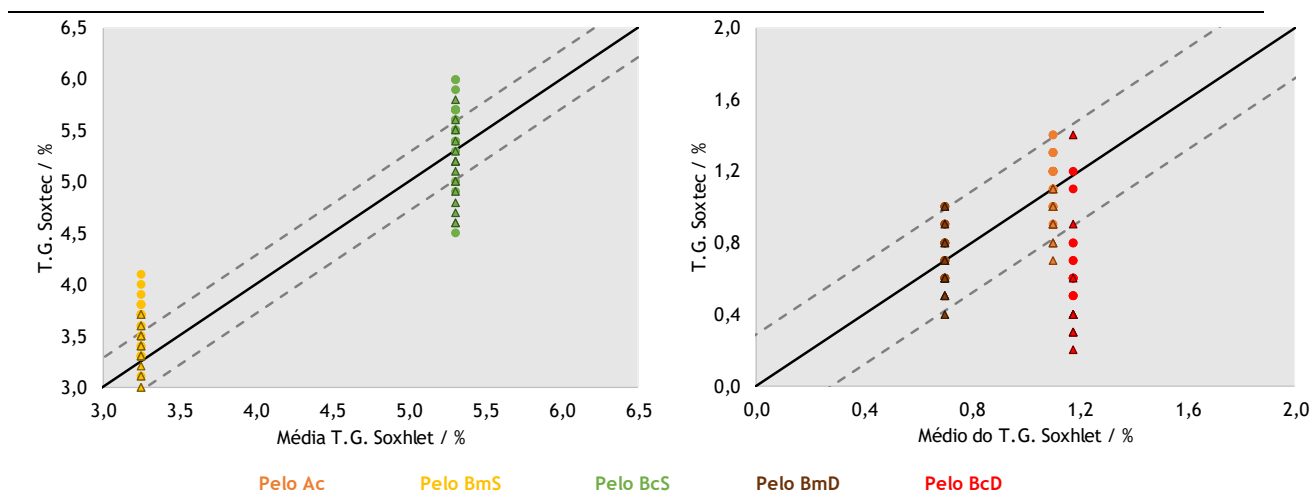


Figura 18 - Teor de gordura obtido no Soxtec em função do teor de gordura obtido no Soxhlet para pelo Ac, BmS, BcS, BmD e BcD, em que ● são os resultados com DCM e Δ os resultados obtidos com HX, e o intervalo de confiança associado ao método padrão.

Da Figura 18 podemos verificar que para certas condições utilizadas no Soxtec, os pontos representativos dos resultados obtidos no Soxtec intercetam a linha tracejada a preto ou encontram-se dentro do intervalo de confiança associado ao método (intervalo que está delimitado pelas linhas a cinzento), isto é, o T.G. obtido no Soxtec é igual à média dos T.G. obtidos dos dois provetes analisados no Soxhlet ou encontra-se dentro do intervalo confiança.

Visto que o principal objetivo é determinar as condições para que se obtenham os teores de gordura próximos ou iguais em ambos os métodos, calculou-se, pela equação (6), o erro absoluto tomando como valor de referência o T.G. obtido no Soxhlet:

$$\text{Erro absoluto} = |T.G._{\text{soxhlet}} - T.G._{\text{soxtec}}| \quad (6)$$

A análise estatística foi feita separadamente para os solventes utilizados. Primeiramente, foi feita a análise dos resultados no Soxtec com DCM (solvente que é também utilizado no método de referência) e tendo por base as conclusões retiradas nessa análise, realizou-se uma outra análise para os resultados obtidos com HX.

Inicialmente, efetuou-se uma análise considerando 2 fatores (tipo de pelo e condições de extração), de onde se obteve os valores de prova apresentados na Tabela 6 e os efeitos dos níveis dos fatores representados na Figura 19.

Tabela 6 - Valores de prova obtidos da ANOVA para o efeito de 2 fatores (tipo de pelo e condições de extração).

Tipo de Pelo	T2	t1	t2
0,0000***	0,1677	0,4889	0,1620
* < 0,05 ** < 0,01 *** < 0,001			

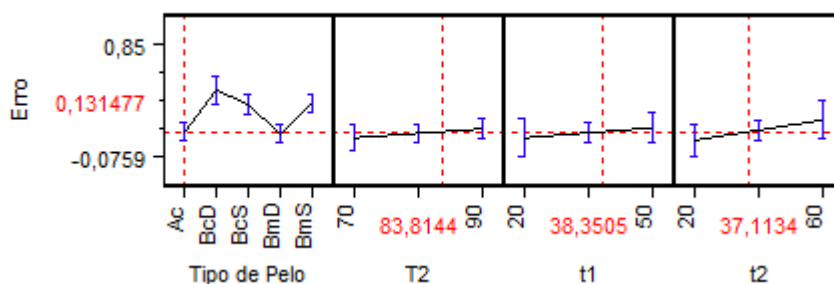


Figura 19 - Efeito dos níveis dos fatores no erro absoluto.

Tendo-se verificado que o tipo de pelo é consideravelmente significativo (*valor de prova* < 0,001***) no erro absoluto, e de forma a ter uma melhor análise dos resultados, fez-se as próximas análises considerando este fator a cinco níveis. Realizou-se, portanto, uma análise ANOVA de onde se estudou 1 fator (condições de extração) a 3 níveis (T_2 , t_1 e t_2), obtendo-se os valores de prova apresentados na Tabela 7 e os perfis de previsão na Figuras 20.

Tabela 7 - Valores de prova considerando os níveis do fator condições de extração (T_2 , t_1 e t_2) para o DCM.

		T_1	T_2	t_1	t_2
Ac			0,1376	0,3352	0,1479
BmS	Não se		0,7996	0,4143	0,1170
BcS	fez		0,8345	0,7200	0,9381
BmD	variav.		0,0031**	0,3247	0,1271
BcD			Sem dados suficientes.		

*<0,05 **<0,01 ***<0,001

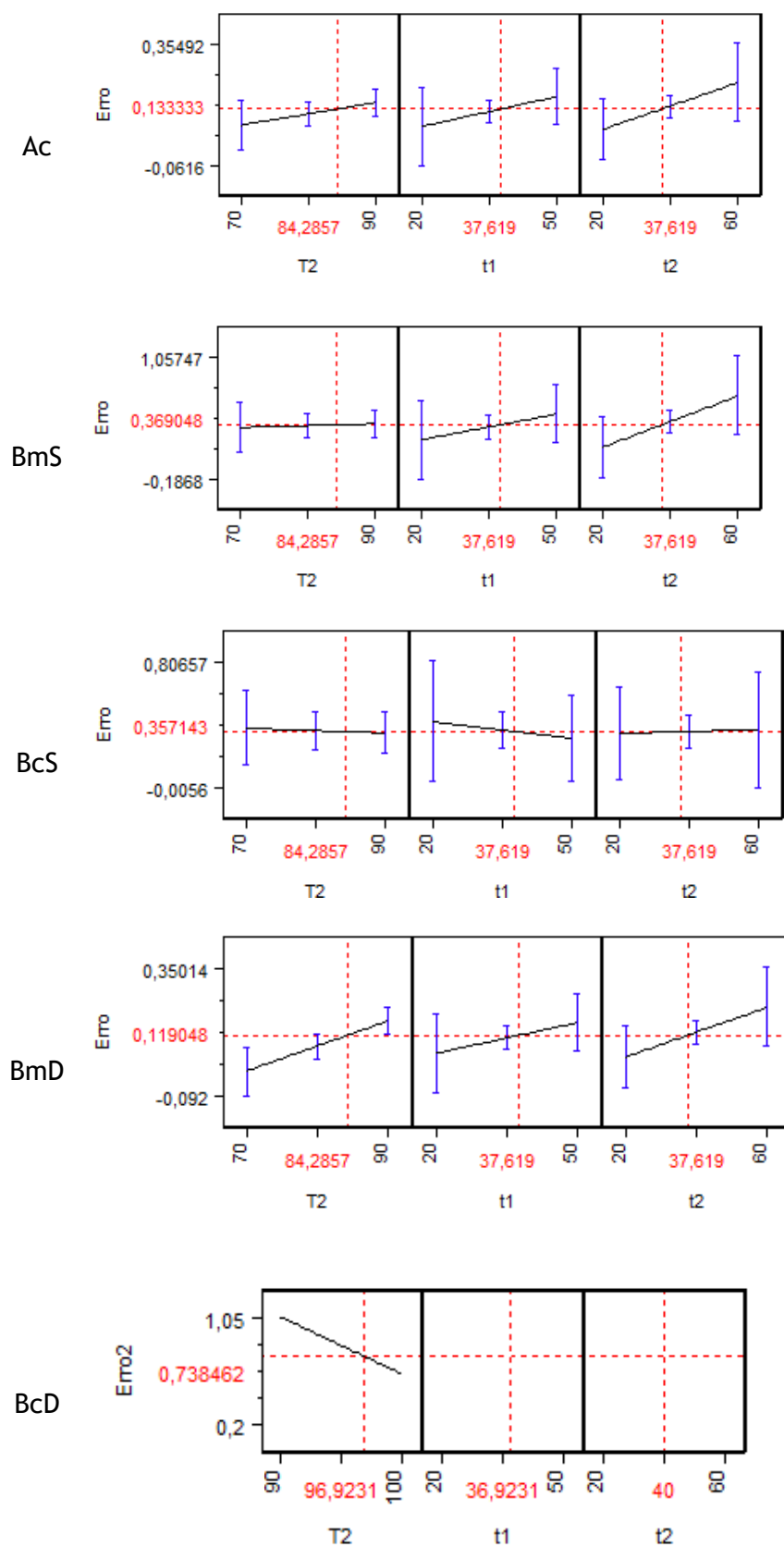


Figura 20 - Efeito do fator condições de extração a 3 níveis (T_2 , t_1 e t_2) no erro absoluto com o DCM, para cada um dos pelos.

Esta análise permitiu denotar que para o pelo BmD o efeito da temperatura de ebulição (T_2) ($p\text{-value} < 0,01^{**}$) é significativo, sendo que o erro é tanto menor, isto é, o teor de gordura no Soxtec é mais próximo ou igual ao teor de gordura médio obtido no Soxhlet, quanto menor for T_2 . Nos lotes BmS e BcS, este fator não tem efeito no erro, contudo no pelo Ac verifica-se que o erro é ligeiramente menor também para T_2 menor. O efeito dos tempos não é significativo, o erro é ligeiramente menor para valores t_1 e t_2 menores, excetuando no pelo BcS em que o erro é ligeiramente menor para t_1 maiores e a variação de t_2 não tem efeito no erro.

Para o pelo BcD não foi possível analisar o efeito dos 4 fatores de extração (temperaturas e tempos) separadamente para cada solvente, razão justificada pela falta de dados. Logo nos primeiros ensaios verificou-se uma variabilidade muito grande nos resultados, nomeadamente, no Soxtec. Contudo, e uma vez que para os restantes tipos de pelo, os resultados não variavam muito (Apêndice D), decidiu-se realizar mais um ensaio com dois provetes no Soxhlet e verificou-se que o teor de gordura extraído varia significativamente - Tabela 8. Este facto pode ser justificado pelo lote em si ser muito heterogéneo e conter pedaços de pele e algumas impurezas.

Tabela 8 - Teor de gordura obtido nos 4 provetes realizados no Soxhlet.

Provete 1	Provete 2	Provete 3	Provete 4
1,1	1,6	0,7	1,3

Analizou-se assim o efeito dos 4 níveis do fator condições de extração (com os resultados obtidos para os dois solventes utilizados) donde se observou os valores de prova apresentados na Tabela 9 e os perfis de previsão (Figura 21).

Tabela 9 - Valores de prova considerando os fatores as condições de extração para pelo BcD.

Solvente	T1	T2	t1	t2
0,0219*	0,1765	0,0646	0,0112*	0,0090**

* $<0,05$ ** $<0,01$ *** $<0,001$

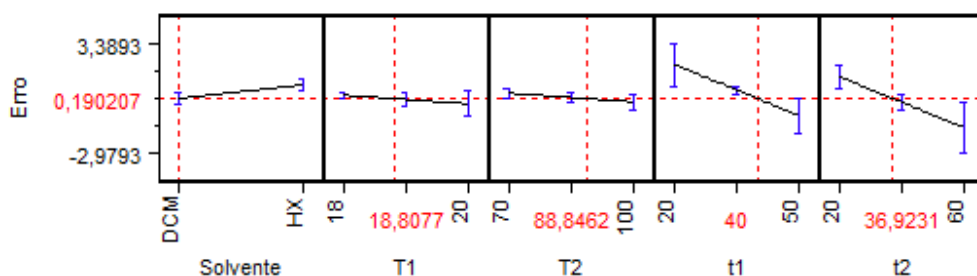


Figura 21 - Efeito de 2 fatores (solvente e condições de extração) no erro absoluto, para pelo BcD.

Através da análise da tabela e da figura acima representadas, denotou-se que o efeito do tempo de ebulição e de lavagem é significativo ($p\text{-value} < 0,05^*$ e $p\text{-value} < 0,01^{**}$, respetivamente), pelo que são preferíveis tempos mais longos. Contudo estas conclusões não podem ser tomadas muito em consideração, pois, de acordo com a Tabela 9, o efeito do solvente utilizado é significativo ($p\text{-value} < 0,01^*$) para pelo BcD e, portanto, as condições de extração diferem consoante o solvente que esteja a ser utilizado.

Relativamente aos restantes pelos, denotou-se que a abordagem que se considerou pode não ter sido a mais adequado. Ao longo dos ensaios verificou-se que a repetibilidade dos resultados no Soxtec é melhor e que em alguns ensaios a matéria extraída é superior no Soxtec do que no Soxhlet (Apêndice D). Após a realização de alguns ensaios - subcapítulo anterior - concluiu-se que os resultados obtidos no Soxhlet têm um erro associados de $\pm 0,29\%$. Por esta razão durante alguns dias foi feita contagem de ciclos por hora durante as 3 h de extração no Soxhlet no qual se observou (Apêndice E) que em alguns casos não chegava a ocorrer os $6 \text{ ciclos}\cdot\text{h}^{-1}$ como está definido na NF ISO 3074. Este facto pode ser explicado por a manta de aquecimento não estar a funcionar corretamente e não estar a aquecer suficientemente o solvente, não se verificando os $6 \text{ ciclos}\cdot\text{h}^{-1}$ como está definido.

Assim, decidiu-se determinar as condições de extração em se chega a um equilíbrio no Soxtec com o DCM, isto é, as condições em que se atinge a extração máxima, e que por mais tempo que se dê a extração a quantidade de gordura extraída não se altera.

Mais uma vez realizou-se a análise separadamente para cada tipo de pelo, visto que o efeito deste fator é significativo no teor de gordura obtido no Soxtec ($p\text{-value} < 0,001^{***}$) - Tabela 10, e determinou-se que condições de extração permitem maximizar o T.G., assim como o respetivo efeito dos mesmos no T.G. obtido.

Tabela 10 - Valores de prova considerando os efeitos dos fatores (condições de extração e o tipo de pelo) no teor de gordura obtidos no Soxtec.

Tipo de Pelo	T1	T2	t1	t2
0,0000***	.	0,0000***	0,0004***	0,0001***

* $<0,05$ ** $<0,01$ *** $<0,001$

Da análise efetuada (Apêndice G), concluiu-se que as condições de extração que permitem maximizar o teor de gordura para cada pelo são as seguintes:

Tabela 11 - Condições de extração que permitem maximizar o teor de gordura no Soxtec para cada tipo de pelo.

Parâmetros	Ac	BmS	BcS	BmD	BcD
T1 / °C	18	18	18	18	18
T2 / °C	90	80	90	90	70
t1 / °C	40	40	20	40	40
t2 / min	40	40	60	40	40
t3 / min	15	15	15	15	15

De acordo com a tabela acima, independentemente do tipo de pelo, o tempo de extração é de 1h20min, sendo que $t_1=40$ min, $t_2=40$ min para todos os pelos com exceção do BcS (em que $t_1=20$ min e $t_2=60$ min) e, como anteriormente definido, $t_3=15$ min. A temperatura do sistema de refrigeração foi mantida pelo que $T_1=18$ °C. Para a temperatura de ebulição (T_2) denota-se uma variação no pelo BmS e BcD. Para o pelo BcD, verificou-se que para as condições $T_2=90$ °C e com os mesmos tempos (Condição de Extração 4) o T.G. obtido (T.G.=1,1%) é próximo do T.G. obtido para as condições enunciadas na Tabela (T.G.=1,2%), contudo não é possível retirar muitas conclusões para essas condições pois só foi analisado um provete (Tabela 1). Relativo ao pelo BcS, verificou-se que para as condições de extração 4 o T.G. num dos provetes é igual ao T.G. máximo (T.G. máximo para pelo BcS = 6,0% - Apêndice D).

Assim, realizaram-se novos ensaios, com diferentes lotes de cada tipo de pelo, de forma a confirmar as condições de extração. Dos resultados apresentados no Apêndice I, verificou-se que para as condições de extração 4 ($T_1 = 18$ °C, $T_2 = 90$ °C, $t_1=40$ min, $t_2 = 40$ min e $t_3 = 15$ min) em todos os tipos de pelo, o T.G. obtido foi igual ou superior ao obtido no Soxhlet, pelo que não se justifica analisar o pelo BmS e BcD com outras temperaturas de ebulição (T_2). De forma a validar estas condições de extração para o mesmo solvente, determinou-se o intervalo de confiança associado e de onde se verificou que efetivamente este novo método apresenta melhor repetibilidade de resultados, pelo que se decidiu avançar para a validação deste novo equipamento para um solvente alternativo, o n-hexano.

De forma a verificar se o solvente utilizado influenciou os resultados de T.G. obtidos no Soxtec, fez-se uma análise separadamente para cada tipo de pelo, de onde se averiguou que o tipo de solvente utilizado na extração afeta significativamente o T.G. obtido no Soxtec, com exceção

do pelo BcD - Tabela 12. Dos perfis de previsão (Figura 22), retirou-se que com DCM consegue-se extrair mais gordura no método Soxtec do que com HX.

Tabela 12 - Valores de prova obtidos da ANOVA para o efeito do fator solvente.

Tipo de Pelo	Solvente
Ac	0,0000***
BmS	0,0044**
BcS	0,0024**
BmD	0,0136*
BcD	0,0588

*<0,05 **<0,01 ***<0,001

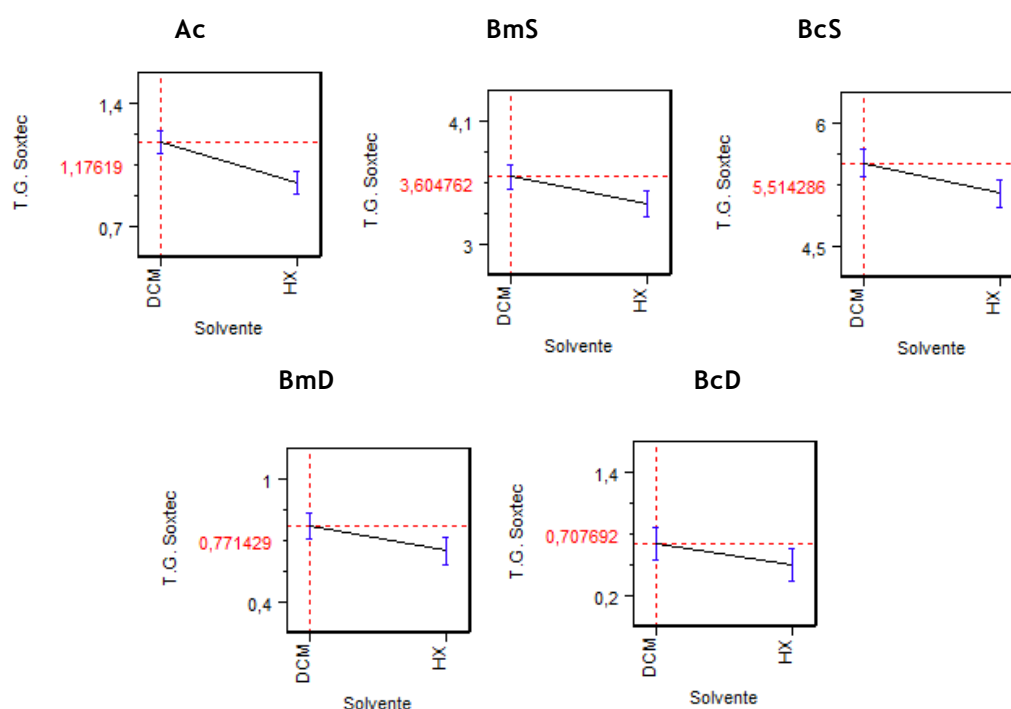


Figura 22 - Efeito do solvente no T.G. obtido no Soxtec.

Analogamente ao que foi feito para o DCM quando se comparou os valores obtidos no Soxtec e no Soxhlet, fez-se uma análise de onde se estudou os efeitos dos fatores no erro absoluto tomando agora como valor de referência o T.G. máximo obtido no Soxtec com DCM para cada tipo de pelo (equação (7)). A partir da análise efetuada chegou-se aos valores prova apresentados na Tabela 13 e aos perfis de previsão na Figura 24.

$$Erro\ absoluto_2 = |Máx.T.G._{Soxtec\ DCM} - T.G._{Soxtec\ HX}| \quad (7)$$

Tabela 13 - Valores de prova considerando os fatores relativo às condições de extração para o n-hexano.

	T1	T2	t1	t2
Ac	0,0136*	0,0159*	0,0344*	0,0089**
BmS	0,2325	0,0188*	0,0335*	0,0260*
BcS	0,7925	0,1573	0,7870	0,9313
BmD	0,0044**	0,3152	0,5737	0,4937
BcD	Sem dados suficientes.			

*<0,05 **<0,01 ***<0,001

Da tabela acima e da Figura 23, retira-se que para pelo Ac o efeito das temperaturas e dos tempos é significativo ($p\text{-value} < 0,05^*$ para as temperaturas e t_1 e $p\text{-value} < 0,01^*$ para t_2), sendo preferível temperaturas mais elevadas e tempos mais curtos. O efeito da T_1 também é significativo no erro para pelo BmD ($p\text{-value} < 0,01^{**}$), no entanto neste caso é preferível T_1 mais baixa; o efeito dos restantes níveis não é significativo no erro, mas, da Figura 23, denota-se que este é ligeiramente menor para T_2 , t_1 e t_2 maiores. No pelo BmS, o efeito da T_2 e dos tempos também deve ser tomado em consideração ($p\text{-values} < 0,05^*$), em que para este caso é preferível T_2 , t_1 e t_2 mais baixos. Mais uma vez, não se consegue tirar conclusões para o pelo BcD por falta de dados.

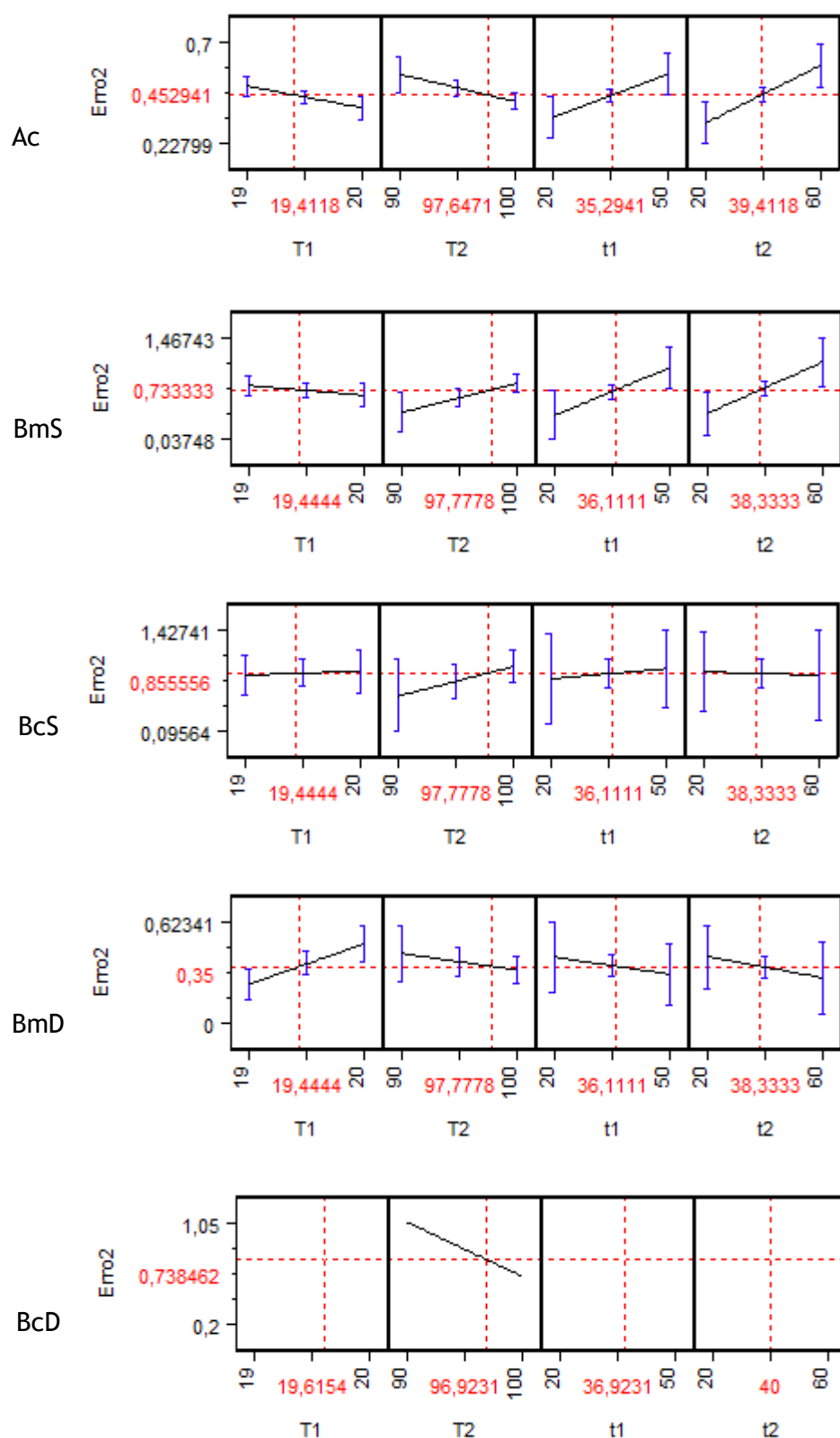


Figura 23 - Efeitos dos níveis dos fatores condições de extração (temperaturas e tempos) no erro absoluto com o HX, para cada um dos pelos.

Nota: As tabelas ANOVA obtidas para as análises com o DCM e o HX encontram-se nos Apêndices F a H.

4.4 Tempo de secagem após extração no Soxtec

Terminado a extração de matérias solúveis do pelo em análise, o copo/balão é colocado em estufa a 105 °C para evaporação do solvente que fica no fundo do mesmo junto com a matéria extraída (Figura 24). Contudo, foi possível verificar, após os ensaios, que o tempo em que o copo/balão permanece dentro de estufa difere de método para método, uma vez que a quantidade de solvente nos balões é muito superior à que fica nos copos, o que se justifica pela diferente eficiência de recuperação de solvente e por a quantidade de solvente utilizada por provete no Soxhlet ser de, aproximadamente, 4 vezes mais à utilizada no Soxtec.



Figura 24 - Quantidade de solvente presente no copo após extração no Soxtec.

De acordo com a NF ISO 3074 (1962), após extração com diclorometano no Soxhlet o balão deverá permanecer na estufa durante 6 h. No entanto, após extração no Soxtec - Figura 24 -, o tempo de extração de 6 h parece excessivamente elevado. De acordo com S. Anderson (2004), uma secagem extensiva, a temperaturas elevadas, deverá ser evitada para que não ocorra oxidação da matéria extraída e, consequentemente, obtenha-se “falsos resultados” por defeito [29]. Por este motivo, foi determinado o tempo de estufa necessário após extração no Soxtec, Uma vez que não se encontrou nenhuma norma, considerou-se que se atingiu uma massa constante quando os resultados de duas pesagens sucessivas (ΔM_{i-j}) - equação (8) não diferem mais de 0,01% em relação à massa do provete.

Tendo como base as 6 h definidas para o Soxhlet, realizaram-se alguns ensaios (para tempos de recuperação de solvente sempre igual a 15 min), de forma a verificar se a massa do copo após 4 h e 5 h de secagem é ou não constante.

$$\Delta M_{i-j} (\%) = \frac{|M_j - M_i|}{M_j} \times 100 \quad (8)$$

Para estes ensaios efetuou-se o seguinte procedimento: após 4 h dentro da estufa a 105 °C, deixaram-se os copos 30 min no exsiccador e, após este tempo, foram pesados. Colocaram-se os copos mais uma hora na estufa, depois novamente no exsiccador para arrefecerem e voltaram-se a pesar. De forma a completar as 6 h de secagem, colocaram-se os copos novamente na estufa onde permaneceram mais uma hora e procedeu-se de forma idêntica para a pesagem.

Dos resultados obtidos (Tabela J.1 - Apêndice J) calculou-se a percentagem de variação da massa de forma a verificar se a massa se manteve constante, tendo-se verificou que a massa do copo não variou após 4 h de secagem. Sendo assim realizaram-se novos ensaios, tendo-se realizado a pesagem dos copos após 1 h, 2 h, 3 h (M_i) e 4 h (M_j) de estufa. Para este caso, e tendo já verificado que a $\Delta M_{4\text{ h}-6\text{ h}}$ é constante, averiguou-se se a variação de massa ($\Delta M_{i-4\text{ h}}$) era igual ou inferior a 0,01%. Verificou-se que até duas horas a massa do copo varia, no entanto após 3 h e 4 h de estufa, a massa do copo de extração foi sempre constante ($\Delta M_{3\text{ h}-4\text{ h}} \leq 0,01\%$) - Tabelas J.2 e J.3, Apêndice J. Daqui concluímos que após extração no Soxtec, 3 h de secagem é suficiente para completa evaporação do solvente. De forma a verificar se este tempo poderia ser reduzido em meia hora, determinou-se a $\Delta M_{2,5\text{ h}-4\text{ h}}$ para novos ensaios e verificou-se que de facto o tempo de secagem pode efetivamente ser reduzido para 2,5 h, para diclorometano e, de acordo, com os ensaios realizados até à data o mesmo se irá observar com o n-hexano (Tabela J.4, Apêndice J).

4.5 Análise Económica

Sabendo que o preço de DCM é $4,04 \text{ €} \cdot \text{L}^{-1}$ e do HX $5,57 \text{ €} \cdot \text{L}^{-1}$ e sabendo a quantidade de solvente utilizada para cada provete em ambos os métodos, realizou-se uma análise económica. Primeiramente, calculou-se o custo de solvente por provete, o custo de solvente utilizado por dia admitindo a análise de 30 provetes por dia (custo₁), o custo de solvente utilizado por ano tendo em conta que se trabalha 22 dias por mês, 11 meses por ano (custo₂), a diferença de preços entre o Soxtec e o Soxhlet para cada solvente e, por fim, o prazo de retorno de investimento (PRI), tendo em conta que a aquisição do equipamento, o Soxtec, representou um investimento inicial significativo para a empresa (de 37 000 €) - Tabela 14.

Tabela 14 - Análise comparativa do custo de solvente sem reutilização do solvente recuperado.

Método	Solvente	Custo Solv. / €·proвете ⁻¹	Custo ₁ / €·dia ⁻¹	Custo ₂ (€/ano)	Diferença relativo ao Soxhlet / €·ano ⁻¹	PRI / anos
Soxhlet	DCM	1,21	36,36	8799,12		
Soxtec	DCM	0,32	9,70	2346,43	-6452,69	5,73
	HX	0,45	13,37	3235,06	-5564,06	6,65

Para esta análise não se considerou a reutilização do solvente recuperado. Contudo, e de acordo com o fornecedor, a FOSS, o solvente recuperado pode ser reutilizado uma vez que com este equipamento “não existe a menor possibilidade de interferência, mensurável por gravimetria, relativa ao uso de solvente recuperado. A eventual contaminação por compostos voláteis será sempre numa ordem de tal forma diminuta que deverá ser completamente insignificante para

a escala de trabalho da Cortadoria”. Assim realizou-se uma nova análise tomando em consideração o solvente recuperado.

Nas condições definidas no Soxtec com DCM, verificou-se que, aproximadamente, 20% do solvente utilizado é recuperado, e nos ensaios realizados com HX neste método verificou-se que a percentagem de solvente recuperado atingiu os 55%. Admitindo que o solvente recuperado poderá novamente ser reutilizado (de acordo com o fornecedor do equipamento), calculou-se o custo de solvente após a análise de um provete tendo em conta a reutilização do solvente recuperado, calculou-se novamente o custo₁, o custo₂ e o PRI - Tabela 15.

Tabela 15 - Análise comparativa do custo de solvente com reutilização do solvente recuperado.

Método	Solvente	Custo Solvente / €·provete ⁻¹	Custo ₁ / €·dia ⁻¹	Custo ₂ / €·ano ⁻¹	Diferença relativo ao Soxhlet / €	PRI / anos
Soxhlet	DCM	1,21	36,36	8799,12	_____	_____
Soxtec	DCM	0,26	7,76	1877,15	-6921,97	5,35
	HX	0,20	6,02	1455,78	-7343,34	5,04

Das tabelas acima, verificou-se que o investimento que a empresa realizou na aquisição do equipamento Soxtec terá um prazo de retorno de investimento entre 5 a 7 anos, consoante o solvente utilizado e em função da viabilidade de reutilização do solvente recuperado. Importa salientar que se se verificar que o solvente recuperado tem características adequadas para reutilização, o n-hexano é a melhor opção, quer pelas vantagens que apresenta em relação ao diclorometano do ponto de vista da proteção da saúde e do meio ambiente, mas também no que respeita ao custo associado ao consumo de solvente, cuja vantagem em relação ao diclorometano resulta da diferença de eficiência de recuperação de solvente - a recuperação com HX é superior à recuperação verificada com DCM em cerca de 35%.

Em termos energéticos, uma vez que os copos de alumínio ($237 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) apresentam uma condutividade térmica superior à dos balões de vidro ($0,800 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), a temperatura de ebulição necessário no Soxhlet é superior à do Soxtec, pelo que a energia despendida no Soxhlet é superior.[46], [47] A energia gasta para secagem dos copos após extração no Soxtec também será significativamente inferior, visto que o tempo necessário para evaporar qualquer solvente que permaneça no copo é inferior em 58% ao necessário no Soxhlet.

5 Conclusões

O Soxhlet tem sido o método padrão há mais de século na preparação de amostras, no entanto, devido às suas limitações este tem sido substituído por métodos alternativos. Um desses métodos é o Soxtec, um método de análise automatizado que em comparação com o método padrão acarreta diversas vantagens, nomeadamente diminuição do tempo de extração, recuperação de parte do solvente e, conseqüentemente, diminuição da libertação deste para o ambiente.

Antes de validar o método de análise automatizado procedeu-se, primeiramente, à determinação da massa do provete e da quantidade de solvente (diclorometano) a utilizar nos ensaios. Denotou-se que a massa de 5,00 g é a mais adequada para análise do T.G. no Soxtec uma vez que, além de ser representativo da amostra, os T.G. obtidos no Soxtec são próximos ao método de referência. Para os ensaios realizados verificou-se que 80 mL de solvente seria suficiente para que ocorresse completa extração de gordura do provete. De forma também a obter uma percentagem de solvente recuperada satisfatória ao longo dos ensaios definiu-se o tempo de recuperação de solvente (t_3) de 15 min e uma temperatura do sistema de refrigeração (T_1) de 18 °C.

Nos ensaios seguintes, fez-se variar os parâmetros de extração T_2 , t_1 e t_2 e com as análises ANOVA e perfis de previsão obtidos no programa JMP, determinou-se para cada um dos pelos o efeito destes fatores no erro absoluto (que determina a diferença entre o T.G. obtido no Soxhlet e no Soxtec), de onde se retirou que o erro é menor para T_2 e tempos de extração menores para os diferentes tipos de pelo. Simultaneamente, realizaram-se ensaios também no Soxhlet por forma a verificar a precisão do mesmo, tendo-se retirado que o IC associado a este método é de $\pm 0,29\%$. Denotou-se que o Soxtec apresenta melhor repetibilidade de resultados do que no Soxhlet e, em alguns casos, verificou-se que o T.G. obtido no Soxtec foi superior ao obtido no método referência. Tendo em conta estas observações, determinou-se as condições que permitem maximizar o T.G. obtido no Soxtec com diclorometano, donde se concluiu que $T_2 = 90$ °C, $t_1 = 40$ min e $t_2 = 40$ min.

Sendo que um dos objetivos seria também privilegiar o uso de um solvente com baixo impacto para a saúde humana e o ambiente, particularmente o n-hexano, fez-se variar os diferentes parâmetros de extração (T_1 , T_2 , t_1 e t_2), de onde por análise da ANOVA e dos perfis de previsão se denotou que o T.G. no Soxtec com HX foi significativamente menor que o obtido com DCM. Da análise que se fez de forma a obter o T.G. com HX próximo com o T.G. com DCM maximizado para cada tipo de pelo, determinou-se o T.G. para pelo Ac, BmS e BmD são significativamente afetados pelas temperaturas e tempos.

Com a implementação do Soxtec, o tempo total de análise é reduzido em 47%, o tempo de extração necessário é reduzido em 56 % e o tempo de secagem em 58%. Consequentemente, a capacidade diária de análise aumenta e alguns resultados podem ser obtidos no próprio dia da análise, uma vez que a quantidade residual de solvente no copo de extração é baixa e o tempo de secagem é consideravelmente menor (2,5 h). Através de uma análise económica ao consumo de solvente, verificou-se que o investimento que a empresa realizou na aquisição do equipamento Soxtec terá um prazo de retorno de investimento entre 5 a 7 anos, consoante o solvente utilizado e em função da viabilidade de reutilização do solvente recuperado, que importa validar para o caso concreto. Importa salientar que se se verificar que o solvente recuperado tem características adequadas para reutilização, o n-hexano é a melhor opção, quer pelas vantagens que apresenta em relação ao diclorometano do ponto de vista da proteção da saúde e do meio ambiente, mas também no que respeita ao custo associado ao consumo de solvente, cuja vantagem em relação ao diclorometano resulta da diferença de eficiência de recuperação de solvente - a recuperação com HX é superior à recuperação verificada com DCM em cerca de 35%.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Este projeto teve como objetivo o estudo comparativo do método de análise clássico de determinação de matérias solúveis extraíveis com solvente, com recurso ao extrator Soxhlet, com o método de análise automatizado, Soxtec, utilizando o modelo SoxtecTM 8000, comparando também o diclorometano com solvente alternativo, solvente com baixo impacto para a saúde humana e o ambiente, mais concretamente o n-hexano, quando aplicados ao caso concreto da fibra natural processada, o pelo de origem natural processado para aplicação na produção têxteis feltrados e não feltrados.

A validação do Soxtec para o diclorometano, solvente atualmente utilizado na Cortadoria foi cumprida. Contudo a validação do mesmo com um solvente alternativo, o n-hexano, não foi concluída até à data de entrega deste trabalho, pois não foi possível realizar todos os ensaios necessários.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

À parte das atividades relacionadas com o presente trabalho, durante o tempo de estágio no laboratório da Cortadoria acompanharam-se outros trabalhos.

Um dos trabalhos realizados ao longo dos quatro meses e meio de estágio curricular foi a atualização do Manual de Controlo de Qualidade da Cortadoria, no que respeita ao plano de inspeção e ensaios, na qual incluiu também a atualização do fluxograma referente ao Fluxo Produtivo e Controlo de Qualidade e dos Parâmetros da Qualidade relativo aos Valores Objetivo e Tolerâncias para o Índice de Alkali e aos Valores Objetivo e Tolerância para o Teor de Gordura.

Além disso, e ainda dentro da temática do controlo de qualidade do pelo, cooperou-se nas atividades diárias do laboratório, nomeadamente na preparação das soluções utilizadas na determinação do índice de alcali, na lavagem de material e na preparação das amostras para a análise de acidez.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

O fator que mais condicionou ao longo deste trabalho e que limitou significativamente a concretização dos objetivos propostos foi o tempo disponível para a realização do projeto e o material disponibilizado. Para a validação do equipamento e uma vez que a empresa pretende implementar este método no controlo de qualidade do seu produto final, é de extrema importância a fiabilidade dos resultados obtidos para o T.G. e, como tal, foi necessário a

realização de um elevado número de ensaios. Uma vez que existiam apenas 24 copos de extração, e de inicialmente fazer o mesmo tempo de secagem que é utilizado no Soxhlet, só permitiu realizar 2 ensaios por dia.

Outro fator que teve grande influência foi a elevada variabilidade de resultados no método de referência, o que a dada altura obrigou a derivar a atenção para esse método. Pelo facto do Soxhlet ser utilizado diariamente no controlo da produção e do produto acabado, não foi possível a realização dos ensaios com tanta rapidez como se desejaria.

Para o trabalho futuro, o passo seguinte será então a validação do equipamento para um solvente com menos impacto na saúde humana e no ambiente. Adicionalmente, também serão realizadas análises ao solvente recuperado de forma a determinar o grau de pureza do mesmo e se este poderá ser novamente reutilizado. Por fim, será feita uma análise energética de ambos os métodos, para verificar se a implementação deste novo método é financeiramente vantajosa em termos energéticos.

6.4 Apreciação Final

A realização deste trabalho contribuiu para um enriquecimento não só a nível profissional como pessoal e permitiu consolidar alguns conhecimentos, nomeadamente na área de controlo e qualidade, e aprofundar alguns conhecimentos adquiridos durante o percurso académico.

7 Referências

- [1] Cortadoria Nacional do Pêlo S.A., "Cortadoria," 1943. [Online]. Disponível em: <http://www.cortadoria.pt/>; Acedido em: Março 2019.
- [2] Dhouailly, D., "A new scenario for the evolutionary origin of hair, feather, and avian scales," *J. Anat.*, vol. 214, no. 4, pp. 587-606, 2009.
- [3] Wu, P., Hou, L., Plikus, M., Hughes, M., Scehnet, J., Sukwaweang, S., Widelitz, R., Jiang, T., Chuong, C., "Evo-Devo of Amniote Integuments and Appendages (author manuscript)," *Int. J. Dev. Biol.*, vol. 48, no. 0, pp. 249-270, 2004.
- [4] Kardong, K.V. *Vertebrados: Anatomia comparada, função e evolução* (7ª ed.), Roca (ed.), São Paulo, 2016.
- [5] Kaplan, H. *Fur Skin Processing* (1ª ed.). A.G. Ward (ed.), Oxford, 1971.
- [6] Messenger, A.G., "The control of hair growth: An overview," *J. Invest. Dermatol.*, vol. 101, no. 1, pp. S4-S9, 1993.
- [7] Sharphouse, J.H., *Leather technician's handbook*, Leather Producers' Association (ed.), Northampton, 1989.
- [8] Teerink, B.J., *Hair of West European Mammals*. Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney, 1991.
- [9] Leon, H., "Structural aspects of keratin fibres," *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 23, pp. 427-445, 1972.
- [10] Verma, A., Singh, V.K., Verma, S.K., Sharma, A., "Human Hair: A Biodegradable Composite Fiber-A Review," *Int. J. Waste Resour.*, vol. 6, no. 2, pp. 2-5, 2016.
- [11] Martin, T., Marugán-Lobón, J., Vullo, R., Martín-Abad, H., Luo, Z.X., Buscalioni, A.D., "A Cretaceous eutriconodont and integument evolution in early mammals," *Nature*, vol. 526, no. 7573, pp. 380-384, 2015.
- [12] Chou, C.C., Lepore, E., Antonaci, P., Pugno, N., Buehler, M.J., "Mechanics of trichocyte alpha-keratin fibers: Experiment, theory, and simulation," *J. Mater. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 26-35, 2015.
- [13] Wang, B., Yang, W., McKittrick, J., Meyers, M.A., "Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 76, pp. 229-318, 2016.
- [14] Wagner, R.C.C., "A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo". Tese de Douturamento, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, Brasil, 2006. [Online] Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/250472/1/Wagner_RitadeCassiaComis_D.pdf, Acedido em: Maio 2019
- [15] Matoltsy, A.G. "A study of the medullary cells of the hair," *Exp. Cell Res.*, vol. 5, no. 1, pp. 98-110, 1953.
- [16] Gaouar, S.B.S. "Contribution a l' étude moléculaire de la variabilité génétique : caractérisation de deux races ovines algériennes.", Mai 2002, 2015. Tese de Mestrado, Universidade de Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Argélia.
- [17] Wang, B., Yang, W., McKittrick, J., Meyers, M.A. "Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 76, pp. 229-318, Mar. 2016.
- [18] Fepsa, "FEPSA: Felt Hat Bodies," 1969. [Online]. Disponível em: <https://www.fepsa.pt/>; Acedido em: Março 2019.
- [19] Bastos, M. "Química Orgânica I (Manual de Laboratório)", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2015.
- [20] Moldoveanu, S., David, V., "Chapter 6 - Solvent Extraction," in *Modern Sample Preparation for Chromatography*, no. December 2015, Elsevier, pp. 131-189, 2015.
- [21] Daso, A.P., Okonkwo, O.J. *Analytical Separation Science*, no. Lc. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [22] Zaidel, D.N.A., Muhamad, I.I., Daud, M.S.M., Muttalib, N.A.A., Khairuddin, N., Lazim, N.A.M. "Production of biodiesel from rice bran oil," in *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy*, Elsevier, pp. 409-447, 2019.
- [23] Baskar, G., Kalavathy, G., Aiswarya, R., Abarnaebenezer Selvakumari, I., *Advances in bio-oil extraction from nonedible oil seeds and algal biomass*. Elsevier Ltd., 2019.
- [24] Luque de Castro, M., García-Ayuso, L., "Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future," *Anal. Chim. Acta*, vol. 369, no. 1-2, pp. 1-10, 1998.

- [25] Membrado Giner, L., Vela Rodrigo, J., Ferrando Navarro, A.C., Cebolla Burillo, V.L., "Improved Extraction Procedures for Coal Products Based on the Soxtec Apparatus," *Energy & Fuels*, vol. 10, no. 4, pp. 1005-1011, 1996.
- [26] Luque de Castro, M.D., Priego-Capote, F., "Soxhlet extraction: Past and present panacea," *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2383-2389, 2010.
- [27] Bagetta, G., Cosentino, M., Sakurada, T., *Aromatherapy: Basic Mechanisms and Evidence - Based Clinical Use*. 2015.
- [28] Sporring, S., Bøwadt, S., Svensmark, B., Björklund, E. "Comprehensive comparison of classic Soxhlet extraction with Soxtec extraction, ultrasonication extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction and accelerated solvent extraction for the determination of polychlorinated biphenyls " *J. Chromatogr. A*, vol. 1090, no. 1-2, pp. 1-9, 2005.
- [29] Anderson, S., *Soxtec: Its principles and applications*, no. 1. 2004.
- [30] FOSS, "Soxtec TM 8000 Solvent Extraction Solution."
- [31] IARC. "Dichloromethane". In *IARC Monographs*. [Online] Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono110-04.pdf>; Acedido em: Junho 2019
- [32] Ullmann, F., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2000.
- [33] WHO, "Air Quality Guidelines for Europe," in *Air Quality Guidelines*, Second., vol. 91, no. Dcm, pp. 1-14, 2000.
- [34] Schlosser, P.M., Bale, A.S., Gibbons, C.F., Wilkins, A., Cooper, G.S., "Human Health Effects of Dichloromethane: Key Findings and Scientific Issues," *Environ. Health Perspect.*, vol. 123, no. 2, pp. 114-119, 2015.
- [35] Kammerer, F. "Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986," *Environ. Heal.*, pp. 1-22, 2017.
- [36] Mcculloch, A. "Dichloromethane in the environment: A note prepared for the European Chlorinated Solvents Association (ECSA) and the Halogenated Solvents Industry Alliance (HSIA)," no. November, 2017.
- [37] Hossaini, R., Chipperfield, M.P., Montzka, S.A., Leeson, A.A., Dhomse, S.S., Pyle, J.A. "The increasing threat to stratospheric ozone from dichloromethane," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, p. 15962, Dec. 2017.
- [38] Hardinger, S.A. Illustrated Glossary of Organic Chemistry: Hexane, 2010-2017. [Online] Disponível em: <http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/H/hexane.html>; Acedido em: Junho 2019
- [39] KH Chemicals, "N-HEXANE," 2017. [Online]. Disponível em: <https://www.khchemicals.com/product-categories/hydrocarbons/n-hexane/>; Acedido em: Maio 2019
- [40] Department of Health and Human Services, Publi Health Service: Agency for Toxic Substances and Disease REgistry, "PUBLIC HEALTH STATEMENT n-HEXANE CAS#: 110-54-3", Julho 1999. [Online]. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp113-c1-b.pdf>; Acedido em: Maio 2019
- [41] U.S. National Library of Information: National Center for Biotechnology Information, "Hexane | C6H14 - PubChem." [Online] Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hexane>, Acedido em: Abril 2019.
- [42] Paar, A., "Viscosity of Dichloromethane," 2019. [Online]. Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/en/dichloromethane/>; Acedido em: Abril 2019.
- [43] N. I. of S. and T. U. S. D. of Commerce, "Methylene chloride," 2018. [Online]. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75092&Mask=4>, Acedido em: Maio 2019.
- [44] Murteiro, B., Ribeiro, C.S., Andrade e Silva, J., Pimenta, C, *Introdução À Estatística (2ª ed.)*, 2008.
- [45] Lehman, A., Creighton, L., Sall, J., Jones, V., Vang, E., *JMP® Design of Experiments, Version 5*. SAS Institute Inc., Cary, NC, USA., 2002.
- [46] Haynes, W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics (93ª ed.)*, CRC Press (ed.), Florida, 2012.
- [47] Young, H.D., Freedman, R.A., Ford, A.L., *University Physics with Modern Physics (13ª ed.)*, Addison-Wesley (ed.), São Francisco, 2012.
- [48] SGS Portugal S.A., "Proposta 65 Califórnia." [Online]. Disponível em: <https://www.sgs.pt/pt-pt/consumer-goods-retail/hardgoods/diy-tools-and-hardware/california-proposition-65>; Acedido em: Fevereiro 2019.

Apêndice A - Quantidade de solvente retido, perdido e recuperado no Soxtec

Neste apêndice é apresentado a percentagem de solvente recuperada, perdida e que ficou retida nos cartuchos para os ensaios realizados na determinação da massa do provete e da quantidade de solvente a utilizar nas análises do Soxtec.

Tabela A.1 - Percentagem de solvente recuperado, retido no cartucho com o provete e solvente perdido, durante os ensaios para determinação da massa do provete e da quantidade de solvente a utilizar nas análises do Soxtec.

Data	t3 / min	Quantid. Solv. Utilizado / mL	Quantid. Solv. Recuperado / mL	% Recup. Solvente	Quantidade de solvente retido no cartucho / mL	% Solv. No Cartucho e Provete	% Solv. Perdido
Posição Inicial do Sistema de Exaustão e Ventilação							
12/mar	25	720	170	24%	304	42%	34%
13/mar	45	760	128	17%	243	32%	51%
14/mar Manhã	45	884	330	37%	247	28%	35%
Tarde	60	663	110	17%	271	41%	43%
15/mar	60	884	143	16%	304	34%	49%
Primeira Alteração no Sistema de Exaustão e Ventilação							
18/mar Manhã	45	884	288	33%	333	38%	30%
Tarde	60	884	134	15%	288	33%	52%
Segunda Alteração no Sistema de Exaustão e Ventilação							
19/mar	25	884	160	18%	326	37%	45%
20/mar	25	912	156	17%	320	35%	48%
Posição Inicial do Sistema de Exaustão e Ventilação							
21/mar	25	912	288	32%	323	35%	33%
22/mar	25	912	372	41%	198	22%	38%
25/mar	25	912	248	27%	317	35%	38%
26/mar	25	912	106	12%	286	31%	57%

Apêndice B - Ensaios no CITEVE

Neste apêndice são apresentados os T.G. obtidos para cada amostra de pelo Ac e pelo da S dos lotes que foram reencaminhados para o CITEVE, para posterior comparação interlaboratorial.

Tabela B.1 - T.G. obtidos nos ensaios realizados no CITEVE.

	L1 OA132891	BAES20 OF 13406
Amostra 1	0,68	4,98
Amostra 2	0,73	5,04
Amostra 3	0,71	4,95
Amostra 4	0,70	4,97
Amostra 5	0,79	Em ensaio
Média	0,72	4,99

Apêndice C - Dados utilizados na determinação do IC de cada método

Neste apêndice são apresentados os resultados tidos em consideração para determinação do IC de cada método.

Tabela C.1 - Resultados obtidos com pelo Ac no Soxhlet.

	T.G. no Soxhlet / %											Média	n	Desvio padrão
Amostra 1	0,91	0,41	0,95	1,16	1,03	1,06	1,35	1,18	1,63	0,94	1,19	1,07	11	0,30
Amostra 2	0,91	1,09	0,97	0,92	0,94	0,94	0,91	1,00	0,99	0,81	0,86	0,94	11	0,08
Amostra 3	0,60	0,52	0,90	1,31	1,05	1,13	1,06	1,07	1,26	1,16	1,07	1,01	11	0,25
Amostra 4	1,14	1,13	1,09	1,17	1,21	1,12	0,71	0,59	1,15	1,16	1,13	1,05	11	0,20
Amostra 5	1,34	0,92	1,07	1,53	0,96	0,94	0,94	0,99	1,14	0,57	1,60	1,09	11	0,30
Média												1,03		0,23

Tabela C.2 - Resultados obtidos com pelo Ac no Soxtec.

	T.G. no Soxtec / %											Média	n	Desvio padrão
Amostra 1	0,52	0,60	0,52	0,74	0,45	0,63	0,48	0,64	0,64	0,61	0,52	0,44	12	0,08
Amostra 2	0,78	0,98	0,82	0,97	0,89	0,79	0,65	0,80	0,93	0,64	0,73	0,61	12	0,12
Amostra 3	0,67	0,75	0,71	0,49	0,83	0,51	0,47	0,81	0,69	0,68	0,86	0,66	12	0,14
Amostra 4	0,94	0,97	0,65	0,99	0,56	0,72	0,85	0,60	0,93	0,74	0,57	0,33	12	0,17
Amostra 5	0,92	1,16	1,02	1,02	1,47	0,97	0,92	1,14	1,15	1,29	1,31	1,23	12	0,18
Média												0,78		0,14

Tabela C.3 - Resultados obtidos com pelo da separação (S) no Soxhlet.

	T.G. no Soxhlet / %											Média	n	Desvio padrão
Amostra 1	5,44	5,50	5,22	5,31	4,19	5,27	5,20	5,43	5,53	5,20	5,24	5,23	11	0,37
Amostra 2	5,11	5,03	4,78	5,28	5,19	5,04	4,95	5,23	5,16	5,20	4,76	5,07	11	0,17
Amostra 3	4,99	5,32	5,60	5,23	5,16	5,09	5,22	5,07	5,22	5,14	4,58	5,15	11	0,25
Amostra 4	5,64	5,81	5,53	5,42	5,54	5,15	5,30	5,64	5,49	5,52	5,48	5,50	11	0,18
Amostra 5	5,33	5,10	5,25	5,44	5,46	4,80	5,30	5,31	5,37	5,52	5,09	5,27	11	0,21
Média												5,24		0,23

Tabela C.4 - - Resultados obtidos com pelo da separação (S) no Soxtec.

	T.G. no Soxtec / %												Média	n	Desvio padrão
Amostra 1	4,85	4,90	4,60	5,15	4,81	5,00	5,03	4,78	4,84	4,75	4,74	4,51	4,83	12	0,15
Amostra 2	4,89	4,90	4,70	4,69	4,86	4,47	4,95	5,01	4,73	4,92	4,91	4,90	4,83	12	0,16
Amostra 3	4,87	5,10	4,88	5,10	5,07	5,18	5,17	5,02	5,06	4,93	5,10	4,76	5,02	12	0,11
Amostra 4	5,17	5,38	5,25	5,10	5,27	4,98	4,96	5,26	5,11	5,20	5,12	5,38	5,18	12	0,13
Amostra 5	4,89	5,02	5,02	5,21	4,99	5,03	5,08	5,36	5,26	5,00	5,17	4,80	5,07	12	0,14
Média												4,99		0,14	

Apêndice D - Ensaios realizados com as diferentes condições de extração no Soxtec

Neste apêndice são apresentados todos os resultados obtidos para os ensaios de onde se fez variar as condições de extração.

DCM

Tabela D.1 - Resultados obtidos para as condições de extração 1.

Data	Lote	T2 / °C	t1 / min	t2 / min	Posição no Soxtec	T.G. Soxtec / %	T.G. Soxtec Média / %	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	% Solv. Recuper.	% Solv. Retido no Cartucho e Amostra	% Solv. Perdido
11/abr	B2 SU 130731 Acabado	70	40	40	1	1,2	1,2	0,8	1,4	1,1	33%	34%	34%
					4	1,2							
					8	1,2							
					11	1,2							
	PAES48 13175 Bom Separ.				2	3,7	3,5	2,8	3,7	3,3			
					5	3,1							
					9	3,7							
					12	3,3							
12/abr	PAES48 13175 Bocados Separ.				1	5,6	5,1	5,9	4,7	5,3	39%	30%	32%
					4	5,0							
					7	4,5							
					9	5,4							
	BCNE20 13142 Bom Desengordur.				1	0,7	0,7	0,8	0,6	0,7	36%	34%	31%
					5	0,6							
					8	0,7							
					9	0,7							
	BCNE20 13142 Bocados Desengordur.	3	1,2	0,8	1,1	1,6	1,4						
		4	0,6										
		10	0,6										
		11	0,7										

Tabela D.2 - Resultados obtidos para as condições de extração 2.

Data	Lote	T2 / °C	t1 / min	t2 / min	Quantid. Solv. Utiliz. /mL	Posição no Soxtec	T.G. Soxtec / %	T.G. Soxtec Média / %	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	% Solv. Recuper.	% Solv. Retido no Cartucho e	% Solv. Perdido
16/abr	B2 SU 130731 Acabado	80	40	40	80	1	1,2	1,2	0,8	1,4	1,1	36%	36%	29%
	2					1,3								
	3					1,3								
	4					1,1								
	9					4,1	3,9	2,8	3,7	3,3				
	10					4,0								
	11					3,9								
	12					3,6								
	5					5,7	5,7	5,9	4,7	5,3	41%	32%	29%	
	6					5,7								
	7					5,5								
	8					5,7								
17/abr	BCNE20 13142 Bom Desengordur.	80	40	40	80	1	0,7	0,7	0,8	0,6	0,7	36%	32%	33%
	4					0,6								
	5					0,6								
	11					0,8								
	3					0,8	0,7	1,1	1,6	1,4	41%	34%	25%	
	6					0,7								
	7					0,6								
	8					0,8								

Tabela D.3 - Resultados obtidos para as condições de extração 3.

Data	Lote	T2 / °C	t1 / min	t2 / min	Posição no Soxtec	T.G. Soxtec / %	T.G. Soxtec Média / %	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	% Solv. Recuper.	% Solv. Retido no Cartucho e	% Solv. Perdido			
18/abr 23/abr	PAES48 13175 Bom Separ.	90	50	20	1	3,3	3,4	2,8	3,7	3,3	39%	36%	25%			
					2	3,3										
					9	3,7										
					12	3,3										
	PAES48 13175 Bocados Separ.				3	5,3	5,5	5,9	4,7	5,3	37%	33%	31%			
					6	5,4										
					7	5,6										
					11	5,7										
	B2 SU 130731 Acabado				4	1,0	1,1	0,8	1,4	1,1				40%	31%	29%
					5	1,0										
					8	1,2										
					10	1,1										
24/abr	BCNE20 13142 Bom Desengordur.	2	0,6	0,7	0,8	0,6	0,7	44%	35%	21%						
		6	0,6													
		8	0,9													
		9	0,7													
	BCNE20 13142 Bocados Desengordur.	4	0,5	0,5	1,1	1,6	1,4	44%	35%	21%						
		5	0,5													
		7	0,6													
		12	0,5													

Tabela D.4 - Resultados obtidos para as condições de extração 4.

Data	Lote	T2 / °C	t1 / min	t2 / min	Posição no Soxtec	T.G. Soxtec / %	T.G. Soxtec Média / %	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	% Solv. Recuper.	% Solv. Retido no Cartucho e	% Solv. Perdido
22/mai	PAES48 13175 Bom Separ.	90	40	40	1	3,8	3,7	2,8	3,7	3,3	31%	36%	34%
	2				3,7								
	9				3,6								
	PAES48 13175 Bocados Separ.				3	5,7	5,8	5,9	4,7	5,3			
	10				6,0								
	12				5,7								
	B2 SU 130731 Acabado				4	1,4	1,4	0,8	1,4	1,1			
	6				1,3								
	8				1,4								
	BCNE20 13142 Bom Desengord.				5	1,0	1,0	0,8	0,6	0,7			
	7				0,9								
	11				1,0								
22/mai	BCNE20 13142 Bocados Desengord.				2	1,1	1,1	1,1	1,6	1,4	25%	40%	25%

Tabela D.5 - Resultados obtidos para as condições de extração 5.

Data	Lote	T2 / °C	t1 / min	t2 / min	Posição no Soxtec	T.G. Soxtec /	T.G. Soxtec	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	% Solv. Recuper.	% Solv. Retido no Cartucho e	% Solv. Perdido
23/mai	PAES48 13175 Bom Separ.	90	30	30	1	3,7	3,6	2,8	3,7	3,3	16%	34%	51%
					4	3,4							
					11	3,5							
	PAES48 13175 Bocados Separ.				2	5,6	5,5	5,9	4,7	5,3			
					6	4,9							
					10	5,9							
	B2 SU 130731 Acabado				3	1,0	1,0	0,8	1,4	1,1			
					7	0,9							
					9	1,0							
	BCNE20 13142 Bom Desengord.				5	0,8	0,8	0,8	0,6	0,7			
					8	0,9							
					10	0,8							

Tabela D.6 - Resultados obtidos para as condições de extração 6.

Data	Lote	T2 / °C	t1 / min	t2 / min	Posição no Soxtex	T.G. Soxtec / %	T.G. Soxtec	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	% Solv. Recuper.	% Solv. Retido no Cartucho e	% Solv. Perdido
30/mai	B2 SU 130731 Acabado	90	20	60	1	1,2	1,2	0,8	1,4	1,1	28%	31%	52%
					5	1,3							
					9	1,2							
	PAES48 13175 Bocados Separ.				2	6,0	5,6	5,9	4,7	5,3			
					4	5,4							
					11	5,5							
	BCNE20 13142 Bom Desengord.				3	0,8	0,9	0,8	0,6	0,7			
					8	1,0							
					12	0,8							
	PAES48 13175 Bom Separ.				6	3,8	3,7	2,8	3,7	3,3			
					7	3,8							
					10	3,4							

HX

Tabela D.7 - Resultados obtidos para as condições de extração 7.

Data	Lote	T1 / °C	T2 / °C	t1 / min	t2 / min	Posição no Soxtec	T.G. Soxtec / %	T.G. Soxtec Média / %	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	% Solv. Recuper.	% Solv. Retido no Cartucho e	% Solv. Perdido
24/abr	BCNE20 13142 Bom Desengordur. (ABERTO)	20	100	20	60	1	0,7	0,6	0,8	0,6	0,7	52%	13%	36%
	4					0,4								
	9					0,6								
	12					0,5								
	BCNE20 13142 Bocados Desengordur. (ABERTO)					2	0,4	0,4	1,1	1,6	1,4			
	5					0,4								
	10					0,4								
	B2 SU 130731 Acabado					11	0,4	1,0	0,8	1,4	1,1			
						3	1,0							
						6	1,0							
						7	1,0							
	30/abr					PAES48 13175 Bom Separ.					8			
1		3,1												
2		3,0												
8		3,7												
PAES48 13175 Bocados Separ.		10	3,5	5,1	5,9	4,7					5,3			
		3	4,6											
		5	5,5											
		9	4,8											
						11	5,6							

Tabela D.8 - Resultados obtidos para as condições de extração 8.

Data	Lote	T1 / °C	T2 / °C	t1 / min	t2 / min	Posição no Soxtec	T.G. Soxtec / %	T.G. Soxtec Média / %	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	T.G. Soxhlet	% Solv. Retido no Cartucho e	% Solv. Perdido
30/abr	PAES48 13175 Bocados Separ.	20	100	50	20	1	5,1	4,9	5,9	4,7	5,3	56%	14%	31%
						5	4,9							
						7	5,2							
						10	4,6							
	PAES48 13175 Bom Separ.					4	3,4	3,4	2,8	3,7	3,3			
						6	3,3							
8						3,3								
9						3,5								
02/mai	BCNE20 13142 Bom Desengordur.					1	0,5	0,6	0,8	0,6	0,7	59%	20%	20%
						5	0,6							
						10	0,5							
						12	0,6							
	BCNE20 13142 Bocados Desengordur.	2	0,3	0,4	1,1	1,6	1,4							
		6	0,6											
		7	0,4											
		9	0,4											
	B2 SU 130731 Acabado	3	1,0	0,9	0,8	1,4	1,1							
		4	0,9											
		8	0,8											
		11	0,8											

Tabela D.9 - Resultados obtidos para as condições de extração 9.

Data	Lote	T1 / °C	T2 / °C	t1 / min	t2 / min	Posição no Soxtec	T.G. Soxtec / %	T.G. Soxtec Média / %	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	% Solv. Recuper.	% Solv. Retido no Cartucho e Amostra	% Solv. Perdido
24/abr	B2 SU 130731 Acabado	19	90	40	40	1	0,8	0,8	0,8	1,4	1,1	57%	18%	25%
	5					0,7								
	7					0,8								
	10					0,8								
	BCNE20 13142 Bom Desengordur.					2	0,6	0,7	0,8	0,6	0,7			
	4					0,7								
	8					0,9								
	9					0,6								
	BCNE20 13142 Bocados Desengordur.					3	0,2	0,6	1,1	1,6	1,4			
	6					1,4								
	11					0,3								
	12					0,3								
30/abr	PAES48 13175 Bom Separ.	1	3,3	3,5	2,8	3,7	3,3	57%	18%	25%				
	2	3,5												
	8	3,6												
	12	3,6												
	PAES48 13175 Bocados Separ.	3	5,3	5,5	5,9	4,7	5,3							
	5	5,8												
	9	5,2												
	10	5,5												

Tabela D.10 - Resultados obtidos para as condições de extração 10.

Data	Lote	T1 / °C	T2 / °C	t1 / min	t2 / min	T.G. Soxtec / %	T.G. Soxtec Média / %	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	% Solv. Recuper.	% Solv. Retido no Cartucho e	% Solv. Perdido
24/mai	BCNE20 13142 Bom Desengord.	100	40	40	1	0,8	0,8	0,8	0,6	0,7	51%	23%	26%
					6	0,6							
					10	1,0							
	PAES48 13175 Bom Separ.				2	3,2	3,1	2,8	3,7	3,3			
					8	3,1							
					12	3,0							
	PAES48 13175 Bocados Separ.				3	5,0	5,1	5,9	4,7	5,3			
					9	5,2							
					11	5,0							
	B2 SU 130731 Acabado				4	0,9	0,9	0,8	1,4	1,1			
					5	0,9							
					7	0,9							
27/mai	BCNE20 13142 Bocados Desengord.				1	0,9	0,9	1,1	1,6	1,4	45%	29%	26%

Tabela D.11 - Resultados obtidos para as condições de extração 11.

Data	Lote	T _{ebulição} / °C	t _{ebulição} /min	t _{lavagem} /min	t _{recup.} / Solv.	Peso do Provete /	Quantid. Solv. Utiliz.	Posição no Soxtec	T.G. Soxtec / %	T.G. Soxhlet Média / %	T.G. Soxhlet Ensaio 1 / %	T.G. Soxhlet Ensaio 2 / %	T.G. Soxhlet Média / %	% Solv. Recuper.	% Solv. Retido no Cartucho e	% Solv. Perdido						
29/mai	BCNE20 13142 Bom Desengord.	100	30	30	15	5	80	1	0,8	0,7	0,8	0,6	0,7	58%	16%	26%						
								4	0,7													
								7	0,7													
	PAES48 13175 Bocados Separ.							2	5,4	5,1	5,9	4,7	5,3									
								3	5,2													
								8	4,7													
	PAES48 13175 Bom Separ.							5	3,4	3,5	2,8	3,7	3,3	59%	14%	26%						
								10	3,7													
								11	3,4													
	B2 SU 130731 Acabado							6	0,9	1,0	0,8	1,4	1,1									
								9	1,1													
								12	1,1													

Apêndice E - Contagem de ciclos no Soxhlet

Neste apêndice é apresentada as contagens de ciclos no Soxhlet realizadas após verificar a elevada variabilidade dos resultados.

Tabela E.1 - Contagem de ciclos no Soxhlet.

Data	04/abr						05/abr						
Posição	Das 11h15 até às	Das 12h15 até às	Das 13h35 até às	Observações	Lote	T.G. / %	Extrator	Das 11h até às 12h	Das 12h até às 13h	Das 13h até às 14h	Observações	Lote	T.G. / %
1	7 ciclos	8 ciclos	8 ciclos		L1 130391 Acabado Suflado	1,2	8	5 ciclos	7 ciclos	7 ciclos		OFP 3296 FHA 3	0,4
2	4 ciclos	7 ciclos	4 ciclos	Nesta posição ficou um dos extratores em que não ocorreu nenhum ciclo em ensaios anteriores. No entanto, neste ensaio ocorreu vários ciclos durante as 3h de extração.	L2 130901 Acabado Pré-Suflado	1,1	—	—	—	—		—	—
3	—	—	—		—	—	—	—	—	—		—	—
4	—	—	—		—	—	9	1 ciclo	0 ciclos	0 ciclos	O único ciclo que se verificou, ocorreu após ajuste do cartucho.	PAES48 13133 Bom Separ.	3,6
5	2 ciclos	4 ciclos	4 ciclos		PANE 13130 Bocados Separ.	7,5	6	5 ciclos	6 ciclos	6 ciclos		PAES48 13133 Bocados Separ.	7,1
6	6 ciclos	4 ciclos	4 ciclos		PAES 13114 Bom Separ.	5,2	5	3 ciclos	3 ciclos	3 ciclos		OFP 3310 FHA 1	1,6
7	4 ciclos	5 ciclos	5 ciclos	Na primeira hora , o primeiro ciclo deu-se após ajuste do cartucho.	PAES 13114 Bocados Separ.	9	4	3 ciclos	0 ciclos	0 ciclos	O primeiro ciclo que se verificou na primeira hora, ocorreu após um ajuste do cartucho. Nesta posição ficou um dos extratores em que não ocorreu nenhum ciclo em ensaios anteriores.	OFP 3310 FHA 2	0,5
8	A manta não está a funcionar!						A manta não está a funcionar!						

Tabela E.2 - Contagem de ciclos no Soxhlet (continuação da Tabela E.1).

Data		04/abr					05/abr						
Posição	Das 11h15 até às	Das 12h15 até às	Das 13h35 até às	Observações	Lote	T.G. / %	Extrator	Das 11h até às 12h	Das 12h até às 13h	Das 13h até às 14h	Observações	Lote	T.G. / %
9	8 ciclos	10 ciclos	9 ciclos	Foi necessário fazer um ajuste no cartucho, uma vez que este estava muito próximo do condensador.	BCNE 13162 Bocados Separ.	19,7					Inicialmente, colocou-se um cartucho com amostra nesta posição, no entanto após algum tempo de extração que o solvente não estava em ebulição no balão, pelo que se verificou que a manta não estava a aquecer. A manta desta posição deixou de funcionar!	OFP 3310 FH 3	
10	3 ciclos	4 ciclos	4 ciclos	Na primeira hora , o primeiro ciclo deu-se após ajuste do cartucho.	BCNE 13162 Bom Separ.	13,6	2	4 ciclos	6 ciclos	5 ciclos		OFP 3296 FHA 1	0,4
11	1 ciclo	0 ciclos	0 ciclos	O único ciclo que se verificou, ocorreu após ajuste no cartucho. Nesta posição ficou um dos extratores em que não ocorreu nenhum ciclo em ensaios anteriores.	BVES 13147 Bom Separ.	0,8	3	3 ciclos	4 ciclos	4 ciclos		OFP 3296 FHA 2	0,7

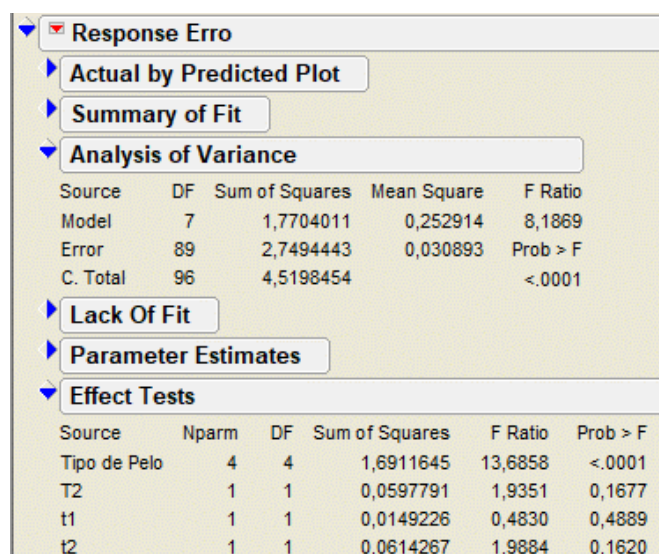
Tabela E.3 - Segunda contagem de ciclos no Soxhlet.

Data	08/abr							09/abr						
Posição	Extrator	1ª hora	2ª hora	3ª hora	Observações	Lote	T.G. / %	Extrator	1ª hora	2ª hora	3ª hora	Observações	Lote	T.G. / %
1	7	9 ciclos	10 ciclos	10 ciclos		PAES 13122 Bom Desengordur.	1,1	6	6 ciclos	7 ciclos	8 ciclos		BSJNE 13144 Bocados Desengordur.	1,1
2	3	7 ciclos	6 ciclos	8 ciclos		PANE 13130 Bocados Desengordur.	1,0	11	3 ciclos	6 ciclos	6 ciclos	O segundo ajuste da primeira hora de extração deu-se após ajuste do cartucho.	BAES 13114 Bocados Desengordur.	1,0
3	6	0 ciclos	0 ciclos	0 ciclos	Não se verificou nenhum ciclo durante a extração; no entanto, durante a extração esteve sempre "correr" um caudal de solvente no balão.	Lebre 13060 Bocados Desengordur.	0,8	3	6 ciclos	7 ciclos	7 ciclos		BCNE 13140 Bocados Desengordur.	0,7
4	9	0 ciclos	0 ciclos	0 ciclos	Não se verificou nenhum ciclo durante a extração; no entanto, durante a extração esteve sempre "correr" um caudal de solvente no balão. É de realçar que este extrator também não verificou nenhum ciclo no ensaio anterior na mesma posição.	PAES 13121 Bocados Desengordur.	0,8	7	2 ciclos	1 ciclo	0 ciclos	Os dois primeiros ciclos da extração ocorreram após um ajuste do cartucho. Nos últimos 3 ensaios feitos nesta manta, com extratores diferentes, não se tem verificado a ocorrência de ciclos ou caso se verifique a ocorrência de algum ciclo, não chega a atingir os 6 ciclos/h.	PANE 13132 Bom Desengordur.	0,5
5	5	5 ciclos	6 ciclos	6 ciclos		BADI 13124 Separ.	1,3	1	3 ciclos	4 ciclos	6 ciclos	O primeiro ciclo observado nesta extração ocorreu após ajuste do cartucho.	PCNE 13137 Bocados Desengordur.	0,7
6	4	1 ciclo	0 ciclos	0 ciclos	Não se verificou nenhum ciclo durante a extração; no entanto, durante a extração esteve sempre "correr" um caudal de solvente no balão. É de realçar que este extrator também não verificou nenhum ciclo em ensaios anteriores em posições diferentes.	BADI 13126 Separ.	1,0	9	6 ciclos	6 ciclos	7 ciclos	O primeiro ciclo na primeira hora de extração deu-se após um ajuste do cartucho. <u>Nos ensaios anteriores não estava a ocorrer nenhum ciclo neste extrator, no entanto a causa pode estar associada à manta na posição 4, pois neste ensaio com diferente extrator não se verificou novamente nenhum ciclo.</u>	CE 131491 Acabado	0,8
7	1	4 ciclos	4 ciclos	5 ciclos		PCNE48 13123 Bocados Desengordur.	1,0	2	4 ciclos	5 ciclos	5 ciclos		PANE 13132 Bocados Desengordur.	0,7
8	8	5 ciclos	7 ciclos	7 ciclos		PARJ48 13168 Bom Desengordur.	0,5	5	6 ciclos	7 ciclos	7 ciclos		BAES 12987 Bom Desengordur.	1,0
9	2	5 ciclos	6 ciclos	6 ciclos		PANE48 13112 Bocados Desengordur.	3,0	8	4 ciclos	7 ciclos	6 ciclos		BAES 13073 Bocados Desengordur.	0,8
10	10	8 ciclos	8 ciclos	9 ciclos		B2 SU 130991 Acabado	1,0	10	7 ciclos	7 ciclos	7 ciclos		BAES 13082 Bocados Desengordur.	0,6
11	11	0 ciclos	6 ciclos	6 ciclos	Não se verificou nenhum ensaio na primeira hora, mas a partir da segunda hora, já se verificou os 6 ciclos/h.	B3 SU 129861 Acabado	1,3	4	1 ciclos	0 ciclos	0 ciclos	O único ciclo desta extração ocorreu só quando se inclinou um pouco o extrator. É de realçar que este extrator também não verificou nenhum ciclo em ensaios anteriores em posições diferentes.	BCNE 13069 Bocados Desengordur.	0,7

Apêndice F - Tabelas ANOVA da análise no programa JMP para o solvente DCM

Neste apêndice estão representadas as tabelas ANOVA de onde se analisou o efeito de 2 fatores (tipo de pelo e condições de extração) no erro absoluto com DCM e o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para cada tipo de pelo.

Tabela F.1 - Tabela ANOVA para o efeito de 2 fatores (tipo de pelo e condições de extração) no erro absoluto com DCM.



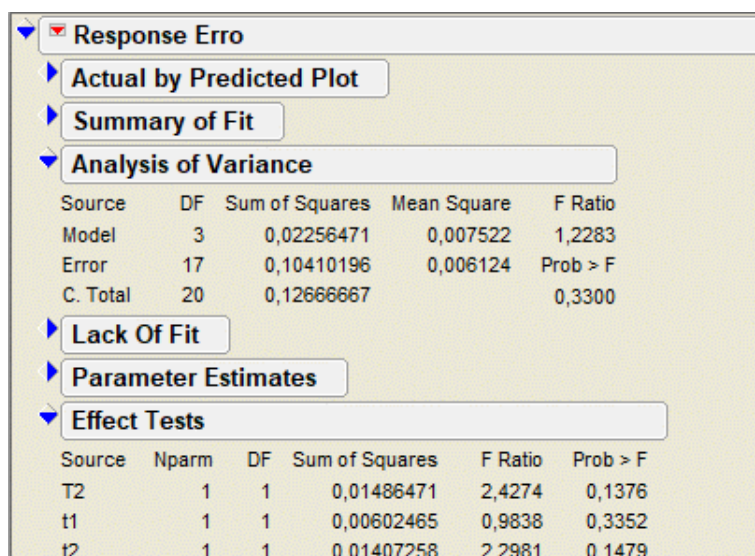
The screenshot shows the 'Response Error' window in JMP. It includes several tabs: 'Actual by Predicted Plot', 'Summary of Fit', 'Analysis of Variance', 'Lack Of Fit', 'Parameter Estimates', and 'Effect Tests'. The 'Analysis of Variance' table is expanded, showing the following data:

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	7	1,7704011	0,252914	8,1869
Error	89	2,7494443	0,030893	Prob > F
C. Total	96	4,5198454		<.0001

Below this, the 'Effect Tests' table is also expanded, showing the following data:

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Tipo de Pelo	4	4	1,6911645	13,6858	<.0001
T2	1	1	0,0597791	1,9351	0,1677
t1	1	1	0,0149226	0,4830	0,4889
t2	1	1	0,0614267	1,9884	0,1620

Tabela F.2 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para pelo Ac.



The screenshot shows the 'Response Error' window in JMP. It includes several tabs: 'Actual by Predicted Plot', 'Summary of Fit', 'Analysis of Variance', 'Lack Of Fit', 'Parameter Estimates', and 'Effect Tests'. The 'Analysis of Variance' table is expanded, showing the following data:

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	3	0,02256471	0,007522	1,2283
Error	17	0,10410196	0,006124	Prob > F
C. Total	20	0,12666667		0,3300

Below this, the 'Effect Tests' table is also expanded, showing the following data:

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
T2	1	1	0,01486471	2,4274	0,1376
t1	1	1	0,00602465	0,9838	0,3352
t2	1	1	0,01407258	2,2981	0,1479

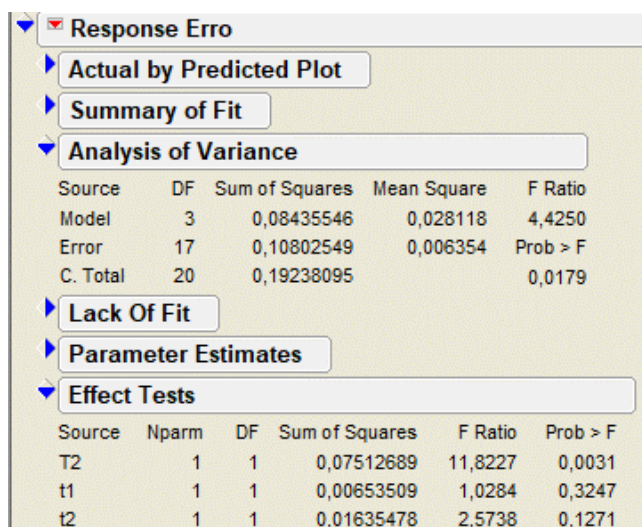
Tabela F.3 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para pelo BmS.

Response Error					
Actual by Predicted Plot					
Summary of Fit					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	
Model	3	0,2170319	0,072344	1,3149	
Error	17	0,9353490	0,055021		Prob > F
C. Total	20	1,1523810			0,3021
Lack Of Fit					
Parameter Estimates					
Effect Tests					
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
T2	1	1	0,00366050	0,0665	0,7996
t1	1	1	0,03852387	0,7002	0,4143
t2	1	1	0,15003041	2,7268	0,1170

Tabela F.4 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para pelo BcS.

Response Error					
Actual by Predicted Plot					
Summary of Fit					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	
Model	3	0,03309132	0,011030	0,2185	
Error	17	0,85833725	0,050490		Prob > F
C. Total	20	0,89142857			0,8822
Lack Of Fit					
Parameter Estimates					
Effect Tests					
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
T2	1	1	0,00227227	0,0450	0,8345
t1	1	1	0,00670743	0,1328	0,7200
t2	1	1	0,00031367	0,0062	0,9381

Tabela F.5 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para pelo BmD.



Response Errro

Actual by Predicted Plot

Summary of Fit

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	3	0,08435546	0,028118	4,4250
Error	17	0,10802549	0,006354	Prob > F
C. Total	20	0,19238095		0,0179

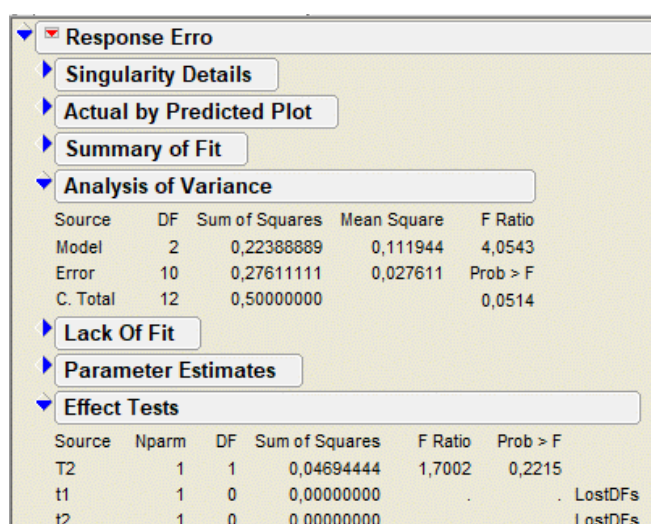
Lack Of Fit

Parameter Estimates

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
T2	1	1	0,07512689	11,8227	0,0031
t1	1	1	0,00653509	1,0284	0,3247
t2	1	1	0,01635478	2,5738	0,1271

Tabela F.6 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) a 3 níveis no erro absoluto para pelo BcD.



Response Errro

Singularity Details

Actual by Predicted Plot

Summary of Fit

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	0,22388889	0,111944	4,0543
Error	10	0,27611111	0,027611	Prob > F
C. Total	12	0,50000000		0,0514

Lack Of Fit

Parameter Estimates

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
T2	1	1	0,04694444	1,7002	0,2215
t1	1	0	0,00000000	.	LostDFs
t2	1	0	0,00000000	.	LostDFs

Apêndice G - Modelo do JMP que permite determinação das condições de extração que maximizam a extração no Soxtec com DCM

Neste apêndice são apresentados os gráficos juntamente com as tabelas da ANOVA do estudo realizado para determinação das condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec com DCM.

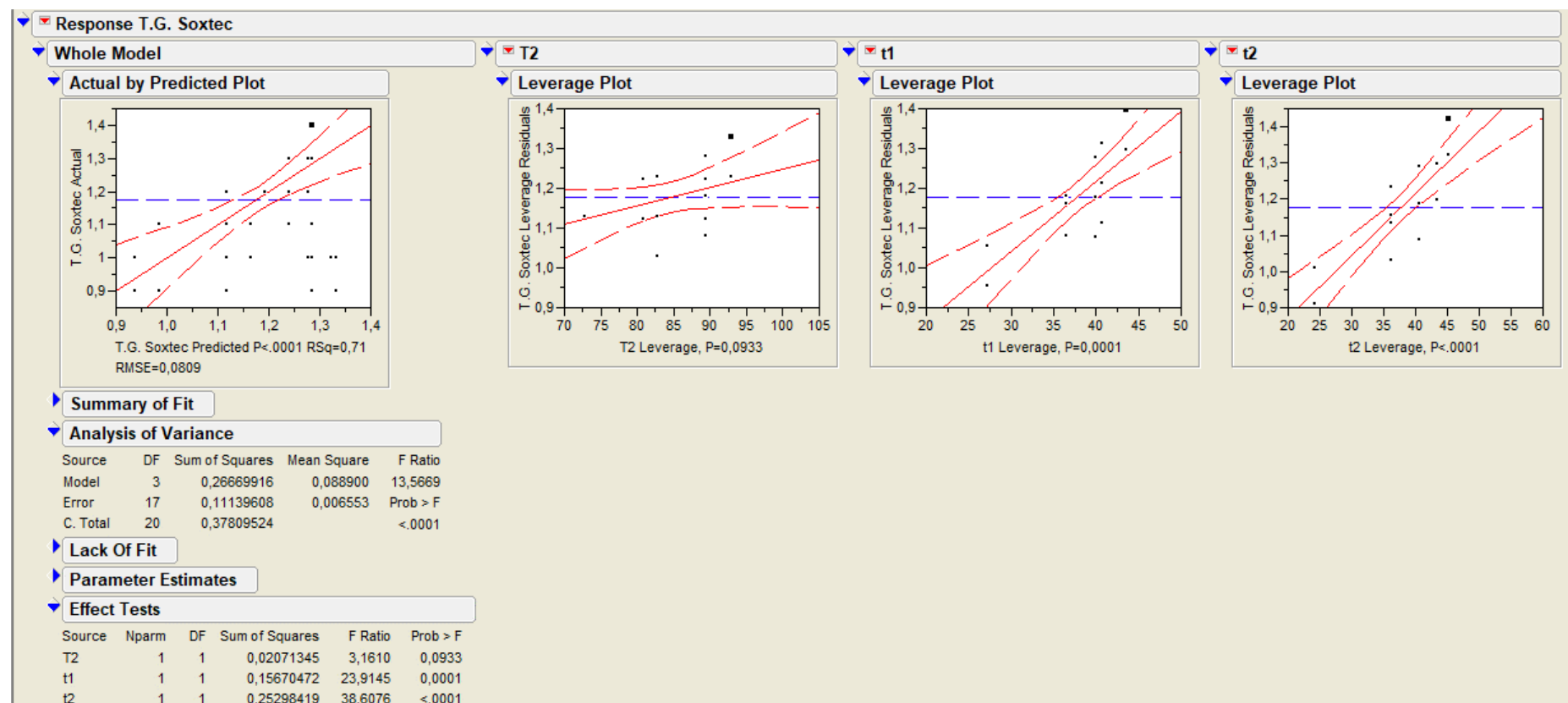


Figura G.1 - Condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec para pelo Ac e tabela ANOVA.

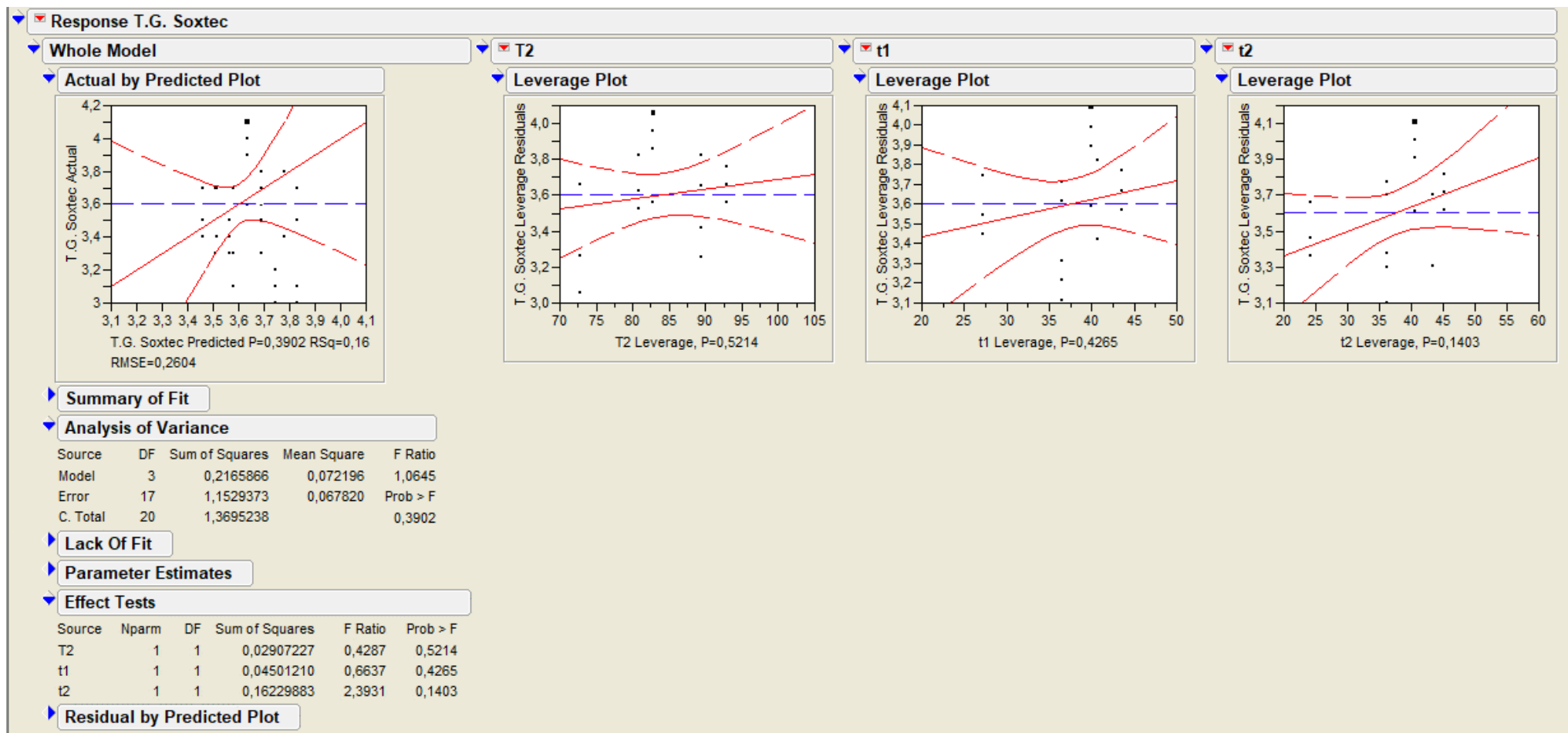


Figura G.2 - Condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec para pelo BmS e tabela ANOVA.

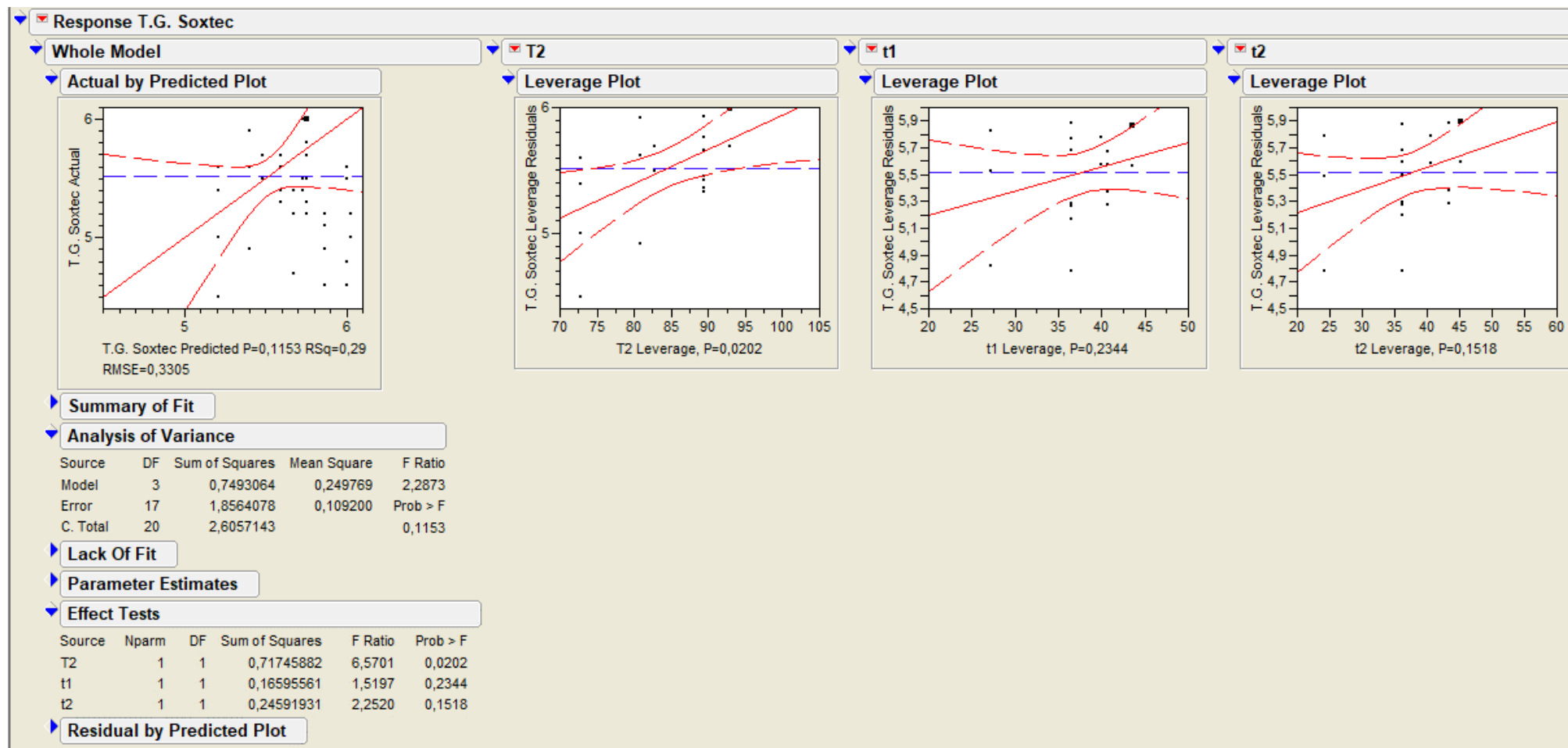


Figure G.3 - Condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec para pelo BcS e tabela ANOVA.

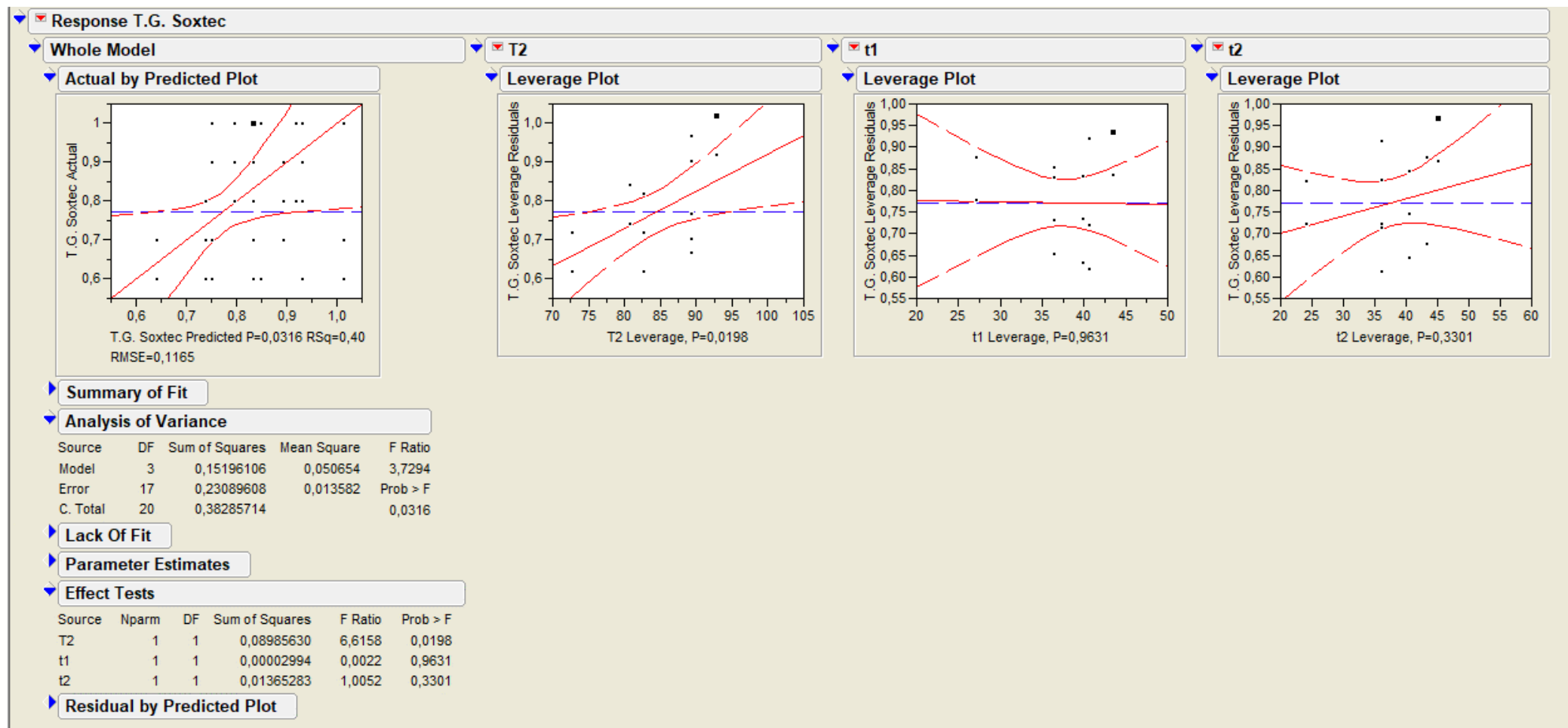


Figure G.4 - Condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec para pelo BmD e tabela ANOVA.

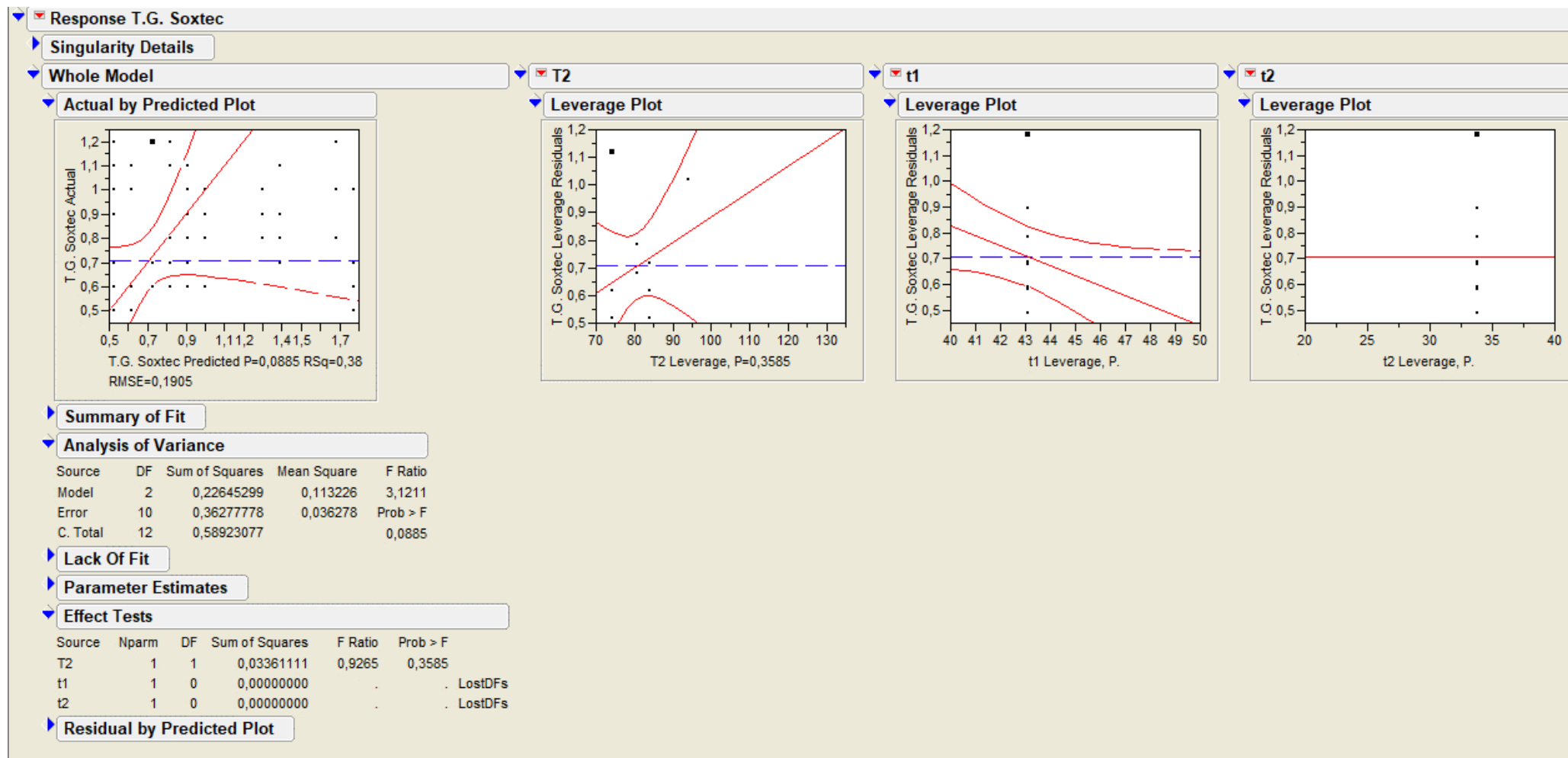
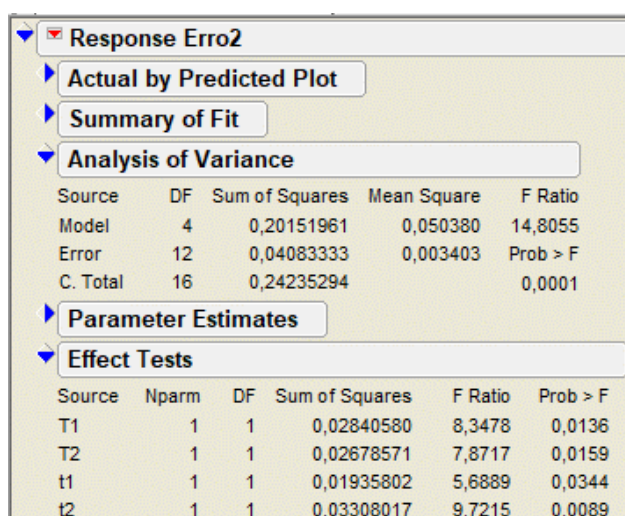


Figure G.5 - Condições de extração que maximizam a extração de gordura no Soxtec para pelo BcD e tabela ANOVA.

Apêndice H - Tabelas ANOVA da análise no programa JMP para o solvente HX

Neste apêndice estão representadas as tabelas ANOVA de onde se analisou o efeito de 1 fator (condições de extração) a 4 níveis no erro absoluto 2.

Tabela H.1 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) no erro absoluto 2 com HX para pelo Ac.



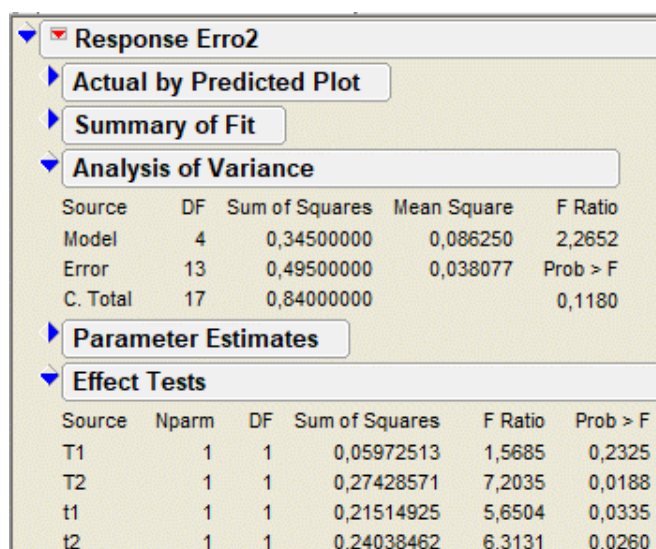
The screenshot shows the JMP interface for 'Response Erro2'. The 'Analysis of Variance' table is expanded, showing the following data:

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Model	4	0,20151961	0,050380	14,8055	
Error	12	0,04083333	0,003403		Prob > F
C. Total	16	0,24235294			0,0001

The 'Effect Tests' table is also expanded, showing the following data:

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
T1	1	1	0,02840580	8,3478	0,0136
T2	1	1	0,02678571	7,8717	0,0159
t1	1	1	0,01935802	5,6889	0,0344
t2	1	1	0,03308017	9,7215	0,0089

Tabela H.2 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) no erro absoluto 2 com HX para pelo BmS.



The screenshot shows the JMP interface for 'Response Erro2'. The 'Analysis of Variance' table is expanded, showing the following data:

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Model	4	0,34500000	0,086250	2,2652	
Error	13	0,49500000	0,038077		Prob > F
C. Total	17	0,84000000			0,1180

The 'Effect Tests' table is also expanded, showing the following data:

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
T1	1	1	0,05972513	1,5685	0,2325
T2	1	1	0,27428571	7,2035	0,0188
t1	1	1	0,21514925	5,6504	0,0335
t2	1	1	0,24038462	6,3131	0,0260

Tabela H.3 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) no erro absoluto 2 com HX para pelo BcS.

Response Erro2

Actual by Predicted Plot

Summary of Fit

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	4	0,5502778	0,137569	1,2298
Error	13	1,4541667	0,111859	Prob > F
C. Total	17	2,0044444		0,3458

Parameter Estimates

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
T1	1	1	0,00806719	0,0721	0,7925
T2	1	1	0,25190476	2,2520	0,1573
t1	1	1	0,00851368	0,0761	0,7870
t2	1	1	0,00086538	0,0077	0,9313

Tabela H.4 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) no erro absoluto 2 com HX para pelo BmD.

Response Erro2

Actual by Predicted Plot

Summary of Fit

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	4	0,20083333	0,050208	3,1969
Error	13	0,20416667	0,015705	Prob > F
C. Total	17	0,40500000		0,0492

Parameter Estimates

Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
T1	1	1	0,18514834	11,7890	0,0044
T2	1	1	0,01714286	1,0915	0,3152
t1	1	1	0,00523010	0,3330	0,5737
t2	1	1	0,00778846	0,4959	0,4937

Tabela H.5 - Tabela ANOVA para o efeito de 1 fator (condições de extração) no erro absoluto 2 com HX para pelo BmD.

Response Erro2					
Singularity Details					
Actual by Predicted Plot					
Summary of Fit					
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	
Model	3	0,21326923	0,071090	1,3985	
Error	9	0,45750000	0,050833	Prob > F	
C. Total	12	0,67076923		0,3054	
Parameter Estimates					
Effect Tests					
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
T1	1	0	0,00000000	.	. LostDFs
T2	1	1	0,16200000	3,1869	0,1079
t1	1	0	0,00000000	.	. LostDFs
t2	1	0	0,00000000	.	. LostDFs

Apêndice I - Ensaios realizados para verificação das condições de extração com DCM no Soxtec

Neste apêndice encontram-se os resultados de T.G. obtidos no Soxtec e no Soxhlet para as condições de extração que, de acordo com a análise estatística, permitem maximizar o T.G. obtido no Soxtec com DCM.

Tabela I.1 - T.G. obtido no Soxtec e no Soxhlet para as condições que segundo a análise realizada maximizam o T.G. obtido no Soxtec com DCM.

Lote	T1 / °c	T2 / °c	t1 /min	t2 /min	t3 /min	Soxtec				Soxhlet
						P. Copo vazio / g	2h30 estufa		MÉDIA	
							P. Final / g	T.G. (%)	T.G. (%)	T.G. (%)
B3 SU 133682 Acabado	18	90	40	40	15	41,8931	41,9308	0,8	0,9	0,8
PANE48 13614 Bom Desengord.						41,5579	41,6124	1,1		
						41,9043	41,9465	0,8		
						41,8307	41,8749	0,9		
						41,6156	41,6764	1,2	1,1	1,0
PANE48 13582 Bocados Desengord.						43,1702	43,2223	1,0		
						43,4158	43,4690	1,1		
						41,5941	41,6454	1,0		
						41,8414	41,8733	0,6	0,6	0,7
BCNE20 13661 Bocados Desengord.						43,0160	43,0519	0,7		
						41,5042	41,5428	0,8		
						40,8043	40,8374	0,7		
						41,0734	41,1036	0,6		
Bom Separ.						43,3713	43,3964	0,5	0,9	0,6
						43,3256	43,3660	0,8		
						41,5256	41,5750	1,0		
						41,3892	41,4327	0,9		
Bocados Separ.						42,0820	42,1256	0,9	1,7	1,6
						43,5711	43,6114	0,8		
						41,2931	41,375	1,6		
						41,5033	41,5933	1,8		
Bom Separ.						43,5694	43,6526	1,7	1,9	1,9
						41,5252	41,6161	1,8		
						41,3911	41,4895	2,0		
						43,3630	43,4593	1,9		
Bom Separ.						43,5702	43,6639	1,9	1,6	1,6
	43,0214	43,0906	1,4							
	41,2937	41,3794	1,7							
	41,5054	41,5933	1,8							
PANE48 13582 Bocados Desengord.	40,8093	40,8902	1,6	0,6	0,7					
	43,0192	43,0524	0,7							
	41,5029	41,5358	0,7							
	41,3706	41,3932	0,5							
	41,5064	41,5273	0,4							
	41,3903	41,4381	1,0							
BCNE20 13661 Bocados Desengord.	43,3629	43,3995	0,7	0,8	0,6					
	41,2994	41,3379	0,8							
	43,1710	43,2112	0,8							
	43,3693	43,4081	0,8							
						42,4013	42,435	0,7		

Apêndice J - Resultados do tempo de secagem após extração no Soxtec

Neste apêndice são apresentados todos os resultados relativo à determinação do tempo de secagem após extração no Soxtec.

Tabela J.1 - Percentagem de variação de peso entre 4 h e 6 h e entre 5 h e 6 h.

Tipo de Pelo	Lote	DCM				HX					
		M _{4 h} / g	ΔM _{4 h-6 h}	M _{5 h} / g	ΔM _{5 h-6 h}	M _{6 h} / g	M _{4 h} / g	ΔM _{4 h-6 h}	M _{5 h} / g	ΔM _{5 h-6 h}	M _{6 h} / g
Ac	B2 SU 134921	41,5380	0,00%	41,5389	0,00%	41,5374	41,9262	0,01%	41,9253	0,00%	41,9236
		43,2110	0,01%	43,2112	0,01%	43,2083	41,5826	0,00%	41,5832	0,00%	41,5830
		41,1053	0,00%	41,1084	0,01%	41,1049	41,0927	0,00%	41,0912	0,00%	41,0918
		43,4192	0,01%	43,4211	0,01%	43,4169	41,6290	0,01%	41,6270	0,00%	41,6269
	CN SU 136071	43,1882	0,01%	43,1830	0,01%	43,1853	41,8524	0,00%	41,8524	0,01%	41,8534
		41,524	0,01%	41,5191	0,00%	41,5201	41,0804	0,00%	41,0796	0,00%	41,0802
BmS	BAES20 13568	42,0536	0,00%	42,0551	0,01%	42,0515	42,0697	0,00%	42,0689	0,00%	42,0681
		41,7778	0,01%	41,7795	0,01%	41,7746	43,3971	0,01%	43,3963	0,00%	43,3942
		43,6463	0,00%	43,6476	0,01%	43,6448	42,1263	0,00%	42,1250	0,00%	42,1262
		41,8237	0,00%	41,8253	0,01%	41,8227	42,0570	0,00%	42,0554	0,00%	42,0553
	BAES20 13622	41,5828	0,01%	41,5787	0,00%	41,5783	42,0669	0,00%	42,0654	0,00%	42,0668
		42,0198	0,01%	42,0140	0,00%	42,0157	41,7623	0,00%	41,7616	0,00%	41,7633
BcS	BAES20 13568	41,9485	0,01%	41,9503	-0,01%	41,9450	41,9680	0,01%	41,9654	0,00%	41,9642
		42,2215	0,00%	42,2215	0,00%	42,2201	41,8335	0,01%	41,8304	0,00%	41,8314
		42,2157	0,00%	42,2185	-0,01%	42,2154	43,7472	0,00%	43,7478	0,00%	43,7471
		42,1416	0,00%	42,1430	-0,01%	42,1406	43,7192	0,01%	43,7170	0,00%	43,7156
	BAES20 13622	41,8434	0,01%	41,8400	0,00%	41,8393	43,5020	0,00%	43,4998	0,00%	43,5007
		42,2717	0,01%	42,2646	0,00%	42,2662	41,8502	0,00%	41,8494	0,00%	41,8505
BmD	BCNE20 13548	43,0535	0,01%	43,0514	0,00%	43,0511	41,3236	0,01%	41,3218	0,00%	41,3208
		41,4263	0,01%	41,4234	0,00%	41,4227	41,3866	0,01%	41,3855	0,00%	41,3852
		41,5497	0,00%	41,5475	0,00%	41,5483	42,1102	0,00%	42,1089	0,00%	42,1080
		42,4403	0,02%	42,4381	0,01%	42,4324	43,5932	0,01%	43,5913	0,00%	43,5910
	PAES48 13593	41,9264	0,01%	41,9231	0,00%	41,92	41,6265	0,00%	41,6262	0,00%	41,6280
		43,408	0,01%	43,4039	0,00%	43,40	41,8441	0,00%	41,8422	0,00%	41,8441
BcD	BCNE20 13547	41,5563	0,00%	41,5552	0,00%	41,5544	41,5429	0,00%	41,5415	0,00%	41,5411
		43,3542	0,00%	43,3526	0,00%	43,3523	43,3813	0,01%	43,3811	-0,01%	43,3789
		43,3897	0,01%	43,3875	0,00%	43,3861					
		43,5959	0,00%	43,5945	0,00%	43,5941					
	PAES48 13581	41,8884	0,01%	41,8841	0,00%	41,8840	41,5338	0,00%	41,5327	0,00%	41,5340
		41,6421	0,01%	41,6379	0,00%	41,6379	41,4183	0,00%	41,4157	0,00%	41,4173
							41,9314	0,00%	41,9312	0,00%	41,9326
							43,3965	0,00%	43,3958	0,00%	43,3968

Tabela J.2 - Percentagem de variação de peso entre 1 h e 4 h, 2 h e 4 h e 3 h e 4 h.

Tipo de Pelo	Referência e OF	DCM								HX						
		M _{1 h} / g	ΔM _{1 h-4 h}	M _{2 h} / g	ΔM _{2 h-4 h}	M _{3 h} / g	ΔM _{3 h-4 h}	M _{4 h} / g	M _{1 h} / g	ΔM _{1 h-4 h}	M _{2 h} / g	ΔM _{2 h-4 h}	M _{3 h} / g	ΔM _{3 h-4 h}	M _{4 h} / g	
Ac	B2 SU 130731	42,3881	0,00%	42,3871	0,00%	42,3859	0,00%	42,3864	42,5135	0,01%	42,5093	0,01%	42,5085	0,00%	42,5065	
		42,5850	0,01%	42,5831	0,01%	42,5820	0,00%	42,5806	41,9826	0,01%	41,9776	0,01%	41,9767	0,00%	41,9755	
		44,3420	0,00%	44,3422	0,00%	44,3418	0,00%	44,3404	44,6256	0,01%	44,6226	0,01%	44,6188	0,01%	44,6186	
		44,2568	0,01%	44,2545	0,00%	44,2550	0,00%	44,2540	44,3861	0,02%	44,3861	0,01%	44,3797	0,00%	44,3806	
	L3 PS 133281			42,5995	0,01%	42,5967	0,00%	42,5960			43,3558	0,01%	43,3528	0,00%	43,3532	
				43,4188	0,00%	43,4160	0,00%	43,4168			41,3947	0,01%	41,3918	0,00%	41,3911	
				44,3303	0,01%	44,3261	0,00%	44,3269			43,3919	0,01%	43,3867	0,00%	43,3877	
				44,7570	0,01%	44,7531	0,00%	44,7544			43,5981	0,01%	43,5948	0,00%	43,5946	
	BmS	PAES48 13175	42,7960	0,02%	42,7943	0,01%	42,7922	0,01%	42,7881	42,5861	0,02%	42,5829	0,01%	42,5811	0,00%	42,5803
			42,0087	0,02%	42,0049	0,01%	42,0028	0,00%	42,0022	42,6040	0,02%	42,6024	0,01%	42,5997	0,00%	42,5986
42,8981			0,01%	42,8958	0,01%	42,8929	0,00%	42,8927	44,3388	0,02%	44,3369	0,01%	44,3350	0,00%	44,3324	
42,7917			0,02%	42,7893	0,01%	42,7866	0,00%	42,7850	44,7604	0,01%	44,7574	0,01%	44,7551	0,00%	44,7533	
BCNE20 13379				42,8222	0,01%	42,8174	0,00%	42,8177			41,7392	0,02%	41,7345	0,00%	41,7327	
				44,6249	0,02%	44,6170	0,00%	44,6176			41,9437	0,02%	41,9396	-0,01%	41,9370	
				44,7856	0,01%	44,7800	0,00%	44,7797			42,5023	0,01%	42,4974	0,00%	42,4962	
				44,6905	0,01%	44,6826	0,01%	44,6851			41,2379	0,02%	41,2326	0,00%	41,2310	
BcS	PAES48 13175	42,9669	0,02%	42,9641	0,01%	42,9641	0,00%	42,9608	44,4079	0,02%	44,4038	0,01%	44,3993	0,00%	44,3985	
		43,2707	0,02%	43,2690	0,01%	43,2690	-0,01%	43,2662	43,6312	0,02%	43,6271	0,01%	43,6251	0,00%	43,6244	
		42,8551	0,02%	42,8518	0,01%	42,8518	0,00%	42,8496	44,5797	0,02%	44,5778	0,02%	44,5746	0,01%	44,5707	
		42,3802	0,02%	42,3779	0,01%	42,3779	0,00%	42,3748	42,2512	0,03%	42,2462	0,01%	42,2421	0,00%	42,2402	
	BCNE20 13379			43,1835	0,02%	43,1746	0,00%	43,1760			43,6545	0,02%	43,6480	0,00%	43,6459	
				42,4655	0,01%	42,4606	0,01%	42,4632			41,9884	0,02%	41,9836	0,01%	41,9787	
				45,1510	0,02%	45,1452	0,00%	45,1442			42,1008	0,02%	42,0957	0,01%	42,0927	
				42,6164	0,01%	42,6118	0,00%	42,6109			43,0187	0,01%	43,0150	0,01%	43,0125	

Tabela J.3 - Percentagem de variação de peso entre 1 h e 4 h, 2 h e 4 h e 3 h e 4 h (continuação da Tabela J.2).

Tipo de Pelo	Referência e OF	DCM								HX						
		M _{1 h} / g	ΔM _{1 h-4 h}	M _{2 h} / g	ΔM _{2 h-4 h}	M _{3 h} / g	ΔM _{3 h-4 h}	M _{4 h} / g	M _{1 h} / g	ΔM _{1 h-4 h}	M _{2 h} / g	ΔM _{2 h-4 h}	M _{3 h} / g	ΔM _{3 h-4 h}	M _{4 h} / g	
BmD	BCNE20 13142	42,5921	0,00%	42,5817	0,02%	42,5905	0,00%	42,5910	43,0107	0,00%	43,0094	0,01%	43,0093	0,01%	43,0128	
		43,4194	0,00%	43,4191	0,00%	43,4196	0,00%	43,4192	41,8532	0,00%	41,8534	0,00%	41,8520	0,01%	41,8545	
		44,4949	0,00%	44,4940	0,00%	44,4946	0,00%	44,4936	42,9748	0,00%	42,9741	0,01%	42,9726	0,01%	42,9763	
		41,9948	0,00%	41,9932	0,00%	41,9943	0,00%	41,9935	42,6300	0,00%	42,6258	0,01%	42,6281	0,00%	42,6285	
	PAES48 13372	42,7208	0,01%	42,7187	0,00%	42,7181	0,00%	42,7178		43,0504	0,00%	43,0484	0,00%	43,0484		
		41,8579	0,01%	41,8569	0,00%	41,8561	0,00%	41,8556		41,4248	0,00%	41,4233	0,00%	41,4233		
		42,9890	0,00%	42,9875	0,00%	42,9878	0,00%	42,9871		42,1187	0,01%	42,1161	0,00%	42,1161		
		42,4524	0,01%	42,4514	0,00%	42,4506	0,00%	42,4502		43,6020	0,01%	43,5993	0,00%	43,5993		
	BcD	BCNE20 13142	44,1998	0,00%	44,2002	0,00%	44,1984	0,00%	44,1980	42,5213	0,00%	42,5182	0,01%	42,5176	0,01%	42,5208
			41,8430	0,00%	41,8429	0,00%	41,8423	0,00%	41,8417	42,6439	0,00%	42,6407	0,01%	42,6423	0,00%	42,6437
44,3548			0,00%	44,3540	0,00%	44,3543	0,00%	44,3526	42,6019	0,00%	42,5988	0,01%	42,5999	0,01%	42,6027	
44,7646			0,01%	44,7642	0,01%	44,7619	0,00%	44,7616	42,1626	0,00%	42,1591	0,01%	42,1582	0,01%	42,1608	
PAES48 13372		43,0136	0,01%	43,0113	0,00%	43,0113	0,00%	43,0113		41,5545	0,00%	41,5529	0,00%	41,5529		
		42,1486	0,00%	42,1481	0,00%	42,1475	0,00%	42,1474		41,3881	0,00%	41,3869	0,00%	41,3869		
										43,3877	0,01%	43,3853	0,00%	43,3853		

Tabela J.4 - Percentagem de variação de peso entre 2,5 h e 4 h.

Tipo de Pelo	Referência e OF	DCM			HX		
		$M_{2,5\text{ h}} / \text{g}$	$\Delta M_{2,5\text{ h}-4\text{ h}}$	$M_{4\text{ h}} / \text{g}$	$M_{2,5\text{ h}} / \text{g}$	$\Delta M_{2,5\text{ h}-4\text{ h}}$	$M_{4\text{ h}} / \text{g}$
Ac	B1 SU 132281	41,6153	0,00%	41,6143			
		41,4039	0,00%	41,4023			
		43,4553	0,00%	43,4548			
		42,4420	0,00%	42,4411			
	L4 SU 133291	41,9441	0,01%	41,9465	41,5675	0,00%	41,5672
		43,2283	0,01%	43,2313	43,3747	0,00%	43,3743
		41,8850	0,01%	41,8887	43,4508	0,00%	43,4510
		41,6416	0,01%	41,6442	43,6040	0,00%	43,6043
BmS	PAES48 13605	41,9717	0,00%	41,9716			
		41,5234	0,00%	41,5237			
		42,5226	0,00%	42,5225			
		43,5041	0,00%	43,5043			
	PAES47 13626	43,1442	0,00%	43,1454	43,1434	0,00%	43,1430
		41,6474	0,00%	41,6463	41,6913	0,00%	41,6907
		42,2091	0,00%	42,2097	42,2093	0,00%	42,2083
		40,9365	0,01%	40,9344	40,9297	0,00%	40,9288
BcS	BCNE20 13649	41,8649	0,01%	41,8624			
		42,1148	0,01%	42,1126			
		44,0217	0,00%	44,0195			
		44,2091	0,01%	44,2062			
	BCNE20 13616	42,5669	0,00%	42,5665			
		42,4177	0,00%	42,4185			
		44,3241	0,00%	44,3249	42,9492	0,01%	42,9465
		41,9689	0,00%	41,9704	41,6471	0,01%	41,6424
BmD	PAES48 13580	43,0464	0,00%	43,0471			
		43,3436	0,00%	43,3448			
		41,5277	0,00%	41,5281			
		40,8352	0,00%	40,8342			
	BAES20 13568	43,3502	0,01%	43,3526	41,3252	0,00%	41,3268
		41,3887	0,00%	41,3888	41,3865	0,00%	41,3867
		43,3920	0,00%	43,3935	43,3872	0,00%	43,3882
		43,5957	0,00%	43,5970	42,4202	0,00%	42,4208
BcD	PANE48 13582	43,0552	0,00%	43,0533			
		43,3478	0,00%	43,3457			
		42,1127	0,00%	42,1108			
		40,8262	0,00%	40,8248			
	BAES20 13568	41,3440	0,00%	41,3460	43,0487	0,01%	43,0450
		42,4419	0,00%	42,4432			
		41,5474	0,01%	41,5508	41,3219	0,01%	41,3195
		41,9492	0,01%	41,9514	42,4291	0,01%	42,4254

Anexo A - Ficha técnica dos dois solventes utilizados na realização do presente trabalho



Diclorometano PA

Parâmetro	Unidade	Especificação
1,1 Diclorometano	%	≤0.005
Acidez / alcalinidade	meq/g	≤0.0003
Pureza (GC)	%	≥99.8
Cálcio	ppm	≤0.5
Tetracloroeto de carbono	%	≤0.01
Clorofórmio	%	≤0.01
Cor	APHA	≤5
Cobre	ppm	≤0.02
Cloro livre	ppm	≤0.3
Ferro	ppm	≤0.1
Chumbo	ppm	≤0.05
Magnésio	ppm	≤0.05
Potássio	ppm	≤0.5
Resíduo após evaporação	ppm	≤10
Sódio	ppm	≤0.5
Substâncias escurecidas por H2SO4	APHA	≤5
Fósforo total	ppm	≤0.2
Silício total	ppm	≤0.05
Enxofre total	ppm	≤0.5
Água	%	≤0.02
Zinco	ppm	≤0.1

Observações: Os dados presentes nesta ficha técnica estão conforme os dados fornecidos pelo fabricante.

Material	24577.323
Material description	n-Hexane
Grade	AnalaR NORMAPUR Reag. Ph.Eur., ACS
CAS Number	110-54-3
Molecular formula	C ₆ H ₁₄
Molecular mass	86.18

Characteristics	Specifications
Assay (n-Hexane)	Min. 95 %
Assay (Isomers)	Min. 98.5 %
IR Spectrum	Passes test
Thiophene	Passes test
Acidity	Max. 0.0002 meq/g
Boiling point	68 → 69 °C
Bromine value	Max. 0.5
Colouration	Max. 10 APHA
Density (20/4)	0.658 → 0.662
Density (20/20)	0.659 → 0.663
n 20/D	1.375 → 1.376
Substances coloured by H ₂ SO ₄	Max. 90 APHA
Benzene	Max. 100 ppm
Evaporation residue	Max. 10 ppm
Total S (as SO ₄)	Max. 10 ppm
Water	Max. 100 ppm
Al (Aluminium)	Max. 0.5 ppm
B (Boron)	Max. 0.02 ppm
Ba (Barium)	Max. 0.1 ppm
Ca (Calcium)	Max. 0.5 ppm
Cd (Cadmium)	Max. 0.01 ppm
Co (Cobalt)	Max. 0.02 ppm
Cr (Chromium)	Max. 0.02 ppm
Cu (Copper)	Max. 0.01 ppm
Fe (Iron)	Max. 0.1 ppm
K (Potassium)	Max. 0.1 ppm
Mg (Magnesium)	Max. 0.1 ppm
Mn (Manganese)	Max. 0.02 ppm

>>> Continued on page 2 >>>



Characteristics	Specifications
Na (Sodium)	Max. 0.1 ppm
Ni (Nickel)	Max. 0.01 ppm
Pb (Lead)	Max. 0.01 ppm
Sn (Tin)	Max. 0.1 ppm
Sr (Strontium)	Max. 0.02 ppm
Zn (Zinc)	Max. 0.01 ppm
Conforms to ACS	Passes test
Conforms to Reag. Ph.Eur.	Passes test

Signature

We certify that this batch conforms to the specifications listed above.

This document has been produced electronically and is valid without a signature.

Isabelle Habay, Head of Laboratory - Briare
VWR International S.A.S.; Z.I. de Vaugereau; FR-45250 Briare;
France

Anexo B - Ficha de segurança dos dois solventes utilizados na realização do presente trabalho

Ficha de Dados de Segurança

Diclorometano

Segundo Regulamento (CE) 1907/2006
Número e data da revisão: 2 – 26 Abril 2013
Data de edição: 26 Abril 2013

1. Identificação da substância e da empresa

1.1 Identificação da substância ou do preparado

Denominação:
Diclorometano

1.2 Utilização da substância/preparação:

Para utilizações de laboratório, análise, pesquisa e química fina.

Numero de inscrição REACH: 01-2119480404-41-XXXX

1.3 Identificação da sociedade ou empresa :

José Manuel Gomes dos Santos, LDA
Rua Heróis de Chaimite, Lote C – letra B
Apart. 1023 – 2676-801 Odivelas
Tel. (+351) 219 382 442
e-mail: info@jmg.pt

1.4 Telefone de emergência:

CIAV (Centro de informação Anti-venenos) Tel.: (+351) 808 250 143

2. Identificação dos perigos

Classificação da substância ou mistura.

Classificação Regulamento (CE) N.o. 1272/2008.

Carc. 2

Pictogramas de perigo



Palavra-sinal

Atenção

Advertências de perigo

H351 Suspeito de provocar cancro <indicar a via de exposição se existirem provas concludentes de que o perigo não decorre de nenhuma outra via de exposição>.

Recomendações de prudência

- P201 Pedir instruções específicas antes da utilização.
P202 Não manuseie o produto antes de ter lido e percebido todas as precauções de segurança.
P281 Usar o equipamento de protecção individual exigido.
P308+P313 EM CASO DE exposição ou suspeita de exposição: consulte um médico.
P405 Armazenar em local fechado à chave.
P501 de acordo com a Directiva 94/62/CE e 2008/98/CE .

Classificação (67/548/CEE - 1999/45/CE).

Xn Nocivo

R40

Para o texto completo sobre as frases R mencionadas nesta Secção, ver a Secção 16.

3. Composição/Informação dos componentes

Denominação: Diclorometano
Fórmula: CH₂Cl₂ M.= 84,93 CAS [75-09-2]
Número CE (EINECS): 200-838-9
Número de índice CE: 602-004-00-3
Numero de inscrição REACH: 01-2119480404-41-XXXX

4. Primeiros auxílios

4.1 Indicações gerais:

Em caso de perda de consciência nunca dar de beber nem provocar o vômito.

4.2 Inalação:

Levar a pessoa para um espaço aberto. Em caso de asfixia proceder à respiração artificial. Desapertar as roupas de vestir para liberar as vias respiratórias.

4.3 Contacto com a pele:

Lavar abundantemente com água. Retirar as roupas contaminadas.

4.4 Olhos:

Lavar abundantemente com água (mínimo durante 15 minutos), mantendo as pálpebras abertas. Pedir atenção médica.

4.5 Ingestão:

Evitar o vômito. Risco de aspiração. Não administrar óleos digestivos. Não beber leite. Não beber álcool etílico. Pedir atenção médica.

5. Medidas de luta contra incêndio

5.1 Meios de extinção adequados.

Dióxido de Carbono (CO₂). Espuma. Pó seco.

5.2 Meios de extinção que NÃO se devem utilizar:

Não se conhecem.

5.3 Riscos especiais:

Não combustível. Os vapores são mais densos (pesados) do que o ar, pelo que podem deslocar-se ao nível do solo. Em caso de incêndio podem-se formar vapores tóxicos.

5.4 Equipamentos de protecção:

Roupa e calçados adequados.

6. Medidas a tomar em caso de derrame accidental

6.1 Precauções individuais:

Não inalar os vapores.

6.2 Precauções para a protecção do meio ambiente:

Não permitir a passagem para o sistema de esgotos. Evitar a contaminação do solo, águas e de esgotos.

6.3 Métodos para recolha/limpeza:

Recolher com materiais absorventes (Absorvente Geral Panreac, Kieselguhr, etc.) ou na sua falta areia ou terra secas e depositar em contentores para resíduos para a sua posterior eliminação de acordo com as normas em vigor. Limpar os restos com água abundante.

7. Manipulação e armazenamento.

7.1 Manipulação:

Sem indicações particulares.

7.2 Armazenamento:

Recipientes bem fechados. Em local bem ventilado. Proteger da luz. Temperatura ambiente. Não armazenar em recipientes de plástico.

8. Controlos de exposição/protecção pessoal

8.1 Medidas técnicas de protecção:

Assegurar uma boa ventilação e renovação de ar do local.

8.2 Controlo limite de exposição:

N/A

8.3 Protecção respiratória:

Em caso de formação de vapores/aerossóis, usar equipamento respiratório adequado. Filtro AX. Filtro P3.

8.4 Protecção das mãos:

Usar luvas apropriadas neoprene nitrilo

8.5 Protecção dos olhos:

Usar óculos apropriados.

8.6 Medidas de higiene particulares:

Retirar as roupas contaminadas. Lavar as mãos e a cara antes das pausas e ao terminar o trabalho. Usar equipamento de protecção completo.

8.7 Controlo da exposição ambiental:

Respeitar os compromissos fixados pela legislação local em matéria de protecção do ambiente.

9. Propriedades físicas e químicas

Aspecto: líquido

Cor: sem coloração

Granulometria: N/A

Odor: N/A

pH: N/A

Ponto de fusão/ponto de congelação: -

Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição: 39,8 – 40

Ponto de inflamação: N/A

Inflamabilidade (sólido, gás): N/A

Limites superior/inferior de inflamabilidade ou de explosividade: Limite superior de explosividade: 19 %(V)

Limite inferior de explosividade: 12 %(V)

Pressão de vapor: 470,9 hPa a 20

Densidade de vapor: 2,93 – (Ar = 1.0)

Densidade relativa:

Solubilidade: ligeiramente solúvel em água

Coeficiente de partição n-octanol/água:

Temperatura de auto-ignição:

Temperatura de decomposição: N/A

Viscosidade: N/A

10. Estabilidade e reactividade:

10.1 Condições que se devem evitar:

Temperaturas elevadas.

10.2 Matérias que se devem evitar:

Alcoolatos. Amidas alcalinas. Ácido perclórico. Ácido nítrico. Álcoois. Aminas. Metais alcalinos. Metais alcalino-terrosos. Metais em pó. Óxidos de azoto. Óxidos não metálicos. Oxigénio Hidrocarbonetos aromáticos. Água. Hidrocarbonetos aromáticos. Ácidos.

10.3 Produtos de decomposição perigosos:

Cloreto de hidrogénio. Fosfógeno.

11. Informação toxicológica

11.1 Toxicidade aguda:

LD L0 oral hmn : 357 mg/kg

LD50 oral rat : 1.600 mg/kg

LC L0 inh rbt : 10000 ppm 7h

11.2 Efeitos perigosos para a saúde:

Em contacto com a pele: Irritações na pele e mucosas. Por contacto ocular: irritações transtorno de visão Por ingestão: náuseas vómitos Por absorção de grandes quantidades: efeitos no sistema nervoso central estonteamento vertigens arritmias hipotensão paralisia respiratória embriaguez narcose Não se exclui: problemas renais problemas hepáticos

12. Informação Ecológica

12.1 Toxicidade :

12.1.1 - Teste EC50 (mg/l) :

Bactérias (Photobacterium phosphoreum) 1000 mg/l

Classificação:

Muito tóx.

Algas (Scenedesmus sp) 125 mg/l

Classificação:

Alt. tóx.

Crustáceos (Daphnia Magna) 2270 mg/l

Classificação:

Muito tóx.

Peixes (Leuciscus Idus) 525 mg/l

Classificação:

Alt. tóx.

P. reticulatus 294 mg/l

Classificação:

Alt. tóx.

12.1.2. - Meio receptor :

Risco para o meio aquático

Alto

Risco para o meio terrestre

Médio

12.1.3. - Observações :

Produto tóxico em qualquer meio. Ecotoxicidade aguda e crónica.

12.2 Persistência e degradabilidade :

12.2.1 - Teste :

12.2.2. - Classificação sobre degradação biótica :

CBO5/CQO

Biodegradabilidade

12.2.3. - Degradação abiótica segundo pH :

12.2.4. - Observações :

Dados não disponíveis.

12.4 Mobilidade:

Dados não disponíveis.

12.5 Avaliação PBT e MPMB :

Dados não disponíveis.

12.6 Outros possíveis efeitos sobre o meio natural:

Não lançar em solos nem em aquíferos.

13. Considerações sobre a eliminação

13.1 Substância ou preparado:

Na União Europeia não estão estabelecidas pautas homogêneas para a eliminação de resíduos químicos, que têm carácter de resíduos especiais, ficando os seus tratamento e a eliminação sujeitos aos regulamentos. Portanto, em cada caso, é necessário contactar com a autoridade competente, ou com as empresas legalmente autorizadas para a eliminação de resíduos.

2001/573/CE: Decisão do Conselho, de 23 de Julho de 2001, que altera a Decisão 2000/532/CE da Comissão no que respeita à lista de resíduos. Directiva 91/156/CEE do Conselho de 18 de Março de 1991 que altera a Directiva 75/442/CEE relativa aos resíduos.

13.2 Embalagens contaminadas:

Os invólucros e embalagens contaminadas de substâncias ou preparados perigosos, terão o mesmo tratamento que os próprios produtos nele contidos.

Directiva 94/62/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de Dezembro de 1994, relativa a embalagens e resíduos de embalagens.

14. Informação relativa ao transporte

Terrestre (ADR):

Denominação técnica: DICHLOROMETHANE

UN 1593 Classe: 6.1 Grupo de embalagem: III (E)

Marítimo (IMDG):

Denominação técnica: DICHLOROMETHANE

UN 1593 Classe: 6.1 Grupo de embalagem: III

Aéreo (ICAO-IATA):

Denominação técnica: Dichloromethane

UN 1593 Classe: 6.1 Grupo de embalagem: III

Instruções de embalagem: CAO 663 PAX 655

15. Informação sobre regulamentação

A ficha de dados de segurança cumpre os requisitos do Regulamento (CE) nº 1907/2006.

16. Outras informações

Outras recomendações de prudência



Rótulo (65/548/CEE ou 1999/45/CE)

Frases R:	R40 Possibilidade de efeitos cancerígenos.
Frases S:	S36/37 Usar vestuário de protecção e luvas adequadas. S24/25 Evitar o contacto com a pele e os olhos. S23c Não respirar os vapores.

Número e data da revisão: 2 – 26 Abril 2013

Data de edição: 26 Abril 2013

Os dados presentes na presente Ficha de Dados de Segurança, são baseados nos nossos actuais conhecimentos, tendo como único objectivo o de informar sobre aspectos de segurança e não garantir as propriedades e características nesta indicada.

Ficha de dados de segurança

conforme Regulamento (CE) N.º 1907/2006 (REACH)

Data da redacção: 15.12.2017

Versão: 7.0

Data de edição: 15.12.2017

SECÇÃO 1: Identificação da substância/mistura e da sociedade/empresa

1.1 Identificador do produto

Nome comercial do produto/Denominação:	n-Hexano AnalaR NORMAPUR® Reag. Ph. Eur.
Nº do produto:	24577
nº CAS:	110-54-3
Número de identificação - UE:	601-037-00-0
REACH N.º:	Ainda não foi comunicado à cadeia de fornecimento
Outras designações:	não existem dados disponíveis.

1.2 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Usos identificados relevantes:	Reagente químicos
--------------------------------	-------------------

1.3 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Portugal

VWR International - Material de Laboratório, Lda

Rua	Rua da Industria, nº 6
Código postal/localidade	2610-088, Alfragide, Centro Empresarial de Alfragide
Telefone	+ 351 213600770
Telefax	+ 351 213600798/9
E-mail (pessoa competente)	SDS@vwr.com

Número de telefone de emergência

Telefone	808 250 143
	CIAB (Centro de Informação Antivenenos), Rua Almirante Barroso, 36
	1000-013 Lisboa

SECÇÃO 2: Identificação dos perigos

2.1 Classificação da substância ou mistura

2.1.1 Classificação de acordo com o regulamento (CE) nº 1272/2008 [CLP]

Classes de risco e categorias de risco	Advertências de perigo
Líquido inflamável, Categoria 2	H225
Toxicidade reprodutiva, Categoria 2	H361f
Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida, Categoria 2	H373
Perigo de aspiração, Categoria 1	H304
Irritação cutânea, Categoria 2	H315
Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única, Categoria 3, narcótico	H336
Perigoso para o ambiente aquático, crônica, Categoria 2	H411

2.2 Elementos do rótulo

2.2.1 Classificação de acordo com o regulamento (CE) nº 1272/2008 [CLP]

Pictogramas de risco



Palavra-sinal: Perigo

Advertências de perigo	
H225	Líquido e vapor facilmente inflamáveis.
H361f	Suspeito de afectar a fertilidade.
H373	Pode afectar os órgãos.
H304	Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias.
H315	Provoca irritação cutânea.
H336	Pode provocar sonolência ou vertigens.
H411	Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.



Recomendações de prudência	
P201	Pedir instruções específicas antes da utilização.
P210	Manter afastado do calor, superfícies quentes, faísca, chama aberta e outras fontes de ignição. Não fumar.
P243	Evitar acumulação de cargas electrostáticas.
P280	Usar luvas de protecção/vestuário de protecção/protecção ocular/protecção facial.
P273	Evitar a libertação para o ambiente.
P301+P330+P331	EM CASO DE INGESTÃO: enxaguar a boca. NÃO provocar o vômito.
P302+P352	SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar abundantemente com água/...
P304+P340	EM CASO DE INALAÇÃO: retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração.
P308+P310	EM CASO DE exposição ou suspeita de exposição: Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico.
P403+P235	Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.

Outros perigos

nenhum/a/nenhum

SECÇÃO 3: Composição / informação sobre os componentes

3.1 Substâncias

Nome da substância	n-Hexano
Fórmula molecular	H ₃ C(CH ₂) ₄ CH ₃
Peso molecular	86,18 g/mol
nº CAS	110-54-3
Nº de registo REACH	Ainda não foi comunicado à cadeia de fornecimento
Número de identificação - UE	601-037-00-0

SECÇÃO 4: Primeiros socorros

4.1 Informação geral

EM CASO DE exposição: Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico. Em caso de inconsciência, colocar a vítima em posição lateral estável e consultar o médico. Nunca ministrar nada pela boca a uma pessoa inconsciente ou a uma pessoa com espasmos. Mudar o vestuário sujo e contaminado. Não deixar as pessoas atingidas sem vigilância.

Em caso de inalação

Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico. Remover a pessoa afectada para o ar livre e mantê-la quente e calma. Em caso de dificuldade respiratória ou paragem respiratória, iniciar respiração artificial.

Em caso de contacto com a pele

Após contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com água e sabão. Despir de imediato o vestuário contaminado, saturado. Em caso de reacções cutâneas, consultar o médico.

Após o contacto com os olhos

Em caso de contacto com os olhos, lavar de imediato com bastante água corrente mantendo as pálpebras abertas e consultar um oftalmologista. Proteger o olho não atingido. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continue a enxaguar.

Após ingestão

Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico. NÃO provocar o vômito. Lavar a boca com muita água. Não dar nada a comer ou a beber.

4.2 Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados

não existem dados disponíveis.

4.3 Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários

não existem dados disponíveis.

4.4 Auto-protecção do socorrista

Primeiros socorros: Atenção à própria protecção!

4.5 Informações para o médico

não existem dados disponíveis.

SECÇÃO 5: Medidas de combate a incêndios

5.1 Meios de extinção

Agentes extintores adequados

Spray de água

ABC-pó

Dióxido de carbono (CO₂)

Azoto

Agentes extintores não recomendados por motivos de segurança

sem restrições

5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Em caso de incêndio podem formar-se:

Monóxido de carbono

Dióxido de carbono (CO₂)

5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios

Se o fogo atingir os explosivos, NÃO tentar combatê-lo.

Equipamento especial de protecção em caso de incêndio

Utilizar aparelho respiratório autónomo e uma combinação de protecção contra as substâncias químicas.

Informações suplementares

Não deixar entrar a água de extinção na canalização, terras ou ambiente aquático.

Não inalar os gases de explosão ou combustão.

Atenção ao uso de dióxido de carbono em ambientes fechados. O dióxido de carbono pode deslocar o oxigénio.

Utilizar água pulverizada para protecção das pessoas e refrescamento dos recipientes.

Em caso de incêndio: evacuar a zona.

SECÇÃO 6: Medidas a tomar em caso de fugas acidentais

6.1 Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência

Em caso de incêndio importante e de grandes quantidades: Remover as pessoas para um local com segurança.

6.2 Precauções a nível ambiental

Deve ser evitada a introdução no ambiente.

6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Não recolocar o produto derramado no recipiente original para fins de reutilização. Recolher em contentores adequados, fechados e encaminhar para eliminação.

6.4 Informações suplementares

Limpar de imediato as quantidades derramadas.

SECÇÃO 7: Manuseamento e armazenagem

7.1 Precauções para um manuseamento seguro

Evitar: Inalação Evitar o contacto com a pele e os olhos. Usar chaminé de extracção (laboratório). No manuseamento aberto devem ser usados dispositivos com exaustão local. No caso de a exaustão local ser impossível ou insuficiente, toda a área de trabalho deve ser ventilada tecnicamente. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Medidas normais de prevenção de incêndio. Evitar acumulação de cargas electrostáticas. Antes de abrir o contentor, manter o extintor a postos. O acendimento inverso é possível a grande distância.

7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

Temperatura de armazenagem recomendada: 15-25°C

Classe de armazenagem: 3

Manter o recipiente bem fechado em local bem ventilado. Fechar bem os contentores após a remoção do produto.

7.3 Utilizações finais específicas

não existem dados disponíveis.

SECÇÃO 8: Controlo da exposição/protecção individual

8.1 Parâmetros de controlo

Receituário (Denominação)	Informação sobre regulamentação	País	Tipo de valor-limite (país de origem)	Valor limite	Observações
n-Hexano	2006/15/EC	EU	LTV	72 mg/m ³ - 20 ppm	

8.2 Controlo da exposição

8.2.1 Instalações de ligação técnica adequadas

Têm prioridade as medidas técnicas e o uso de processos de trabalho adequados, antes da aplicação de equipamentos de protecção pessoal. No manuseamento aberto devem ser usados dispositivos com exaustão local.

8.2.2 Protecção individual

Usar vestuário de protecção adequado. No trabalho com agentes químicos só pode ser usado vestuário de protecção contra produtos químicos com a marcação CE, seguida do código composto por quatro dígitos.

Protecção dos olhos/do rosto

Óculos de armação com protecção lateral normas DIN (Instituto Alemão de Normalização)/NE: DIN EN 166

Recomendação: VWR 111-0432

Protecção da pele

No manuseamento de substâncias químicas só devem ser usadas luvas de protecção contra produtos químicos com marca CE seguida do código composto por quatro dígitos. Produtos de protecção manual recomendados normas DIN (Instituto Alemão de Normalização)/NE: DIN EN 374 No caso de uma utilização intencional das luvas, lavá-las antes de as remover e conservá-las em local arejado.

Em caso de contacto breve com a pele

Material adequado:	NBR (Borracha de nitrilo)
Espessura do material das luvas:	0,12 mm
Tempo de penetração (tempo máximo de uso):	> 480 min
Produtos de protecção manual recomendados:	VWR 112-0998

Em caso de contacto prolongado com as mãos

Material adequado:	NBR (Borracha de nitrilo)
Espessura do material das luvas:	0,38 mm
Tempo de penetração (tempo máximo de uso):	> 480 min
Produtos de protecção manual recomendados:	VWR 112-3717 / 112-1381

Protecção respiratória

É necessária protecção respiratória quando: formação de aerossol ou névoa

Aparelho de protecção respiratória adequado:	Máscara completa/semi-máscara/quarto de máscara (DIN NE 136/140)
Recomendação:	VWR 111-0206
Material adequado:	ABEK2P3
Recomendação:	VWR 111-0059

Informações suplementares

Lavar as mãos antes das pausas e ao fim do trabalho. Evitar o contacto com a pele e os olhos. Não comer, beber ou fumar durante a utilização. Manter os irrigadores oculares a postos e assinalar visivelmente a sua localização

8.2.3 *Controlo da exposição ambiental*
não existem dados disponíveis.

SECÇÃO 9: Propriedades físicas e químicas

9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

a) Aspecto	
Forma:	líquido/a
Cor:	incolor
b) Odor:	não existem dados disponíveis.
c) Limiar olfativo:	não existem dados disponíveis.

Dados básicos relevantes de segurança

d) pH:	não existem dados disponíveis.
e) Ponto de fusão/ponto de congelação:	-94,3 °C
f) Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição:	69 °C (1013 hPa)
g) Ponto de inflamação:	-22 °C
h) Taxa de evaporação:	não existem dados disponíveis.
i) Inflamabilidade (sólido, gás):	Líquido e vapor facilmente inflamáveis.
j) Limites de inflamabilidade ou de explosividade	
Limite inferior de explosividade:	1,1 % (v/v)
Limite superior de explosão:	8,1 % (v/v)
k) Pressão de vapor:	160 hPa (20 °C)
l) Densidade de vapor:	2,79 (20 °C)
m) Densidade relativa:	0,659 g/cm ³ (20 °C)
n) Solubilidade(s)	
Solubilidade na água (g/L):	9,5 mg/l (20 °C)
Solúvel (g/L) em Etanol:	não existem dados disponíveis.
o) Coeficiente de partição n-octanol/água:	3,94 (20 °C)
p) Temperatura de auto-ignição:	240 °C (DIN 51794)
q) Temperatura de decomposição:	não existem dados disponíveis.
r) Viscosidade	
Viscosidade cinemática:	não existem dados disponíveis.
Viscosidade dinâmica:	0,326 mPa*s (20 °C)
s) Propriedades explosivas:	não aplicável
t) Propriedades comburentes:	não aplicável

9.2 Outras informações

Densidade aparente:	não aplicável
Índice de refração:	1,375 (589 nm; 20 °C)
Constante de dissociação:	não existem dados disponíveis.
tensão superficial:	não existem dados disponíveis.
Constante de Henry:	não existem dados disponíveis.

SECÇÃO 10: Estabilidade e reactividade

10.1 Reactividade

Os vapores podem formar com o ar uma mistura explosiva.

10.2 Estabilidade química

O produto é estável quimicamente sob condições ambiente padrão (temperatura ambiente).

10.3 Possibilidade de reacções perigosas

Formação de misturas potencialmente explosivas com:
Agentes oxidantes, forte

10.4 Condições a evitar

Este material é combustível e a sua ignição pode ser causada por calor, faíscas, chamas e outras fontes de ignição (por exemplo, electricidade estática, chamas piloto, ou equipamento mecânico/eléctrico).

10.5 Materiais incompatíveis

Artigos de borracha
Artigos de plástico

10.6 Produtos de decomposição perigosos

não existem dados disponíveis.

10.7 Informações suplementares

não existem dados disponíveis.

SECÇÃO 11: Informação toxicológica

11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos

Efeitos agudos

Toxicidade oral aguda:

LD50: > 25000 mg/kg - Ratazana - (RTECS)

Toxicidade dérmica aguda:

LD50: < 2000 mg/kg - Coelho - (Merck KGaA)

Toxicidade aguda de inalação:

LC50: 48000 ppm - Ratazana - (National Library of Medicine ChemID Plus (NLM CIP))

Efeito irritante e cauterizante

Irritação primária da pele:

Provoca irritação cutânea.

Irritação dos olhos:

não aplicável

Irritação das vias respiratórias:

não aplicável

Sensibilização respiratória ou cutânea

Em caso de contacto com a pele: não sensível

Em caso de inalação: não sensível

Toxicidade para órgãos-alvo específicos (STOT) - exposição única

Pode provocar sonolência ou vertigens.

Toxicidade para órgãos-alvo específicos (STOT) - exposição repetida

Pode afectar os órgãos.

Efeitos CMR (cancerígenos, mutagénicos e tóxicos para a reprodução)**Cancerogenicidade**

Não existe indicação de efeito carcinogénico no ser humano.

Mutagenicidade em células germinativas

Não existem indicações de mutagenicidade de células germinais no ser humano.

Toxicidade reprodutiva

Suspeito de afectar a fertilidade.

Perigo de aspiração

Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias.

Outros efeitos adversos

não existem dados disponíveis.

Informações suplementares

não existem dados disponíveis.

SECÇÃO 12: Informação ecológica

12.1 Ecotoxicidade

Tóxicidade para os peixes:

LC50: 57,8 mg/l (96 h) - Geiger, D.L., L.T. Brooke, and D.J. Call 1990. Acute Toxicities of Organic Chemicals to Fathead Minnows (Pimephales promelas), Volume 5. Ctr.for Lake Superior Environ.Stud., Univ.of Wisconsin-Superior, Superior, WI :332 p.

Tóxicidade daphnia:

não existem dados disponíveis.

Tóxicidade para as algas:

não existem dados disponíveis.

Tóxicidade bacteriana:

não existem dados disponíveis.

12.2 Persistência e degradabilidade

não existem dados disponíveis.

12.3 Potencial de bioacumulação

Coeficiente de partição n-octanol/água: 3,94 (20 °C)

12.4 Mobilidade no solo:

não existem dados disponíveis.

12.5 Resultados da avaliação PTB/vPvB

não existem dados disponíveis.

12.6 Outros efeitos adversos

não existem dados disponíveis.

SECÇÃO 13: Considerações relativas à eliminação

13.1 Métodos de tratamento de resíduos

Eliminação apropriada / Produto

Eliminar de acordo com as disposições legais. Para o tratamento dos resíduos, contactar a entidade responsável e autorizada para o tratamento. Encaminhar para uma incineração de resíduos especiais sob respeito das disposições oficiais.

Código de resíduos produto: 160508

Eliminação apropriada / Embalagem

Eliminar de acordo com as disposições legais. As embalagens contaminadas devem ser tratadas como a substância.

Informações suplementares

não existem dados disponíveis.

SECÇÃO 14: Informações relativas ao transporte

Transporte por via terrestre (ADR/RID)

14.1	Número UN:	1208
14.2	Designação oficial para o transporte:	HEXANOS
14.3	Classe(s):	3
	Código de classificação:	F1
	Rótulo(s) de perigo:	3
14.4	Grupo de embalagem:	II
14.5	Perigos para o ambiente:	Perigoso para o ambiente
14.6	Precauções especiais para o utilizador:	
	Número de identificação do perigo:	33
	código de restrição de túneis:	D/E
		(É proibida a passagem através de túneis da categoria D quando a carga for transportada em cisternas. É proibida a passagem através de túneis da categoria E.)

Transporte marítimo (IMDG)

14.1	Número UN:	1208
14.2	Designação oficial para o transporte:	HEXANES
14.3	Classe(s):	3
	Código de classificação:	

	Rótulo(s) de perigo:	3
14.4	Grupo de embalagem:	II
14.5	Perigos para o ambiente:	Perigoso para o ambiente
	POLUENTES MARÍTIMOS:	Yes (P)
14.6	Precauções especiais para o utilizador:	
	Grupo de segregação:	-
	Número EmS	F-E S-D
14.7	Transporte a granel em conformidade com o anexo II da Convenção Marpol 73/78 e o Código IBC insignificante	

Transporte aéreo (ICAO-TI / IATA-DGR)

14.1	Número UN:	1208
14.2	Designação oficial para o transporte:	HEXANES
14.3	Classe(s):	3
	Código de classificação:	
	Rótulo(s) de perigo:	3
14.4	Grupo de embalagem:	II
14.5	Precauções especiais para o utilizador:	

SECÇÃO 15: Informação sobre regulamentação

15.1 Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente

Directivas da UE

- Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de Dezembro de 2006, relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas (REACH), que cria a Agência Europeia das Substâncias Químicas, que altera a Directiva 1999/45/CE e revoga o Regulamento (CEE) n.º 793/93 do Conselho e o Regulamento (CE) n.º 1488/94 da Comissão, bem como a Directiva 76/769/CEE do Conselho e as Directivas 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE da Comissão
- Regulamento (UE) n.º 453/2010 da Comissão, de 20 de Maio de 2010, que altera o Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos (REACH)
- Regulamento (CE) n.º 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas, que altera e revoga as Directivas 67/548/CEE e 1999/45/CE, e altera o Regulamento (CE) n.º 1907/2006
- REGULAMENTO (UE) 2015/830 DA COMISSÃO de 28 de maio de 2015 que altera o Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos (REACH)

Regulamentos Nacionais

não existem dados disponíveis.

Classe de perigo para a água (WGK): Apresenta perigo para a água (WGK 2)

15.2 Avaliação da segurança química

insignificante



SECÇÃO 16: Outras informações

Abreviaturas e acrónimos

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists

ADR - European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road

AGS - Committee on Hazardous Substances (Ausschuss für Gefahrstoffe)

CLP - Regulation on Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures

DFG - German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft)

Gestis - Information system on hazardous substances of the German Social Accident Insurance (Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung)

IATA-DGR - International Air Transport Association-Dangerous Goods Regulations

ICAO-TI - International Civil Aviation Organization-Technical Instructions

IMDG - International Maritime Code for Dangerous Goods

LTV - Long Term Value

NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health

OSHA - Occupational Safety & Health Administration

PBT - Persistent, Bioaccumulative and Toxic

RID - Regulation concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Rail

STV - Short Term Value

SVHC - Substances of Very High Concern

vPvB - very Persistent, very Bioaccumulative

Informação adicional

Indicações de mudanças: atualização geral

A informação contante desta ficha de segurança baseia-se no conhecimento actual. As informações devem ser um ponto de referência para o manuseamento seguro do produto mencionado neste folheto informativo sobre segurança, relativamente ao seu armazenamento, processamento, transporte e eliminação. As indicações não são aplicáveis a outros produtos. Em caso de o produto ser misturado ou preparado com outros materiais, as indicações constantes neste folheto informativo sobre segurança não são automaticamente transferíveis para o novo material.