



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AMANDA LAÍS BARBOSA

**DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE DENIM PARA DETERMINAÇÃO DA
COMPOSIÇÃO ELEMENTAR VIA ICP OES**

Recife

2022

AMANDA LAÍS BARBOSA

**DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE DENIM PARA DETERMINAÇÃO DA
COMPOSIÇÃO ELEMENTAR VIA ICP OES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Silveira Paim

Recife
2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

B238d Barbosa, Amanda Laís
 Decomposição de amostras de denim para determinação da composição
 elementar via ICP OES / Amanda Laís Barbosa. – 2022.
 104 f.: il., fig., tab.

 Orientadora: Ana Paula Silveira Paim.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
 Química, Recife, 2022.
 Inclui referências e apêndices.

 1. Química analítica. 2. Denim. 3. Preparo de amostras. 4. ICP OES. I.
 Paim, Ana Paula Silveira (orientadora). II. Título.

543

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 40

AMANDA LAÍS BARBOSA

**DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE DENIM PARA DETERMINAÇÃO DA
COMPOSIÇÃO ELEMENTAR VIA ICP OES.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 02/05/2022

BANCA EXAMINADORA

Profa. Ana Paula Silveira Paim (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Sávia Gavazza dos Santos Pessoa
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Maria José de Filgueiras Gomes
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

As linhas de agradecimento seriam muitas, se eu nomeasse cada pessoa que contribuiu com a minha caminhada até aqui. Tenho carinho e boas memórias de cada um de vocês! Deixo aqui escrito um agradecimento especial a minha mãe, Maria José, um exemplo de luta, força, coragem e carinho.

Agradeço a meus amigos e familiares pelas boas conversas, companhia, incentivo e vivências fora do universo científico e acadêmico. E como canta o Nando Reis: “*Família eh! Família ah! Família!*”.

E quer melhor companhia do que os amigos do Laboratório de Espectroanalítica Aplicada? O nosso querido LEA! São sempre muitas xícaras de café e trabalho duro, “*Ô rapaz, um bolinho!*”. Pesquisar não é fácil e ter o privilégio de compartilhar o dia-a-dia com os amigos torna tudo muito mais leve.

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Ana Paula Paim, por ter me iniciado em minha vida científica e ter me orientado e apoiado até aqui.

Agradecimentos financeiros a CAPES, a FACEPE e ao CNPq. Não há ciência sem investimento, e sem ciência não progredimos enquanto sociedade.

Um agradecimento saudosos ao meu professor de matemática, Wagner José dos Santos, falecido por COVID, em abril de 2021. No ensino médio ele ensinava matemática com a mais profunda admiração; aprendemos com ele a “*sermos a cada dia, melhores do que fomos no dia anterior*”. Ele, e infelizmente tantos outros, deixam saudades!

Em memória de Maria de Lurdes e Maria Aparecida, também vítimas da COVID: tias benquistas por todos, nessa grande família que são os Barbosa, os Lopes, os Xavier e os Silva.

RESUMO

Na produção de peças de vestuário é comum o uso de tratamentos químicos. Tais tratamentos adicionam à superfície dessas peças, elementos nocivos que podem migrar para a pele durante o uso. Hoje, encontra-se no mercado um grande sortimento de roupas fabricadas a partir do tecido conhecido como denim, sendo o *jeans* o maior representante dessas roupas. Neste sentido, a determinação dos elementos presentes nessas matrizes é fundamental à segurança dos consumidores. Neste trabalho, foi desenvolvido um método de preparo de amostras de denim voltado a determinação de Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni e Zn via ICP OES. O método se baseia na digestão ácida em sistema aberto, utilizando bloco digestor como sistema de aquecimento e a mistura H_2SO_4 e H_2O_2 como solução digestora. Com o auxílio de um planejamento fatorial completo, com três variáveis, a digestão foi otimizada, alcançando-se condições mais amenas e de acordo com valores de referência da literatura: foram obtidos valores de carbono residual e acidez residual inferiores a 2% (m/m) e 10% (v/v), respectivamente; além de partículas suspensas nos digeridos, de diâmetro inferior a 1 μm . Os elementos Al (78,6 mg/kg), Mg (322,2 mg/kg) e Mn (69,0 mg/kg) apresentaram os maiores valores médios de concentração enquanto os elementos Co (0,34 mg/kg) e Ni (0,67 mg/kg) apresentam os menores valores médios do grupo. A metodologia foi validada usando-se material de referência certificado e testes de adição e recuperação: foram obtidos valores de recuperação entre 75 e 125% para os 7 (sete) elementos determinados. A comparação com normas internacionais mostra que o elemento Cu (4,9 mg/kg) pode estar presente, em algumas das amostras analisadas, em concentrações superiores ao considerado seguro. Todavia, testes em solução de suor artificial são necessários para condução de um estudo mais detalhado.

Palavras-chave: denim; preparo de amostras; digestão ácida em sistema aberto; determinação elementar; ICP OES.

ABSTRACT

The use of chemical treatments is a very common practice in the production of clothing articles. Such treatments add harmful elements to the surface of the textile that may migrate onto the skin during use. Nowadays, there is on the market a large assortment of clothes made from the fabric known as denim, with jeans being the largest representative of these clothes. In this sense, it is essential for consumer safety, the analysis of these matrices through elemental determination. In this work, it was developed a method for denim sample preparation, aimed at the determination of Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, and Zn via ICP OES. The method is based on acid digestion in an open system, using a digester block as a heating system and a mixture of H_2SO_4 and H_2O_2 as the digester solution. Making use of a full factorial design, with three variables, the digestion was optimized, achieving milder conditions and following literature reference values: it were achieved levels of residual carbon and residual acidity lower than 2% (m/m) and 10% (v/v), respectively; and particles in the digests, with a diameter of less than 1 μm . The elements Al (78.6 mg/kg), Mg (322.2 mg/kg), and Mn (69.0 mg/kg) showed the highest average concentration values while the elements Co (0,34 mg/kg) and Ni (0,67 mg/kg) showed the lowest ones in the group. The validation was carried out by using a certified reference material and addition and recovery tests: values of recovery between 75 and 125% were obtained for the 7 (seven) determined elements. Comparison with international certification standards shows evidence that Cu (4,9 mg/kg) may be present, in some of the analyzed samples, in concentrations higher than those considered safe. Nonetheless, tests in artificial sweat solution are necessary to conduct a more detailed study.

Keywords: denim; sample preparation; open system acid digestion; elementary determination; ICP OES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do polímero de celulose.....	15
Figura 2 – Fotografia de uma cápsula de algodão e variedades de denim.....	16
Figura 3 – Fotografia de trecho poluído do rio Capibaribe, em janeiro de 2017, localizado na cidade de Toritama.....	17
Figura 4 – Histologia da pele com microrganismos (vírus, bactérias, fungos e ácaros) e anexos.....	20
Figura 5 – Representação ilustrativa de uma tocha e seus principais componentes.....	22
Figura 6 – Esquema ilustrativo dos principais componentes de um instrumento ICP OES (em vermelho, o sentido do fluxo de amostra no interior do instrumento).....	23
Figura 7 – Bomba peristáltica usada em instrumentos ICP OES (em vermelho, o sentido do fluxo de amostra).....	24
Figura 8 – Modelo de tocha para ICP: Vista expandida (A) e Tocha completa (B).....	25
Figura 9 – Aquecimento em blocos digestores e gradiente de temperatura nos tubos reacionais.....	32
Figura 10 – Espectrômetro Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, Perkin Elmer (modelo Optima 7000 DV).....	39
Figura 11 – Forno micro-ondas Milestone (modelo Start D).....	40
Figura 12 – Fotografia do bloco digestor com destaque para suas principais partes.....	41
Figura 13 – Fotografia do recipiente reacional: tubo de vidro borossilicato vedado com frasco de penicilina.	41
Figura 14 – Fotografia dos recortes de denim.....	42
Figura 15 – Escala para descrição do aspecto visual dos digeridos.....	44
Figura 16 – Esquema da determinação do conteúdo de carbono em soluções, suspensões e sólidos por UV-vis.....	55
Figura 17 – Fluxograma do procedimento experimental.....	60
Figura 18 – Representação ilustrativa da regeneração do ácido nítrico promovida pelo oxigênio na fase gasosa no interior da célula digestora.....	67
Figura 19 – Evolução do sistema reacional: Amostra (A); Solução reacional H_2SO_4/H_2O_2 (B); Mistura reacional “Etapa 1” (C); Mistura reacional “Etapa 2” (D); Aspecto visual do digerido (E).....	69
Figura 20 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a acidez residual (AR).....	74
Figura 21 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados pelo erro puro para o carbono residual (CR).....	75
Figura 22 – Espalhamento Dinâmico de Luz. Amostras TC04 (A), TC07 (B) e TC11 (C).....	90

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Parâmetros empregados na Espectrometria Óptica de Emissão.....	40
Quadro 2 – Escala para descrição do aspecto visual dos digeridos.....	44
Quadro 3 – Condições experimentais para os Testes 1.A, 1.B e 1.C de decomposição de 400 mg de amostra de denim (TC01 a TC06).....	45
Quadro 4 – Condições experimentais para decomposição de amostras de 400 mg: Testes 2.A, 2.B e 2.C (de TC01 a TC06); Teste 2.D (de TC31 a TC45).....	46
Quadro 5 – Condições experimentais para decomposição de 150 mg de amostras de denim: Testes 3.A, 3.B, 3.C e 3.D (TC02 e TC03).....	47
Quadro 6 – Condições experimentais para decomposição de amostras de 200 mg: Teste 3.E (TC02 e TC03).....	48
Quadro 7 – Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas de 450 mg de amostra: parâmetros do método de referência.....	58
Quadro 8 – Condições experimentais estabelecidas através do planejamento de experimentos para digestão de 200 mg de amostra.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Substâncias utilizadas no tratamento químico de fibras e tecidos para vestuário.....	18
Tabela 2 – Vantagens da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.....	21
Tabela 3 – Variáveis, níveis inferior e superior do planejamento fatorial 2^3	50
Tabela 4 – Planejamento fatorial: respostas, unidades e valores recomendados por KRUG e colaboradores (2019), para determinação elementar via ICP OES.....	51
Tabela 5 – Variáveis codificadas e valores reais.....	51
Tabela 6 – Regressão linear de dados físico-químicos do H_2SO_4 : concentração molar (C, em $mol.L^{-1}$) versus densidade (D, em $g.L^{-1}$).....	53
Tabela 7 – Figuras de mérito na determinação de carbono nos digeridos: limite de detecção, limite de quantificação e faixa linear ($mg.L^{-1}$).....	70
Tabela 8 – Concentração de carbono nos digeridos (em $mg.L^{-1}$) para cada ponto do planejamento experimental obtidos via ICP OES. Ensaios realizados em triplicata.....	70
Tabela 9 – Figuras de mérito na determinação de carbono na amostra TC07: limite de detecção, limite de quantificação e faixa linear ($mg.L^{-1}$).....	72
Tabela 10 – Valores de carbono e acidez residual obtidos através da aplicação de cada uma das condições experimentais.....	73
Tabela 11 – Estimativa dos efeitos para acidez residual.....	74
Tabela 12 – Estimativa dos efeitos para o conteúdo de carbono residual.....	75
Tabela 13 – Aplicação do método proposto: aspecto visual dos digeridos.....	77
Tabela 14 – Percentual detectado (%), concentração média e intervalo de valores de concentração, em $mg.kg^{-1}$, dos elementos determinados nas amostras de denim.....	78
Tabela 15 – Comparação das concentrações, em $mg.kg^{-1}$, obtidas neste trabalho e em trabalhos citados na literatura.....	80
Tabela 16 – Concentrações limite sugeridas ($mg.kg^{-1}$) para elementos traço em artigos têxteis em diferentes padrões de certificação.....	82
Tabela 17 – Figuras de mérito: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e faixa linear, em $mg.kg^{-1}$, e coeficiente de correlação (r).....	83
Tabela 18 – Comparação com material de referência certificado (n=3). Valores de concentração em $mg.kg^{-1}$	84
Tabela 19 – Valores calculados para teste t pareado a 95% de confiança, na comparação com método de referência. $n = 3$, $t_{cr} = 4,30$	86
Tabela 20 – Valores de recuperação (%) determinados via ICP OES, para amostras de denim.....	88
Tabela 21 – Determinação da distribuição de tamanho de partículas via DLS.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AR	Acidez Residual
CCD	Dispositivos de Carga Acoplada (do inglês, <i>Charge Coupled Device</i>)
CID	Dispositivos de Injeção de Carga (do inglês, <i>Charge Injection Device</i>)
CONMETRO	Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
CR	Carbono Residual (do inglês, <i>Residual Carbon Content</i> ou <i>RCC</i>)
CTD	Dispositivos de Transferência de Carga (do inglês, <i>Charge Transfer Devices</i> ou <i>CTDs</i>)
DCC	Conteúdo de Carbono Dissolvido (do inglês, <i>Dissolved Carbon Content</i>)
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz (do inglês, <i>Dynamic Light Scattering</i>)
DPR	Desvio Padrão Relativo (do inglês, <i>Relative Standard Deviation</i> ou <i>RSD</i>)
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA US	<i>Environmental Protection Agency of the United States</i>
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês, <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>)
GOTS	<i>Global Organic Textile Standard</i>
HG-AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (do inglês, <i>Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ICP MS	Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado (do Inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria Óptica de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado (do Inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MIP AES	Espectrometria Atômica de Emissão por Plasma Induzido por Microondas (do Inglês, <i>Microwave Induced plasma optical emission spectrometry</i>)
MOS	Semicondutor de Óxido Metálico (do inglês, <i>Metal Oxide Semiconductor</i>)
MRC	Material de Referência Certificado
OCC	Conteúdo de Carbono Original (do inglês, <i>Original Carbon Content</i>)
PCA	Análise por Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Component Analysis</i>)
PDA	Arranjo de Fotodiodos (do inglês, <i>Photodiode Array</i>)
PMT	Tubo Fotomultiplicador (do inglês, <i>Photomultiplier Tube</i>)
POE	Planejamento e Otimização de Experimentos
PSD	Distribuição de Tamanhos de Partícula (do inglês, <i>Particle Size Distribution</i>)
PTFE	Politetrafluoretileno (do inglês, <i>Polytetrafluoroethylene</i>)
TOC	Total Organic Carbon

SUMÁRIO

1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
1.1	INTRODUÇÃO.....	13
1.2	FIBRAS TÊXTEIS E A PRODUÇÃO REGIONAL DE DENIM.....	14
1.3	OCORRÊNCIA DE METAIS EM MATRIZES TÊXTEIS.....	18
1.4	O INSTRUMENTO ICP OES.....	21
1.5	PREPARO DE AMOSTRAS VOLTADO A DETERMINAÇÃO ELEMENTAR.....	27
1.6	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS MÉTODOS DE DIGESTÃO ÁCIDA.....	33
1.7	ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ.....	35
1.8	VALIDAÇÃO.....	36
2	OBJETIVOS.....	38
3	METODOLOGIA.....	39
3.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	39
3.2	AMOSTRAS, MATERIAIS E REAGENTES.....	42
3.3	TESTES PRELIMINARES.....	44
3.4	INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA SOBRE A SOLUÇÃO DIGESTORA H_2SO_4/H_2O_2	49
3.5	PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO.....	50
3.6	DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CARBONO E ACIDEZ RESIDUAL.....	52
3.7	DETERMINAÇÃO ELEMENTAR VIA ICP OES.....	56
3.8	VALIDAÇÃO.....	57
3.9	DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA NOS DIGERIDOS.....	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	TESTES PRELIMINARES.....	61
4.2	SISTEMAS DE DIGESTÃO ÁCIDA NO PREPARO DE AMOSTRAS TÊXTEIS.....	65
4.3	PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO.....	70
4.3.1	Determinação do conteúdo de carbono nos digeridos.....	70
4.3.2	Determinação do conteúdo de carbono na amostra sólida.....	71
4.3.3	Avaliação do planejamento de experimentos.....	72
4.4	APLICAÇÃO DO MÉTODO.....	77
4.4.1	Determinação elementar em amostras de denim.....	77
4.4.2	Comparação com métodos da literatura.....	80
4.4.3	Comparação com normas e padrões de certificação.....	81
4.5	VALIDAÇÃO.....	83

4.6	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA NOS DIGERIDOS.....	89
5	PERSPECTIVAS.....	92
6	CONCLUSÃO.....	93
	REFERÊNCIAS.....	94
	APÊNDICE A – MÉTODOS DA LITERATURA NA DIGESTÃO ÁCIDA, PUBLICADOS ENTRE OS ANOS DE 2006 E 2021.....	101
	APÊNDICE B – CODIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE DENIM: DESCRIÇÃO, ORIGEM, COMPOSIÇÃO E COR.....	102
	APÊNDICE C – CODIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TECIDOS: DESCRIÇÃO, ORIGEM, COMPOSIÇÃO E COR.....	103
	APÊNDICE D – DADOS PARA ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE MÉTODO PROPOSTO E MÉTODOS DA LITERATURA (2012 A 2022).....	104

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil e de confecção mundial é um dos mais dinâmicos, realizando lançamentos constantes de produtos e serviços. Em 2019, o mercado têxtil global movimentou 961,5 bilhões de dólares (MARKET RESEARCH REPORT, 2020). Este mercado tem apresentado um acentuado crescimento, desde o ano 2000, como consequência do modelo de consumo denominado *fast fashion*: fenômeno mercadológico que se refere a crescente oferta de peças de vestuário paralelamente a diminuição da vida útil dessas peças (NIINIMÄKI et al., 2020).

Também é crescente o interesse sobre a qualidade e os impactos associados ao uso de diferentes produtos da indústria têxtil, especialmente aqueles de uso mais difundido como o denim. O Brasil é referência internacional na produção de vestuário de denim: estima-se que a indústria nacional movimente cerca de R\$ 8 bilhões, anualmente (AGRESTE TEX, 2022).

Da matéria-prima às peças de roupa são vários os processos que conferem ao produto final as propriedades desejadas. Se destacam como substâncias de uso comum nos processos de tratamento: agentes de decapagem, alvejantes, agentes oxidantes, mordentes, agentes de cura, corantes e pigmentos, impermeabilizantes, retardantes de chama, antifúngicos e agentes preventivos de odor (REZIC et al., 2004; TARIQ et al., 2016; KAUR et al., 2018; WOLOWICZ et al., 2018; RAN et al., 2019).

Certos processos de tratamento, em especial a coloração e a pigmentação, podem adicionar ao artigo têxtil substâncias nocivas à saúde humana, como os metais Co, Cu, Ni, Zn. Esses metais são reportados na literatura como causadores de uma variedade de efeitos adversos ao organismo humano, efeitos cuja intensidade depende da via de contato – pela pele, por ingestão e pelas vias respiratórias – e níveis de concentração. Alguns desses metais têm efeito bioacumulativo e em contato com a pele podem ocasionar desde leves reações alérgicas a dermatites (SKALNAYA e SKALNY, 2018).

Na literatura há trabalhos que reportam a migração de metais, das peças de vestuário para a pele dos usuários (MATOSO e CADORE, 2012; SUNGUR e

GÜLMEZ, 2015; HERRERO et al., 2019; STEFFAN e REZIC, 2007). Considerando então o contato diário da pele com essas peças é de interesse à saúde, a determinação da concentração de metais em matrizes têxteis.

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de metodologia analítica para determinação dos elementos Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni e Zn em denim. Destacam-se como diferenciais desta metodologia: I – análise de amostras denim, fornecendo dados com enfoque em um tipo de tecido; II – digestão em bloco digestor, propiciando a redução de custos no preparo de amostra e a diversificação de métodos analíticos; III – eficiência na digestão, levando a determinação de valores de concentração equivalentes aos reportados na literatura de amostras têxteis.

1.2 FIBRAS TÊXTEIS E A PRODUÇÃO REGIONAL DE DENIM

Para a compreensão da diversidade, propriedades e aplicações de artigos têxteis existentes, é necessário o entendimento do conceito de “fibra têxtil”. A resolução 02/2008 do Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (CONMETRO) define fibra têxtil conforme segue:

Fibra têxtil ou filamento têxtil é toda matéria natural, de origem vegetal, animal ou mineral, assim como toda matéria artificial ou sintética, que pela alta relação entre seu comprimento e seu diâmetro, e ainda, por suas características de flexibilidade, suavidade, elasticidade, resistência, tenacidade e finura está apta às aplicações têxteis.

A fibra têxtil é a matéria-prima fundamental para a produção de artigos têxteis como fios, tecidos e não tecidos. As fibras podem ser classificadas em diversas modalidades; quanto a natureza química e a origem as fibras podem ser classificadas como naturais ou químicas. Fibras naturais têm origem mineral, animal ou vegetal, a exemplo, o algodão. Fibras químicas são produzidas por processos industriais através de artifícios e sínteses químicas, a exemplo, o *nylon*, o elastano e o poliéster (SENAI Francisco Matarazzo, 2015).

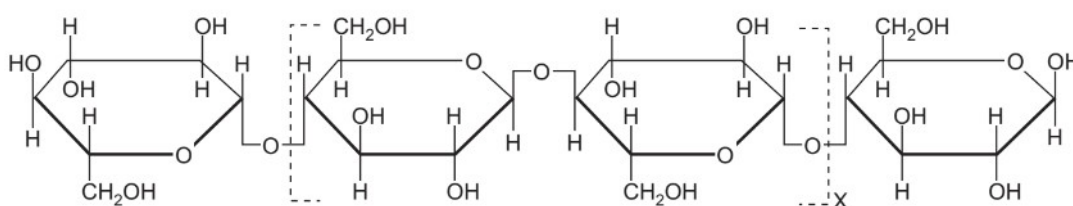
Dentre as fibras naturais, o algodão se destaca e tem elevada importância econômica: é a fibra natural mais consumida pela indústria têxtil e se destaca como um dos produtos mais abundantes no setor agrícola de produção de matérias-

primas. Da demanda mundial de fibras para fins têxteis, o algodão detém um percentual de 27% — ficando atrás apenas do poliéster, que ocupa a primeira posição com um percentual de 55% do total (TEXTILE EXCHANGE, 2016). Anualmente, são produzidas 20 milhões de toneladas de fibra de algodão (MCLOUGHLIN et al., 2015).

No que concerne a composição, o algodão é constituído de até 95% de celulose, os demais componentes dessa matriz correspondem a ceras e compostos nitrogenados. (MCLOUGHLIN et al., 2015).

A fibra de algodão consiste em um polímero linear de celulose com a celobiose, que consiste em duas unidades de glicose, como unidade básica de repetição (**Figura 1**). O sistema polimérico do algodão apresenta 5000 unidades de celobiose. (MCLOUGHLIN et al., 2015).

Figura 1 – Estrutura do polímero de celulose.



Fonte: (MCLOUGHLIN et al., 2015).

Dentre os materiais que se podem produzir a partir da fibra de algodão, se destaca o denim. Estima-se que cerca de 10% da produção mundial de algodão seja empregada na fabricação do denim (ANNAPOORANI, 2017). Na **Figura 2**, apresenta-se a fotografia de uma cápsula de algodão acompanhada de exemplos de variedades de denim.

Hoje pode ser encontrado no mercado um grande sortimento de artigos fabricados a partir do denim, sendo o *jeans* o maior representante desses artigos. Além do *jeans*, o denim é utilizado na produção de casacos, camisas, bolsas, sacos e várias outras peças de vestuário (ANNAPOORANI et al., 2017).

Figura 2 – Fotografia de uma cápsula de algodão e variedades de denim.



Fonte: (MCLOUGHLIN et al., 2015).

Quanto à tecelagem do denim, a trama é atravessada por duas ou mais cordas de urdidura, na qual, as cordas de torção (ou urdidura) são coloridas enquanto as cordas da trama são deixadas brancas. Como resultado, uma das faces do material é azul e o lado oposto é branco. Este procedimento cria os atributos de desfoque, excepcionais do denim (ANNAPOORARI et al., 2017). No procedimento de tecelagem, “urdidura” é o termo atribuído ao fio ou filamento que descreve o sentido da tecelagem. A “trama” é o filamento que é puxado (ou entrelaçado) através da urdidura.

É possível encontrar também variedades de denim no que diz respeito à estrutura do tecido. Além de haverem diferentes maneiras de entrelaçar fios, os filamentos produzidos a partir da fibra de algodão, por exemplo, podem ser adicionados de outras fibras como o poliéster e o elastano, conferindo ao tecido maior flexibilidade e elasticidade. Quanto ao tingimento, embora o processo que envolve o uso do corante azul índigo seja o mais utilizado, é possível encontrar o denim em qualquer cor e/ou tonalidade utilizando-se outros corantes (ABNT/SEBRAE, 2012).

Desta maneira, o denim abrange uma ampla categoria que pode variar em gramatura, cor, elasticidade e flexibilidade, resistência a abrasão, resistência à tração, resistência ao rasgo, dentre outras propriedades (ABNT/SEBRAE, 2012).

No âmbito local, o Polo Têxtil do Agreste de Pernambuco tem como expoentes comerciais as cidades de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe. Com sua expansão, o polo abrange ainda outros dez municípios do agreste do estado. De acordo com dados do Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (Sebrae) de Pernambuco, o polo do agreste é o segundo maior polo do país,

estando atrás, apenas, de São Paulo. Estima-se que a região produza cerca de 800 milhões de peças a cada ano (LACERDA, 2013).

Neste polo se destaca a cidade de Toritama que é classificada como o segundo maior distribuidor de *jeans* no Brasil, um percentual de 14% da produção nacional. A cidade abriga dezenas de empresas de confecção e várias indústrias de beneficiamento (LACERDA, 2013; AGRESTE TEX, 2019; ESTEVES, 2018).

Alguns trabalhos da literatura alertam para os danos ambientais causados pela produção em massa do denim, especialmente, nas localidades onde a produção se desenvolve. Dentre os danos de maior menção, se destaca a poluição de aquíferos, consequente da ausência ou do tratamento inadequado da água utilizada nas várias etapas de produção do denim e peças de vestuário (AMUTHA, 2017).

Na **Figura 3**, é apresentada a fotografia, de janeiro de 2017, de um trecho do Rio Capibaribe localizado na cidade de Toritama. Na ocasião, autoridades investigaram a ocorrência de um tom avermelhado no rio, oriundo do descarte inadequado de resíduos da produção local.

Figura 3 – Fotografia de trecho poluído do rio Capibaribe, em janeiro de 2017, localizado na cidade de Toritama.



Fonte: (G1 Notícias, 2017).

Além dos problemas ambientais pertinentes a produção do tecido, é importante investigar os riscos à saúde, associados ao uso de artigos de vestuário de denim, como consequência de compostos orgânicos e inorgânicos empregados no seu tratamento (PERIYASAMY e MILITKY, 2017). O tópico seguinte, dedica-se a apresentação de alguns destes trabalhos, no que concerne ao denim e a outras categorias de tecido.

1.3 OCORRÊNCIA DE METAIS EM MATRIZES TÊXTEIS

As fibras têxteis, até se tornarem peças de vestuário, passam por vários processos cujo objetivo é conferir ao produto comercializado (ou bem de consumo) as propriedades e o padrão de qualidade desejados: conforto, durabilidade, performance e estética (MARKET RESEARCH REPORT, 2019).

Dentre os recursos necessários para atingir este padrão de qualidade, estão os tratamentos químicos: processos aplicados às fibras e tecidos que requerem o uso de substâncias orgânicas e inorgânicas. As substâncias empregadas em tratamentos químicos, incluem alvejantes, agentes oxidantes, mordentes, agentes de cura, corantes e pigmentos, catalisadores, impermeabilizantes, retardantes de chama, antifúngicos e antimicrobianos (MATOSO e CADORE, 2012).

Alguns dos reagentes usados nos tratamentos contêm um conjunto de elementos em sua composição, na sua maioria metais, com diferentes aplicações, conforme mostra a **Tabela 1**:

Tabela 1 – Substâncias utilizadas no tratamento químico de fibras e tecidos para vestuário.

Elemento	Aplicação	Referência
Co, Cu, Cr e Ni	Comumente presentes na composição de corantes e pigmentos.	VIGO, 1994.
Cu	Alguns sais de Cu são empregados na fixação de corantes a fibras como o <i>nylon</i> .	STEFFAN e REZIC, 2007.
Mg	Acetato e citrato de magnésio: usados no tingimento de fibras de algodão.	MOORE, 1993.
Mn	KMnO ₄ : agente oxidante muito utilizado nas etapas de descoloração e branqueamento.	PERIYASAMY e MILITKY, 2017.

Sb	Sb ₂ O ₃ : usado na catálise da polimerização do poliéster.	MAEROV, 1979.
Ti	TiO ₂ : utilizado para reduzir o brilho e conferir opacidade a fibras como o <i>nylon</i> .	SAXENA et al., 2017.
Zn	ZnO: antibacteriano e antifúngico aplicado a fibras de poliéster. Piritionato de zinco: antibactericida aplicado a fibras de algodão.	WINDLER et al., 2013.

Fonte: Elaborado pela autora com base nas referências.

É importante ressaltar que esses e outros elementos podem ser oriundos de diferentes fontes, como é o caso do algodão, cuja composição elementar também depende do solo em que é cultivado (ANGELOVA et al., 2004).

O elemento Ti é usado, na forma de TiO₂, como agente delustrante na produção de fibras sintéticas como o *nylon* e o *spandex* — para redução do brilho e para conferir a fibra certa opacidade —, além de conferir aos tecidos proteção UV (SAXENA et al., 2017).

Já o elemento Sb é utilizado na forma de Sb₂O₃ como catalisador na síntese do poliéster, mais especificamente na etapa de polimerização (MAEROV, 1979).

O elemento Zn usado na forma do seu óxido (ZnO) tem ação antibacteriana, antifúngica e confere proteção contra radiação UV; recentemente, o uso do zinco para os fins mencionados foi reportado para fibras de poliéster (RIMBU et al., 2013; RODE et al., 2015). Além do óxido, o piritionato de zinco também tem uso bastante difundido na indústria têxtil; embora encontre várias aplicações na produção de cosméticos, o composto de zinco está no grupo de compostos mais usadas para conferir propriedades antibacterianas a fibras, tais como o algodão e o poliéster (WINDLER et al., 2013).

O Mg, na forma acetato de magnésio ou citrato de magnésio, é usado no processo de tingimento de fibras de algodão (MOORE, 1993).

Os elementos Co, Cr, Cu e Ni estão comumente presentes na composição de corantes e pigmentos para materiais como o couro, para fibras de nylon e para a lã, sendo o uso de Co e Cr o mais recorrente (VIGO, 1994).

Alguns sais de Cu são empregados para auxiliar na fixação de corantes diretos e para aumentar a resistência à luz de fibras como o nylon (STEFFAN e REZIC, 2007).

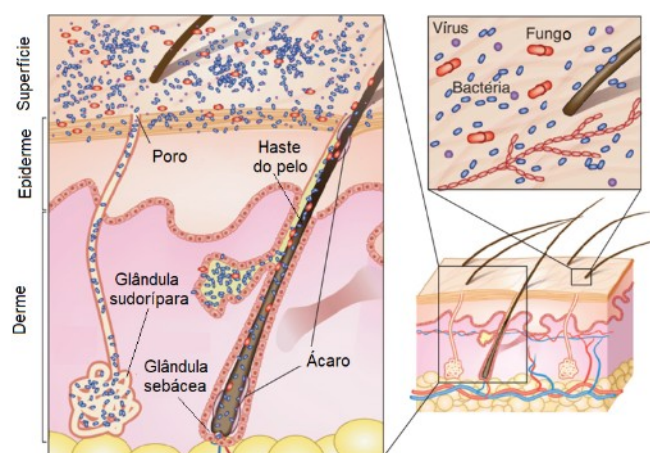
Não foram encontradas na literatura, informações a respeito do uso dos elementos Al, Mn, Fe, Ba e Sr, na forma de sais ou compostos metalorgânicos, na indústria têxtil.

É importante destacar que para além dos tratamentos químicos, muitos desses elementos são naturalmente presentes em matrizes têxteis, como é o caso da fibra de algodão: a composição elementar desta fibra depende também do solo em que o algodão é cultivado e características locais (ANGELOVA et al., 2004).

O contato com elementos nocivos pode levar a vários efeitos adversos, a depender dos níveis de concentração e vias de contato. Através das vias respiratórias ou por ingestão, o contato com elementos nocivos pode causar intoxicação e úlceras, além de ocasionar um aumento no risco de incidência de câncer. Já através da pele, o contato com elementos nocivos pode ocasionar a redução da microflora da pele, alergias, irritações e dermatites (MATOSO e CADORE, 2012; LAWAL e NEDOROST, 2015; WALTER, 2014).

Na **Figura 4**, é apresentada uma ilustração esquemática da pele humana, com sua microflora e anexos. O contato com elementos nocivos provoca alterações na microflora que podem ocasionar ou contribuir com a ocorrência de problemas mais sérios, como alergias e dermatites.

Figura 4 – Histologia da pele com microrganismos (vírus, bactérias, fungos e ácaros) e anexos.



Fonte: (KONG e SEGRE, 2012).

O contato diário com os artigos de vestuário pode, através do atrito e da transpiração, liberar elementos nocivos sobre a superfície da pele. Dentre os estudos que abordam esta temática, há dois enfoques: o uso de testes biológicos

para avaliar a liberação dos elementos sobre a pele e os estudos que buscam desenvolver métodos que permitam determinar o conteúdo elementar de peças de vestuário (MATOSO e CADORE, 2012; HERRERO, 2019). Ambos os estudos aplicam métodos espectrométricos para realizar a determinação elementar, dentre eles a ICP OES figura entre as técnicas de uso mais recorrente.

1.4 O INSTRUMENTO ICP OES

Dentre as técnicas instrumentais voltadas à determinação elementar a ICP OES figura entre as técnicas de uso mais recorrente: permite a determinação de uma grande variedade de elementos e se destaca pelos seus baixos limites de detecção.

GHOSH e colaboradores (2013) destacam algumas das vantagens do plasma indutivamente acoplado frente a outros meios de excitação. De acordo com os autores, as altas temperaturas alcançadas são responsáveis pela elevada eficiência e reprodutibilidade, para uma grande variedade de elementos oriundos de matrizes diversas. Fornos de grafite, por exemplo, atingem temperaturas de até 3.300 K, enquanto o plasma de argônio possui elevada densidade eletrônica e temperaturas que podem chegar a 10.000 K.

As altas temperaturas proporcionadas pelo plasma permitem ainda, a determinação de elementos refratários, o que caracteriza os métodos de excitação por ICP, como menos susceptíveis a interferências da matriz da amostra. Na **Tabela 2**, são elencadas algumas das vantagens destacadas por GHOSH e colaboradores (2013):

Tabela 2 – Vantagens da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.

Atributos do Plasma Indutivamente Acoplado
Elevadas temperaturas (7.000 a 8.000 K, na zona de observação)
Elevada densidade eletrônica (10^{14} a 10^{16} cm ³)
Determinação multielementar (cerca de 70 elementos, incluindo P e S)
Baixa emissão de fundo
Elevada estabilidade (levando a excelentes precisão e acurácia)
Baixos limites de detecção para a maioria dos elementos (0.1 – 100 ng.mL ⁻¹)
Ampla faixa linear de trabalho (de 4 a 6 ordens de magnitude)

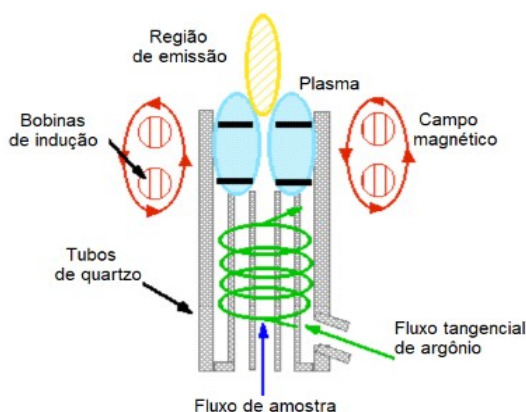
Fonte: (GHOSH et al., 2013).

A técnica se fundamenta na emissão de radiação por átomos e/ou íons excitados em comprimentos de onda característicos, a concentração é diretamente proporcional à intensidade luminosa.

O plasma é gerado a partir da ionização do argônio (Ar) promovida pela ação de um campo eletromagnético. A **Figura 5** é um modelo ilustrativo dos principais componentes de uma tocha e dos princípios envolvidos na geração do plasma.

A amostra é direcionada ao plasma pelo canal no interior do tubo concêntrico; os elementos presentes neste fluxo são então excitados, ao entrarem em contato com o plasma na outra extremidade do tubo. A bobina que circunda o tubo na sua extremidade superior, através de corrente de elevada frequência, promove a formação do campo magnético responsável pela ionização argônio.

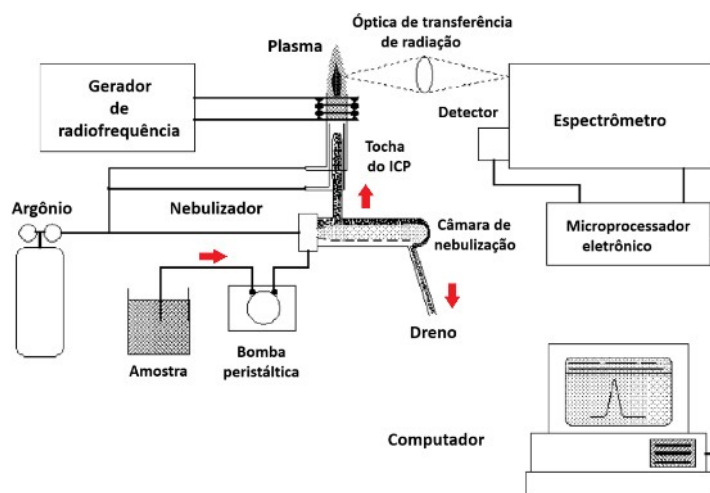
Figura 5 – Representação ilustrativa de uma tocha e seus principais componentes.



Fonte: (TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG, [201?]).

Utilizando-se a técnica ICP OES, conforme o esquema apresentado na **Figura 6**, é comum que as amostras sejam transportadas para o instrumento como um fluxo de amostra líquida. No interior do equipamento, o líquido é convertido em aerossol por meio da nebulização. A amostra nebulizada é dirigida ao plasma, onde ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, atomização e/ou ionização e excitação. A radiação característica emitida por átomos e íons excitados é coletada por um dispositivo que identifica cada elemento de acordo com o comprimento de onda.

Figura 6 – Esquema ilustrativo dos principais componentes de um instrumento ICP OES (em vermelho, o sentido do fluxo de amostra no interior do instrumento).



Fonte: (SILVA et al., 2020).

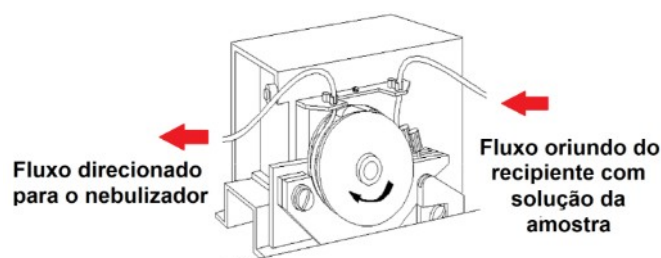
Aerossóis são misturas onde partículas sólidas ou líquidas estão suspensas em um meio gasoso. Nebulizadores são dispositivos que promovem a conversão do fluxo de amostra líquida em aerossol, onde o dispersante é o fluxo de argônio que é direcionado ao plasma.

A escolha do sistema de nebulização está intimamente associada à reprodutibilidade das análises via ICP OES. Considera-se como ideal, um sistema de nebulização que abasteça o plasma com um aerossol que possa, adequadamente, passar pelos seus processos — de dessolvatação, vaporização, atomização/ionização e excitação.

Um sistema de nebulização eficiente deve ser capaz de atuar sobre uma ampla variedade de amostras: produzindo gotículas suficientemente pequenas e homogeneamente distribuídas, a despeito de propriedades físico-químicas da amostra (tais como a viscosidade).

Em instrumentos ICP OES é comum o uso de sistemas de bombeamento; esses sistemas permitem o controle do fluxo da amostra que chega aos nebulizadores e aos demais segmentos do equipamento. Bombas peristálticas, como a apresentada na **Figura 7** permitem a sucção da amostra para as câmaras de nebulização. Uma vantagem desses sistemas é a independência dos parâmetros da solução aspirada, tais como: viscosidade e tensão superficial.

Figura 7 – Bomba peristáltica usada em instrumentos ICP OES (em vermelho, o sentido do fluxo de amostra).

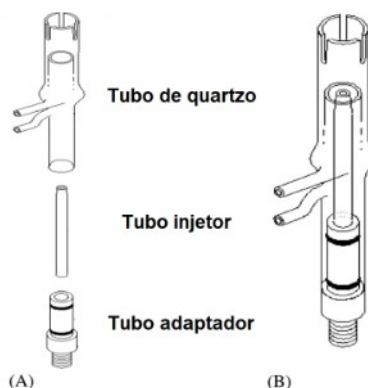


Fonte: (GHOSH et al., 2013).

Do volume de amostra que é bombeado para o interior do equipamento, apenas um percentual muito pequeno (entre 1 e 5%) é de fato direcionado ao plasma: do aerossol produzido apenas a porção com as gotículas de menor tamanho é adequada para os processos do plasma. Deste modo, entre o sistema de nebulização e a tocha há um sistema de câmara de *spray*, que além de selecionar as menores gotículas, encaminha o fluxo remanescente da análise para o compartimento de resíduos (GHOSH et al., 2013). Gotículas de até 10 μm ou menores, são consideradas adequadas para injeção no plasma (HOU et al. 2016).

Conforme apresentado na **Figura 8**, a tocha é formada por três tubos concêntricos de sílica fundida, para o fluxo de argônio e para a injeção do aerossol da amostra. Esses tubos são comumente chamados tubos de gás externo, intermediário e interno, e, em cada tubo, transitam fluxos com diferentes propósitos. No tubo interno, passa o fluxo de aerossol da amostra (entre 0.5 e 1.5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), enquanto no tubo mais externo passa o fluxo de argônio responsável pela ignição e manutenção do plasma (entre 10 e 20 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$). No tubo intermediário, passa um fluxo de argônio chamado de fluxo auxiliar (entre 0 e 1.5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), que embora opcional tem sua importância para a qualidade das análises e vida útil da tocha: ele impede a deposição de sais e partículas de carbono na tocha e na pré-óptica (HOU et al. 2016).

Figura 8 – Modelo de tocha para ICP: Vista expandida (A) e Tocha completa (B).



Fonte: (GHOSH et al., 2013).

Com o fluxo de argônio na tocha, uma centelha promove a formação de elétrons e íons na região da bobina (**Figura 5**). As espécies carregadas são então, aceleradas pelo campo magnético e colidem com outros átomos de argônio, promovendo novas ionizações através de uma reação em cadeia e a consequente ignição do plasma.

Prover energia ao plasma através de colisões induzidas por rádio frequência é um fenômeno conhecido por acoplamento indutivo (do inglês, *Inductive Coupling*), termo que dá origem ao nome da técnica, ICP (HOU et al. 2016).

Na **Equação 1** a seguir, exemplifica-se um dos processos que ocorrem no plasma, neste caso, a reação de ionização do argônio promovida pela colisão com elétrons:



A variedade de colisões que ocorrem no interior do plasma é responsável pela transferência de energia para a amostra. É importante lembrar que nenhuma reação de combustão ocorre no interior do plasma, a menos que um fluxo auxiliar de oxigênio seja introduzido, ao se trabalhar com amostras de elevado conteúdo de carbono (LECLERCQ et al., 2015).

A radiação emitida pelos analitos e por outras espécies após a excitação no plasma é composta por uma variedade de linhas de emissão, que precisam ser adequadamente coletadas e identificadas por um sistema óptico eficiente. Após ser

emitida no plasma, a radiação luminosa com a informação analítica, percorre um caminho no interior do instrumento através do qual, o seu comprimento de onda e sua intensidade serão associadas a um dado elemento e sua respectiva concentração.

O modo de visualização das linhas de emissão pode ser axial ou radial, a depender do ângulo de coleta do feixe luminoso. Com o auxílio de uma lente convexa ou um espelho côncavo, o feixe luminoso é focado e direcionado a uma fenda que é a entrada do sistema de separação de comprimentos de onda: o espectrômetro.

O espectrômetro é um sistema óptico que possui dois componentes principais: um dispositivo de separação da radiação de acordo com o comprimento de onda e um sistema de foco, que permite que os feixes separados sejam orientados na direção de um sistema de detecção.

Para a separação do feixe policromático em seus componentes, os dispositivos de uso mais comum em espectrômetros são as redes de difração, prismas e filtros, sendo as redes de difração os dispositivos de maior eficiência na separação.

Uma vez que as linhas de emissão são adequadamente separadas no espectrômetro, é necessário mensurar a intensidade de cada sinal; para tal tarefa são utilizados sistemas de detecção.

Dentre os sistemas de detecção de uso mais comum, estão os dispositivos de carga acoplada (do inglês, *Charge Coupled Device* ou *CCD*). Esses dispositivos têm seu funcionamento baseado na sensibilidade à luz visível e ultravioleta do silício no estado sólido; eles pertencem à categoria de dispositivos de transferência de carga (do inglês, *Charge Transfer Devices* ou *CTDs*).

Ao submeter-se a rede cristalina a uma diferença de potencial, corrente elétrica flui no sentido oposto a orientação do campo elétrico aplicado. A corrente elétrica resultante é proporcional a intensidade da radiação que atingiu a rede cristalina (EARLE et al. 1993).

Atualmente uma variedade sistemas de detecção estão disponíveis comercialmente, desenvolvimentos recentes combinam múltiplos arranjos de dispositivos de transferência de carga, permitindo o alcance de resoluções mais

altas, análises no entorno das linhas de emissão, além de uma ampla cobertura espectral (160 a 1100 nm) (TELEDYNE LEEMAN LABS, Inc., 2016).

Expostos os princípios que norteiam a técnica e seu arcabouço instrumental, faz-se necessário então, discutir as etapas que permitem a adequação da amostra às condições instrumentais: o preparo de amostra.

No tópico seguinte, discutir-se-á o preparo de amostra voltado a determinação elementar via ICP OES.

1.5 PREPARO DE AMOSTRAS VOLTADO A DETERMINAÇÃO ELEMENTAR

Para a determinação elementar é pré-requisito, para vários dos métodos instrumentais disponíveis, que a amostra seja líquida e homogênea. Assim, é frequentemente necessário a utilização de métodos de preparo de amostra.

O preparo de amostra consiste na etapa da análise química que precede a determinação do analito e tem como objetivo tratar a porção obtida através da amostragem, de modo a adequá-la ao método de análise. Nas situações em que a matriz da amostra é sólida, o uso de métodos que disponibilizem o analito para a análise, é imperativo (KRUG et al., 2016).

No que concerne a literatura do preparo de amostras têxteis para a determinação elementar: i) as técnicas ICP OES e ICP MS figuram como as técnicas de uso mais recorrente; ii) trabalhos publicados entre os anos de 2011 e 2021 (vide **APÊNDICE A**) utilizam majoritariamente a decomposição assistida por radiação micro-ondas; iii) apenas um trabalho trata da digestão de amostras têxteis em sistema aberto; iv) as matrizes selecionadas para estudo são variadas em composição, cor, origem e uso, e, poucos trabalhos focam numa categoria específica de peça ou fibra; v) apenas um trabalho da literatura realiza a análise de amostras de denim.

Nos parágrafos seguintes são apresentados alguns trabalhos da literatura do preparo de amostras têxteis para determinação elementar.

Em seu trabalho REZIC e colaboradores (2011) determinam 28 diferentes elementos via ICP-OES. As amostras de algodão, lã, linho e cânhamo foram digeridas em forno micro-ondas com HNO_3 como solução digestora. A análise foi

otimizada, avaliando-se diferentes parâmetros, tais como: nebulizador, fluxo de gás nebulizador e fluxo de amostra, potência da radiofrequência, tempo de aquisição de dados, tempo de descarga da amostra (*flush time*) e interferentes para cada linha de emissão.

Em seu trabalho, MATOSO e CADORE (2012) determinam Sb, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni e Hg via ICP OES, em *pellets* e peças de vestuário de poliamida. Para tanto, as autoras utilizaram como método de preparo de amostras a digestão assistida por radiação micro-ondas com HNO_3 como solução digestora. O elemento cromo (Cr) se apresentou em elevadas concentrações nas amostras de poliamida preta (901 mg.kg^{-1}), embora, em testes com soluções de suor artificial, não tenha apresentado migração significativa (0,3%).

ROVIRA e colaboradores (2015) determinaram 26 diferentes elementos, via ICP-MS, em peças de vestuário variadas. As amostras foram preparadas através da digestão assistida por radiação micro-ondas, com HNO_3 como solução digestora. Foram encontrados elevados níveis de: Cr (605 mg.kg^{-1}) em amostras de poliamida; Sb (141 mg.kg^{-1}) em amostras com poliéster; e de Cu (280 mg.kg^{-1}) em amostras de cor verde.

Em seu trabalho, SUNGUR e GÜLMEZ (2015) determinam Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl e Zn. As amostras, de composição e cor variadas, foram preparadas através da digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com a mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ como solução digestora. As medidas foram feitas no MP-AES e observou-se que o elemento Pb, em algumas das amostras, estava acima da concentração limite estabelecida pela Oeko-Tex® 100, sistema de certificação de artigos têxteis com abrangência global. No entanto, através de testes em solução de suor artificial, não se observou migração significativa do elemento.

Em seu trabalho, HERRERO e colaboradores (2019) determinam 27 diferentes elementos em peças de vestuário fabricadas com denim. No preparo de amostras para análise via ICP-MS, os autores utilizam forno micro-ondas e a mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ como solução digestora. Os elementos Al ($41,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), Mg (165 mg.kg^{-1}) e Mn ($37,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) apresentaram os maiores valores médios de concentração.

Até o conhecimento desta autora, o trabalho de HERRERO e colaboradores (2019) é o único trabalho com enfoque no preparo de amostra de denim para

determinação elementar. Neste sentido, em seções posteriores, toma-se a referida publicação como referência para fins comparativos.

Considerando o anteriormente exposto, faz-se necessário apresentar alguns dos conceitos pertinentes ao preparo de amostras para determinação elementar por digestão via úmida. Neste tópico, discutir-se-á também, o desenvolvimento de métodos alternativos à digestão assistida por radiação micro-ondas: métodos de digestão em sistema aberto.

Os sistemas utilizados na digestão ácida podem ser divididos em sistemas abertos e sistemas fechados. Conforme os termos sugerem, em sistemas abertos a decomposição da amostra se dá sob condições atmosféricas enquanto em sistemas fechados pressões superiores à pressão atmosférica são aplicadas (LUQUE-GARCÍA e CASTRO, 2003).

A digestão assistida por radiação micro-ondas é um dos maiores representantes dos sistemas de digestão fechada, encontrando diversas aplicações na literatura do preparo de amostras.

Dentre as vantagens da utilização de fornos micro-ondas no preparo de amostra para análise elementar, se destacam a redução da perda de elementos voláteis, menor risco de contaminação por vias externas e a diminuição do tempo necessário para digestão (ARRUDA e SANTELLI, 1997).

Embora os métodos de digestão em sistemas fechados sejam vantajosos em comparação aos métodos de digestão em sistemas abertos, o custo de aquisição, manutenção e reposição de peças ainda é um impasse na utilização de instrumentos como fornos micro-ondas, tornando-os pouco acessíveis para muitos laboratórios. Um forno micro-ondas custa entre \$5.000,00 e \$25.000,00, a depender do tipo de equipamento, do modelo, do tipo de rotor, se inclui sensores de pressão e temperatura, dentre outras especificações. Há ainda a necessidade de reposição frequente de peças que se desgastam com o uso: partes do rotor e segmentos de torque, tubos de PTFE, peças de vedação, sensores de pressão e temperatura (MACHINIO, [2022]; ALIBABA, [2022]).

Assim, em determinadas ocasiões é conveniente o desenvolvimento de métodos de digestão via úmida com o emprego de estratégias de menor custo e

com resultados igualmente satisfatórios; uma alternativa são os métodos de digestão em sistema aberto.

Dentre os instrumentos utilizados na digestão em sistema aberto, os blocos digestores são os principais representantes. Como vantagens de utilização desses equipamentos, se destacam: a facilidade de operação, o custo de aquisição, manutenção e reposição de peças, e a frequência analítica observada para vários modelos e marcas.

Para o desenvolvimento de métodos de digestão em sistema aberto ou fechado, é necessário aliar a ação do aquecimento a ação da solução digestora, para que a decomposição da matriz da amostra seja eficiente. Em cada um desses sistemas a interação da solução digestora com a matriz da amostra se dá de modo característico e deve ser levada em consideração nas várias etapas que abrangem o desenvolvimento do método.

Nos fornos micro-ondas o aquecimento é promovido pela ação de ondas eletromagnéticas sobre dipolos e íons. Ao interagir com moléculas de água, a radiação eletromagnética na região das micro-ondas promove a rotação dos dipolos, de acordo com a sua componente elétrica, direção de propagação e frequência, alinhando-os alternadamente.

Simultaneamente ao movimento das moléculas de água, íons negativa ou positivamente carregados deslocam-se de acordo com a fase do campo elétrico induzido pela radiação micro-ondas. Os fenômenos são chamados, nesta ordem, de rotação dipolar e condução iônica (MELLO et al., 2014). A resistência do meio à movimentação dos dipolos e íons, é responsável pelo aquecimento.

Métodos de digestão assistida por radiação micro-ondas, conforme os exemplos apresentados no início deste tópico, comumente envolvem o uso de sistemas fechados. Nesses sistemas, as reações ocorrem em pressões superiores às pressões atmosféricas: são atingidas temperaturas superiores ao ponto de ebulição da mistura reacional; é mínima a perda de voláteis para o ambiente.

Um exemplo de ação conjunta da mistura digestora com o sistema de aquecimento é a reação de regeneração do ácido nítrico na presença de oxigênio. Em sistema fechado, a reação é bastante eficiente e consiste em uma cadeia de processos que ocorrem em meio aquoso e na fase gasosa, isoladamente do

ambiente externo e de modo assegurado pela vedação dos tubos de reação (BIZZI et. al, 2014).

A literatura do preparo de amostras têxteis em sistemas abertos é escassa, o único trabalho encontrado, trata da digestão de poliéster reciclado para determinação elementar.

GAO e colaboradores (2020) determinam antimônio (Sb) em amostras de poliéster reciclado. As amostras foram preparadas para análise (ICP-OES) através da digestão ácida em bloco digestor com a mistura $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ como solução digestora. Os resultados indicam que o método desenvolvido proporciona resultados precisos e reprodutíveis, com limite de detecção de $0,0116 \text{ mg.kg}^{-1}$, valores de recuperação entre 82% e 106%, e valores de DPR inferiores a 2%.

O principal problema associado ao uso de sistemas abertos são as perdas por volatilização, que levam a determinação de valores de concentração inferiores aos valores reais. Observa-se, no contexto dos métodos de digestão em sistema aberto, uma tendência em aliar ao aquecimento, sistemas de resfriamento e refluxo tais como dedos frios (do inglês, *cold fingers*). FERREIRA e colaboradores (2013) destacam que o uso desses sistemas leva a resultados igualmente satisfatórios, em termos de acurácia e reprodutibilidade, em comparação a sistemas fechados. São exemplos de métodos que fazem uso de *cold fingers*, os trabalhos de JESUS et al., (2011) e WATHUDURA et al., (2020).

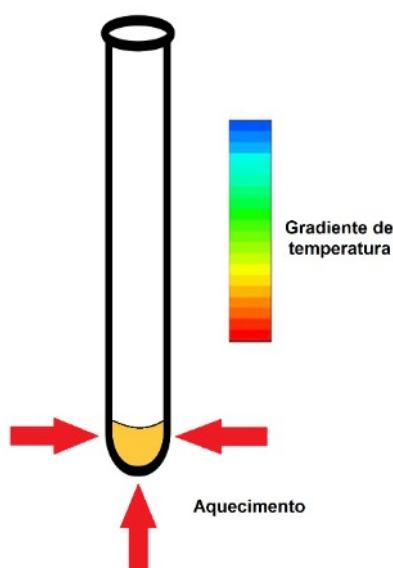
JESUS e colaboradores (2011) determinam chumbo (Pb) em alimentos de origem vegetal. As amostras são preparadas para análise via ETAAS através da digestão ácida, em bloco digestor e com sistema de refluxo com *cold finger*. A mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ é utilizada como solução digestora. Foram determinados níveis de Pb coerentes com os reportados na literatura.

WATHUDURA e colaboradores (2020) determinam Cd, Cu, Pb e Zn em amostras de biocarvão. Para tanto, as amostras são digeridas em bloco digestor — com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ como solução digestora — e os digeridos são analisados via AAS. Diferentes soluções digestoras foram avaliadas (dentre elas $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), com a mistura $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ apresentando o melhor desempenho.

No que concerne aos processos que ocorrem em sistema aberto de digestão, nos blocos digestores, o aquecimento é promovido pela condução de calor entre o suporte cerâmico do bloco e a parte inferior dos tubos de digestão, e pela convecção do fluido da mistura digestora no interior dos tubos.

Conforme o esquema apresentado na **Figura 9**, o contato do suporte cerâmico com a parte inferior dos tubos de ensaio é responsável pelo aquecimento da mistura reacional. Esse aquecimento localizado somado ao comprimento dos tubos é responsável por um gradiente de temperatura: do fundo até a extremidade superior aberta, a temperatura do sistema diminui e isso torna possível que parte da solução reacional que evapora se condense nas paredes do tubo.

Figura 9 – Aquecimento em blocos digestores e gradiente de temperatura nos tubos reacionais.



Fonte: A autora (2022).

Para desenvolver e avaliar a eficiência de métodos de digestão ácida é necessária a definição de grandezas sensíveis a variações nas condições experimentais. Variáveis resposta, como essas grandezas são chamadas, permitem um acompanhamento quantitativo do sistema em estudo. O tópico seguinte é dedicado a conceituação de variáveis resposta, no âmbito dos métodos de digestão ácida; discutir-se-á ainda, a aplicação do Planejamento e Otimização de Experimentos no desenvolvimento de tais métodos.

1.6 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS MÉTODOS DE DIGESTÃO ÁCIDA

No desenvolvimento de um método de digestão, deve-se considerar não apenas as exigências do instrumento de análise, mas também os fatores experimentais que podem ser manipulados de modo a se obter os melhores resultados, isto é, a condição de digestão mais eficiente e com melhor relação custo-benefício.

Na digestão ácida, aspectos tais como identidade e diluição da solução digestora, massa de amostra, tempo de aquecimento e temperatura, podem ser utilizados como variáveis na manipulação do sistema reacional, pois na maioria dos casos, esses fatores têm influência considerável na qualidade dos digeridos.

Assim, é necessário definir quais as grandezas que podem ser empregadas no monitoramento do sistema, isto é, a(s) grandeza(s) que são sensíveis às variáveis pré-selecionadas; dá-se o nome de variável resposta à grandeza que atende a essa exigência.

No contexto da digestão ácida, a eficiência pode ser avaliada como uma função da acidez residual (AR) e do conteúdo de carbono residual (CR). Esses parâmetros permitem avaliar o grau de decomposição da matriz orgânica (MATOSO e CADORE, 2012) e, portanto, podem ser utilizadas como variáveis resposta. Os valores limite definidos na literatura são 10% (v/v) e 12% (m/m), para acidez e carbono residual, respectivamente (KRUG et al., 2019).

A inspeção visual dos digeridos, permite apenas uma avaliação qualitativa e preliminar da eficiência da digestão. O carbono residual e acidez residual permitem avaliar quantitativamente o grau de decomposição da matriz da amostra e a adequação dos digeridos ao método de análise: enquanto a presença de material orgânico não decomposto pode ocasionar interferências e entupimentos no percurso da amostra, a acidez elevada pode afetar fenômenos de transporte e processos do plasma devido a alterações na viscosidade do fluxo de amostra (SANTOS e NÓBREGA, 2006).

Conforme anteriormente mencionado a literatura da digestão ácida de amostras têxteis é escassa, especialmente no âmbito dos métodos de digestão em sistema aberto. A seguir, são apresentados alguns trabalhos da literatura que fazem

uso da digestão ácida para preparo de amostras voltado à determinação elementar. Dá-se enfoque aos recursos e estratégias utilizados para avaliação da eficiência, como também da definição das melhores condições de digestão.

PEREIRA e colaboradores (2017) realizam a determinação elementar em sucos de fruta industrializados: Cr, Cu, Mg e Zn via FAAS; K e Na via FAES; Pb via GF AAS. As amostras foram preparadas para determinação elementar através da digestão ácida em bloco digestor com sistema de refluxo de dedo frio e com a mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ como solução digestora. Os autores avaliaram a influência da temperatura sobre o aspecto visual dos digeridos.

SANTANA e colaboradores (2019) determinam Cu, Fe, Mn e Zn em sementes de Chia (*Salvia hispanica* L.). As amostras são preparadas através da digestão ácida em bloco digestor, com sistema de refluxo de dedo frio e posterior análise via ICP OES. As melhores condições de digestão foram definidas através de um planejamento fatorial completo (2^3), tendo como variáveis avaliadas os volumes de HNO_3 , H_2SO_4 e H_2O_2 , e, o carbono residual como parâmetro de resposta. O método desenvolvido apresentou boa precisão, baixos limites de detecção e quantificação.

FERREIRA e colaboradores (2019) determinaram, via ICP OES, 19 diferentes elementos em amostras de cigarro. Um planejamento Box-Behnken foi empregado na otimização da digestão ácida em bloco digestor. O tempo de digestão e as concentrações de HNO_3 e de H_2O_2 foram utilizados como variáveis independentes, enquanto o carbono orgânico dissolvido (DOC) foi utilizado como parâmetro de resposta. Com o auxílio da Análise por Componentes Principais (PCA) foi possível observar um perfil de agrupamento para as diferentes partes do cigarro: do tabaco (conteúdo interno) para os invólucros.

SILVA e colaboradores (2020) determinaram via ICP OES os elementos Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo e Ni em amostras de arroz. As condições da digestão ácida assistida por radiação micro-ondas foram definidas através do Planejamento e Otimização de Experimentos, onde: tempo de digestão, concentração de HNO_3 e volume de H_2O_2 são os fatores, e, o carbono residual é a variável resposta. Os autores utilizaram um planejamento fatorial completo (2^3), com ponto central e análises em triplicata.

Considerando o anteriormente exposto, é possível concluir que para o desenvolvimento de um método de digestão ácida é importante definir os fatores que afetam a qualidade dos digeridos e as variáveis resposta que permitem um estudo quantitativo da eficiência do método em questão. O planejamento de experimentos se mostra neste sentido uma ferramenta essencial. Acidez residual e carbono residual são grandezas importantes na avaliação da qualidade dos digeridos e podem ser utilizadas como ferramentas no monitoramento da eficiência de métodos de digestão voltados ao preparo de amostras para a determinação elementar.

1.7 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ

Além do conteúdo de carbono dissolvido nos digeridos e da acidez residual, a presença de material particulado e a sua distribuição de tamanhos, também pode afetar a qualidade das determinações. Conforme indicado na literatura, partículas maiores não são adequadamente nebulizadas e quando dirigidas ao plasma de argônio, além de afetar os processos do mesmo, podem promover variações na intensidade dos sinais de emissão (COSTA et al., 2018).

Adicionalmente, as condições de calibração podem ser afetadas em situações onde o tamanho das partículas é grande. A literatura define que partículas de até 5 μm são adequadamente nebulizadas e dirigidas ao plasma de argônio; nestas condições o comportamento do sistema coloidal é bastante similar ao comportamento de soluções (SANTOS e NÓBREGA, 2006).

Desta maneira, a determinação da distribuição de tamanhos do material particulado nos digeridos é fundamental para caracterização dos mesmos; essa análise pode ser realizada através de medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz.

Sistemas coloidais ou colóides são misturas onde partículas insolúveis estão suspensas em um meio, seja este meio gasoso, líquido ou sólido. As partículas homogêneamente distribuídas apresentam dimensões típicas no entorno de 1 a 1000 nm, de acordo com definição da IUPAC. (PAC, 1972).

Em um digerido, partículas insolúveis estão suspensas em meio aquoso; essas partículas são componentes microscópicos da mistura e são oriundas de partes da matriz que não foram digeridas pela ação da solução digestora. Exemplos

de materiais refratários incluem: óxido de alumínio (Al_2O_3), dióxido de silício e dióxido de titânio (TiO_2) (PEREIRA et al., 2011).

O Espalhamento Dinâmico de Luz (do inglês, *Dynamic Light Scattering* ou *DLS*) é uma técnica comumente utilizada na determinação da distribuição do tamanho de partículas em sistemas coloidais.

No que concerne aos princípios teóricos que embasam análises DLS: a técnica consiste em analisar as flutuações na intensidade do sinal luminoso espalhado de modo a calcular-se o coeficiente de difusão, e a partir deste valor, o tamanho médio das partículas (COSTA et al., 2018).

Quando uma suspensão é atravessada por um feixe luminoso, as partículas presentes no meio espalham esta luz em todas direções. Acompanhando-se as variações da intensidade luminosa em função do tempo e para um dado ângulo, é possível descrever o movimento browniano das partículas suspensas; o tamanho das partículas é determinado utilizando-se a relação de Stokes-Einstein, onde o raio hidrodinâmico da partícula é uma função do coeficiente de difusão (HOO et al., 2008).

Deste modo, a análise DLS figura como uma ferramenta na caracterização dos digeridos, de maneira a permitir avaliar a distribuição de tamanhos de material particulado remanescente da digestão.

1.8 VALIDAÇÃO

De acordo com o INMETRO (2020) a validação de um método é necessária nas seguintes situações: métodos não normalizados, métodos criados ou desenvolvidos pelo próprio laboratório, métodos normalizados usados fora do escopo para o qual foram concebidos; ampliações e modificações de métodos normalizados.

A etapa de validação, na análise química, é essencial para assegurar a veracidade dos resultados obtidos, conferindo confiabilidade e robustez ao método desenvolvido.

Diversas são os recursos para a validação de métodos analíticos e dentre os de uso mais comum, podem ser citados: comparação com material de referência

certificado (MRC), comparação com método de referência e testes de adição e recuperação.

De acordo com o INMETRO (2020) a comparação com MRC propicia avaliar a exatidão do método analítico: um material de referência apresenta analitos com valores certificados de concentração (e incertezas associadas) que permitem a comparação com os valores obtidos através do método em processo de validação.

De acordo com o INMETRO a comparação com método de referência consiste:

Na comparação dos resultados obtidos utilizando um método a ser validado com os resultados conseguidos por meio de um método de referência validado. O objetivo é estudar o grau de proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos (...) As análises são efetuadas em replicata, utilizando os dois métodos, em separado, sobre as mesmas amostras, em toda faixa de concentração em que se pretende validar o método (INMETRO, 2020).

Os resultados obtidos são comparados empregando-se ferramentas estatísticas apropriadas.

De acordo com o INMETRO (2020), a comparação com método de referência consiste na comparação dos resultados obtidos através do método proposto (a ser validado) com os resultados obtidos por meio de um método de referência validado; desta maneira, “o objetivo é estudar o grau de proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos, isto é, avaliar a exatidão do método em processo de validação com o de referência”.

Dentre as técnicas comumente utilizadas para comparação do método proposto com o método de referência estão os testes de hipótese ou testes estatísticos. O teste t pareado, *exempli gratia*, permite avaliar se a diferença média entre um conjunto de medidas é estatisticamente nula ou não.

Considerando o que foi exposto, esta dissertação vem contribuir com o desenvolvimento e validação de um método analítico para a determinação de Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni e Zn em denim, empregando bloco digestor como fonte de aquecimento. Esta abordagem de preparo teve como principal finalidade a redução de custos associados ao preparo de amostras para determinação elementar. Além disso, buscou-se a diversificação dos métodos de preparo de amostras têxteis, com enfoque no perfil elementar do denim.

2 OBJETIVOS

Objetivos gerais

Desenvolver e validar uma metodologia de digestão de denim, em bloco digestor, voltada a determinação de Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni e Zn via ICP OES.

Objetivos específicos

- Avaliar os parâmetros operacionais (mistura digestora e tempo de aquecimento) para estabelecer as melhores condições de digestão em sistema aberto. Utilizar o teor de carbono residual e a acidez residual para o monitoramento do sistema reacional.
- Aplicar as condições otimizadas na digestão de todas as amostras de denim.
- Determinar a concentração dos elementos Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni e Zn via ICP OES.
- Determinar a distribuição de tamanhos de partículas nos digeridos através da análise DLS.

3 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Espectroanalítica Aplicada (LEA), no Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para promover a sedimentação do material particulado nos digeridos foi utilizada uma centrífuga Cence (modelo TD3), com capacidade para seis tubos Falcon de 15 mL.

Os espectros de absorção no ultravioleta e no visível foram registrados através de um espectrofotômetro Agilent 8453 (lâmpadas de deutério e tungstênio), em cubetas quartzo com duas faces lisas e caminho óptico de 1 centímetro.

Para determinação elementar nos digeridos foi empregado um ICP OES da Perkin Elmer (modelo Optima 7000 DV), com sistema de detecção CCD de arranjo de diodos, sistema ótico purgado com argônio e ótica Echelle (**Figura 10**).

Figura 10 – Espectrômetro Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, Perkin Elmer (modelo Optima 7000 DV).



Fonte: A autora (2022).

No **Quadro 1** são apresentados os parâmetros empregados na determinação elementar via espectrometria óptica de emissão:

Quadro 1 – Parâmetros empregados na Espectrometria Óptica de Emissão.

Parâmetro	Valor
Potência radiofrequência (kW)	1,3
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,8
Vazão do gás auxiliar (L/min)	0,2
Vazão do gás do plasma (L/min)	15
Taxa de aspiração da amostra (mL/min)	1,0
Tempo de integração (s)	8
Tempo de estabilização (s)	20
Tempo de leitura (s)	27
Número de replicatas	3
Nebulizador	Fluxo cruzado
Câmara de nebulização	Scott
Vista de observação do plasma	Axial

Fonte: A autora (2022).

Para homogeneização dos digeridos foi utilizado um banho ultrassônico da Elma (modelo Easy 20 H), instalado no Laboratório de Nanotecnologia Farmacêutica (Lar Nano).

Para a determinação da distribuição de tamanho de partículas foi utilizado um sistema Zetasizer Nano ZS90, da Malvern Panalytical (modelo ZEN3690), instalado no Lar Nano.

Para comparação com método de referência foi utilizado um forno micro-ondas da Milestone (modelo Start D) como sistema de digestão, com cavidade para 10 frascos de Teflon® (volume de uso indicado de 8 a 12 mL), potência máxima de 1200 W e equipado com sensor de temperatura (**Figura 11**).

Figura 11 – Forno micro-ondas Milestone (modelo Start D).

Fonte: A autora (2022).

Para digestão das amostras de denim foi utilizado um bloco digestor Tecnal® (modelo TE-040/25) equipado com tubos de ensaio de vidro borossilicato

(comprimento: 25 cm; diâmetro interno: 2 cm) e que atinge a temperatura máxima de 450 °C (**Figura 12**).

Figura 12 – Fotografia do bloco digestor com destaque para suas principais partes.



Fonte: (TECHNAL ®, [s.d]).

Uma adaptação foi feita ao sistema reacional: para diminuir as perdas por volatilização, frascos de penicilina (8,5 mL; 4,5 cm) foram utilizados como sistema de vedação, conforme a **Figura 13**:

Figura 13 – Fotografia do recipiente reacional: tubo de vidro borossilicato vedado com frasco de penicilina.



Fonte: A autora (2022).

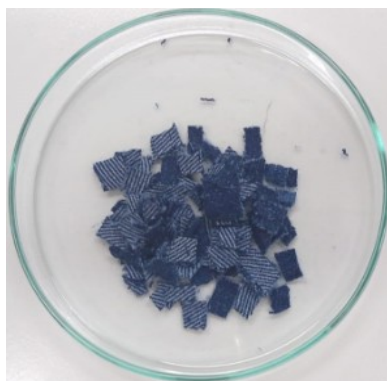
Os frascos de penicilina acoplados aos tubos de ensaio, permitem uma vedação parcial do sistema reacional de modo a reduzir a perda de voláteis através da evaporação da solução digestora.

3.2 AMOSTRAS, MATERIAIS E REAGENTES

Foi adquirido um total 45 amostras distintas: 29 amostras de denim e 16 amostras de tecidos variados, dentre peças de roupa e tecidos. As amostras foram adquiridas em lojas de costura no centro do Recife e em Caruaru. As amostras foram codificadas de TC01 a TC45, conforme indicado nos **APÊNDICES B e C**.

Para garantir a amostragem representativa, cada amostra adquirida, peça de vestuário ou tecido, foi cortada em diferentes áreas. As amostras foram então cortadas em pedaços menores (aproximadamente 6 x 6 mm, **Figura 14**), que foram mecanicamente misturados, identificados e armazenados em sacos plásticos *zip lock* (6 x 5 cm, Bompack) até o dia do preparo da amostra. Para recorte com menor possibilidade de contaminação, foi utilizada uma tesoura revestida com titânio modelo Titan Edge (Mundial S/A).

Figura 14 – Fotografia dos recortes de denim.



Fonte: A autora (2022).

Todos os experimentos foram conduzidos com as amostras previamente trabalhadas, conforme o supracitado.

As vidrarias, ponteiros e frascos utilizados para a realização dos experimentos foram descontaminados em banho de HNO₃ 10% (v/v) por um período de 24 h, sendo posteriormente enxaguados com água destilada.

Para o preparo e diluição de todas as soluções empregadas neste método foi utilizado água deionizada (resistividade 18,2 MΩ.cm a 25 °C, Direct-Q® 3 UV, Milli-Q, Millipore, Molsheim, França).

Na digestão das amostras de denim foi utilizado H_2SO_4 98% (Merck, Darmstadt, Alemanha) e H_2O_2 30% (Dinâmica, Brasil).

Foi utilizada uma solução estoque de 50.000 mg.L^{-1} de carbono preparada a partir da dissolução de D-glicose anidra P.A (Synth, São Paulo, Brasil); soluções de 100, 250, 500, 750, 1.000, 2.000, 3.000 e 4.000 mg.L^{-1} de carbono foram preparadas para a determinação dos teores de carbono nos digeridos.

Soluções padrão de Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn foram preparadas a partir do padrão multielementar de 1000 mg.L^{-1} (Inorganic Ventures, Inc.©). Cada ponto da curva de calibração foi preparado a partir de diluições da solução estoque: 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e $8,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (7 pontos).

O conteúdo de carbono originalmente presente nas amostras de denim, foi determinado utilizando-se um método espectrofotométrico. Para tanto, foram preparadas soluções estoque de dicromato de potássio e de hidrogenoftalato de potássio.

A solução estoque de dicromato de potássio foi preparada a partir da dissolução do sólido ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ PA, Dinâmica, Brasil) em água deionizada para uma concentração final de 50 mg.L^{-1} . A solução estoque de hidrogenoftalato de potássio (KHP), utilizada na calibração do método, foi preparada a partir da dissolução do sólido ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, Merck, Alemanha), previamente seco (100°C , 2h), em água deionizada para uma concentração final de 10.000 mg de carbono por litro de solução; a partir deste estoque foram preparados oito padrões nas concentrações: 100, 250, 500, 750, 1.000, 2.000, 3.000 e 4.000 mg.L^{-1} de carbono.

Nos testes de adição e recuperação foram utilizados padrões monoelementares conforme segue: Ba 1000 mg.L^{-1} , Co 1000 mg.L^{-1} , Cr 1000 mg.L^{-1} , Fe 1001 mg.L^{-1} , Mg 1000 mg.L^{-1} , Mn 1003 mg.L^{-1} e Zn 1000 mg.L^{-1} (Fluka Analytical, Alemanha); Al 1000 mg.L^{-1} (SpecSol, Brasil) e Cu 1000 mg.L^{-1} (Sigma Aldrich, Brasil). De cada padrão monoelementar, foram preparadas soluções estoque na concentração de 100 mg.L^{-1} , de onde foram retirados os volumes necessários para cada adição.

Para o elemento Ni, foi preparada uma solução estoque na concentração de 1000 mg.L^{-1} , a partir do sal cloreto de níquel ($\text{PA NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec). Posteriormente,

foi realizada uma diluição para a concentração de 100 mg.L^{-1} , de onde foram retirados os volumes necessários para cada adição.

3.3 TESTES PRELIMINARES

Para melhor descrever os resultados obtidos nos testes, criou-se uma escala para classificar os digeridos de acordo com o seu aspecto visual. A classificação considera a presença e o aspecto físico de material sólido nas soluções. A escala, conforme o **Quadro 2**, vai de 1 a 5, onde 5 representa o aspecto visual almejado: a ausência de material particulado aparente.

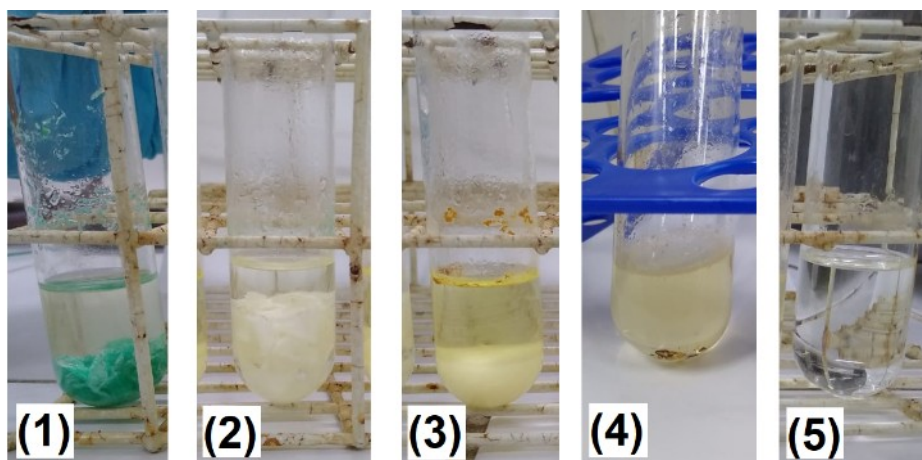
Quadro 2 – Escala para descrição do aspecto visual dos digeridos.

Escala	Aspecto visual
1	Pedaços inteiros da amostra
2	Pedaços parcialmente decompostos
3	Material particulado fino em grande quantidade
4	Material particulado fino em pequena quantidade
5	Ausência de material particulado

Fonte: A autora (2022).

Na **Figura 15**, são apresentados os aspectos de alguns dos digeridos de modo a representar ilustrativamente a escala de aspecto visual adotada.

Figura 15 – Escala para descrição do aspecto visual dos digeridos.



Fonte: A autora (2022).

Na literatura, a digestão ácida de artigos têxteis e tecidos é majoritariamente realizada com o auxílio da radiação micro-ondas. Deste modo, testes preliminares foram necessários para adequação dos métodos existentes ao bloco digestor.

– Teste 1: HNO_3 e H_2O_2

Inicialmente buscou-se reproduzir as condições de digestão ácida de uso mais frequente na literatura. Como o uso da radiação micro-ondas é recorrente, foram pesquisados textos que propunham a digestão ácida de tecidos, assistida por essa radiação (REZIC et al., 2007; REZIC et al., 2011; MATOSO et al., 2012; HERRERO et al., 2019). Então, o conjunto de condições descrito por esses textos foi adaptado ao contexto do bloco digestor.

O uso da mistura ácido nítrico e peróxido de hidrogênio é bastante comum, deste modo esta foi a primeira solução digestora cuja eficiência, em bloco digestor, na digestão das amostras de denim foi avaliada. Esta solução foi aplicada em diferentes quantidades de ácido e de peróxido, conforme o **Quadro 3**:

Quadro 3 – Condições experimentais para os Testes 1.A, 1.B e 1.C de decomposição de 400 mg de amostra de denim (TC01 a TC06).

Teste	HNO_3		H_2O_2		Código	Rampa
	mL	%	mL	%		
1.A	8	25	2	30	T01 a T06	1: Aquecer 2: 120 °C, 90 minutos. 3: Resfriar
1.B	8	50	2	30	T07 a T12	
1.C	10	65	0	0	T13 a T18	

Fonte: A autora (2022).

A aplicação das condições expressas no **Quadro 3** levou a digeridos de aspecto visual inferiores ao desejado: para os **Testes 1.A** e **1.B**, digeridos de aspecto visual entre 2 e 3; para o **Teste 1.C**, digeridos de aspecto visual entre 3 e 4.

Observou-se que as amostras TC02 e TC04, para todos os ensaios realizados, levam aos digeridos de pior aspecto visual, isto é, aspecto visual caracterizado pela presença de pedaços inteiros ou parcialmente decompostos de amostra. Estas amostras foram intituladas amostras de *denim de difícil digestão*.

Desta maneira foram realizados testes com outras soluções digestoras, com o objetivo de identificar condições que favoreçam a digestão mais eficiente das amostras de denim.

– Teste 2: HNO_3 e H_2SO_4

Foi avaliado o desempenho da mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico na decomposição do denim; a mistura digestora foi avaliada em diferentes proporções e o **Quadro 4** apresenta cada uma das condições experimentais utilizadas:

Quadro 4 – Condições experimentais para decomposição de amostras de 400 mg: Testes 2.A, 2.B e 2.C (de TC01 a TC06); Teste 2.D (de TC31 a TC45).

Teste	HNO_3		H_2SO_4		Código	Rampa
	mL	%	mL	%		
2.A	10	50	2	49	T19 a T24	1: Aquecer; 2: 120 °C, 120 minutos; 3: Resfriar.
2.B	6	50	6	49	T25 a T30	
2.C	2	50	10	49	T31 a T36	
2.D	6	50	6	50	T37 a T52	

Fonte: A autora (2022).

Para definir as condições a serem utilizadas nesses ensaios, foram tomados como referência os trabalhos de LOSKA e colaboradores (2006) e ZHAO e colaboradores (2010).

Com a aplicação das condições experimentais expressas no **Quadro 4**, foram obtidos digeridos de aspecto visual entre 2 e 4, com os melhores resultados observados para o **Teste 2.A**, com digeridos de aspecto visual entre 3 e 4.

Novamente, os ensaios realizados com as amostras TC02 e TC04 levaram aos digeridos de pior aspecto visual.

Novas amostras de tecido foram adquiridas para avaliar a influência da composição do tecido sobre o aspecto visual do digerido. As características destas amostras, enumeradas de TC30 a TC45, são apresentadas no **APÊNDICE C**. As amostras foram selecionadas de modo a possuir composição em fibra variável: algodão, poliéster, elastano e poliamida. Estas amostras foram digeridas conforme as condições expressas pelo **Teste 2.D**, apresentado no **Quadro 4**.

Foram obtidos digeridos de aspecto visual variável (entre 1 e 4) dependente da composição da matriz da amostra: amostras 100% algodão levaram a digeridos de aspecto visual 4, enquanto amostras 100% poliéster levaram a digeridos de aspecto visual 1. Os demais ensaios, para amostras compostas por misturas de fibras, apresentaram resultados intermediários em termos de aspecto visual.

Como a mistura HNO_3 e H_2SO_4 não se mostrou eficiente na digestão das amostras de denim, e também na digestão das novas amostras adquiridas, foi testada uma nova solução digestora: H_2SO_4 e H_2O_2 .

– Teste 3: H_2SO_4 e H_2O_2

Os primeiros testes realizados com a mistura H_2SO_4 e H_2O_2 levaram em consideração o trabalho de GAO e colaboradores (2020); os autores preparam amostras de poliéster reciclado para determinação elementar com a adição da solução digestora, realizada em duas etapas: o ácido sulfúrico é adicionado primeiro e algum tempo após o aquecimento do sistema reacional é adicionado o volume necessário de peróxido de hidrogênio.

No **Quadro 5**, são apresentadas as condições experimentais aplicadas na digestão das amostras TC02 e TC03, selecionadas de modo a contemplar uma amostra de *denim de difícil digestão*. O **Teste 3.A** é uma adaptação do método da literatura (GAO et al., 2020); nos testes seguintes (**Testes 3.B a 3.D**) avalia-se a solução digestora em diferentes quantidades do ácido e do peróxido.

Quadro 5 – Condições experimentais para decomposição de 150 mg de amostras de denim: Testes 3.A, 3.B, 3.C e 3.D (TC02 e TC03).

Teste	H_2SO_4		H_2O_2		Código	Rampa
	mL	%	mL	%		
3.A	4	98	4	30	T53 e T54	1: Aquecer 2: 150 °C, 30 minutos 3: 150 °C, 120 minutos 4: Resfriar
3.B	4	49	4	30	T55 e T56	
3.C	4	74	4	30	T57 e T58	
3.D	4	98	4	20	T59 e T60	

Fonte: A autora (2022).

Com a aplicação das condições expressas no **Quadro 5** foram obtidos digeridos de aspecto visual variado, com os melhores resultados observados para o **Teste 3.A**: aspecto visual 5 (**Teste 3.A**); aspecto visual 4 (**Teste 3.B**); aspecto visual entre 4 e 5 (**Teste 3.C**); aspecto visual 3 (**Teste 3.D**).

É importante destacar que a diluição do ácido ou do peróxido resultam em digeridos com material particulado. Assim, com o intuito de se empregar condições mais amenas mas mantendo a qualidade dos digeridos, é necessário o uso de menores volumes dos reagentes.

As condições expressas no trabalho de WATHUDURA et al. (2020) foram adaptadas: a proporção volume de ácido concentrado e volume de peróxido a 30% foi mantida (3:1), mas, o volume da mistura foi reduzido de 20 mL para 3 mL. O volume foi reduzido, com o objetivo de diminuir a quantidade de ácido sulfúrico concentrado empregada na digestão. Como modificação extra, a adição da solução digestora foi realizada em etapas: na primeira etapa adicionam-se o volume V_1 e V_2 de ácido e de peróxido, respectivamente; na segunda etapa, adiciona-se o volume V_3 de peróxido, conforme indicado no **Quadro 6**:

Quadro 6 – Condições experimentais para decomposição de amostras de 200 mg: Teste 3.E (TC02 e TC03).

Teste	H ₂ SO ₄		H ₂ O ₂ (1)		H ₂ O ₂ (2)		Código	Rampa
	mL	%	mL	%	mL	%		
3.E	2,25	98	0,75	30	4	30	T61 e T62	1: Aquecer 2: 140 °C, 30 minutos 3: 140 °C, 120 minutos 4: Resfriar

Fonte: A autora (2022).

No **Quadro 6** a grandeza **H₂O₂ (1)** refere-se ao volume de peróxido de hidrogênio adicionado, acompanhado de o ácido sulfúrico e amostra, no início da reação (primeira etapa); já a grandeza **H₂O₂ (2)** refere-se ao volume de peróxido de hidrogênio adicionado após 30 minutos de aquecimento (segunda etapa).

Com a aplicação do **Teste 3.E** foram obtidos digeridos de aspecto visual 5 para ambas as amostras: TC02 e TC03.

O **Teste 3.E** mostrou que a digestão eficiente do denim é possível empregando-se condições mais amenas: menor volume de ácido sulfúrico (2,25 mL) e maior massa de amostra (200 mg) em comparação ao **Teste 3.A** (4 mL e 150 mg) e a referência (15 mL e 100 mg) (WATHUDURA et al., 2020).

Deste modo, devido à qualidade visual dos digeridos obtidos com a aplicação das condições expressas no **Quadro 6**, o **Teste 3.E** foi tomado como referência para definição das variáveis e seus intervalos, no estudo da eficiência da digestão através do planejamento de experimentos.

3.4 INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA SOBRE A SOLUÇÃO DIGESTORA $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

A mistura de ácido sulfúrico e peróxido apresenta elevada acidez, caráter corrosivo e oxidante. Assim, deve ser preparada, manuseada e descartada seguindo todas as orientações de segurança.

Quanto ao preparo, é recomendado que a solução seja preparada no dia do uso, devendo-se evitar o armazenamento por longos intervalos de tempo. Havendo a necessidade de armazená-la, deve-se dar preferência a um recipiente aberto, para evitar o risco de sobrepressão devido a formação de gases (EHS Havard, 2019).

Quanto ao descarte, a mistura nunca deve ser descartada com solventes orgânicos ou resíduos dos mesmos; havendo risco de explosão no contato com acetonas ou éteres devido à sua capacidade de peroxidar esses compostos formando moléculas instáveis, como o peróxido de acetona (EHS Princeton, 2021).

Ainda quanto ao descarte, para a neutralização da solução, algumas portarias aconselham verter a solução em um recipiente de vidro suficientemente espaçoso, com pelo menos, o equivalente a 5 vezes o seu volume em gelo — para diluição e para o controle da temperatura da reação exotérmica. Deve-se então adicionar lentamente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio até se atingir pH 7 (DRS Illinois, 2020).

Outra opção é adição do resíduo de solução a um recipiente suficientemente espaçoso que contém uma solução saturada de bicarbonato de sódio. O método de neutralização com o bicarbonato também promove a liberação de grande quantidade de gases, deste modo a mistura deve ser realizada gradualmente (DRS Illinois, 2020).

Todas as orientações de segurança aqui apresentadas, foram cuidadosamente executadas durante a realização dos experimentos, armazenamento e descarte de resíduos.

3.5 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO

Foi construído um planejamento experimental com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros experimentais sobre as grandezas acidez residual e carbono residual, de modo a abranger a faixa de valores da literatura e aplicando-se as condições mais amenas, dentro do domínio de condições experimentais avaliadas.

Em consonância com os estudos preliminares foram selecionados três fatores para a construção do planejamento experimental: razão volumétrica, volume de peróxido de hidrogênio e tempo de aquecimento, conforme indicado na **Tabela 3**:

Tabela 3 – Variáveis, níveis inferior e superior do planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis			Níveis		
Código	Variável	Unidade	Inferior (-)	PC (0)	Superior (+)
A	Razão volumétrica	mL.mL ⁻¹	2	3	4
B	Volume de H ₂ O ₂	mL	4	5	6
C	Tempo de aquecimento	min	60	90	120

Fonte: A autora (2022).

Conforme os testes preliminares, os melhores resultados foram alcançados com a adição da solução digestora em duas etapas. Deste modo, na tabela, a razão volumétrica (A) refere-se ao quociente entre o volume de ácido sulfúrico concentrado (V_1) e o volume de peróxido de hidrogênio 30% (V_2) adicionados na primeira etapa da digestão. A segunda variável refere-se ao volume de peróxido de hidrogênio (B) adicionado na segunda etapa da digestão. A última variável é o tempo de aquecimento (C) que é contabilizado a partir da adição do volume V_3 de peróxido (B).

A **Tabela 3** também contém a faixa de trabalho selecionada para cada uma das variáveis: níveis inferiores (-), pontos centrais (0) e níveis superiores (+). Os valores apresentados foram selecionados de acordo com as condições do **teste 3.e**, teste preliminar que levou a obtenção de digeridos de aspecto visual 5, através de condições mais amenas do que as sugeridas pela literatura (WATHUDURA et al., 2020).

A acidez residual e teor de carbono residual foram selecionados como as respostas do planejamento experimental (**Tabela 4**):

Tabela 4 – Planejamento fatorial: respostas, unidades e valores recomendados por KRUG e colaboradores (2019), para determinação elemental via ICP OES.

Resposta	Descrição	Unidade	Valores recomendados
AR	Acidez residual	% (v/v)	< 10 %
CR	Carbono Residual	% (m/m)	< 12 %

Fonte: Elaborado pela autora com base em KRUG et al. (2019).

Para um planejamento experimental de 3 variáveis, tem-se um planejamento fatorial 2^3 que, adicionando-se um ponto central para a estimativa do erro experimental (NETO et al., 2001), tem um total de nove ensaios. Conforme a **Tabela 5**, os ensaios foram identificados de E1 a E9, onde E9 corresponde às condições do ponto central. A tabela apresenta, as variáveis e seus valores codificados:

Tabela 5 – Variáveis codificadas e valores reais.

Ensaio	A	B	C	V_1/V_2 (mL.mL ⁻¹)	V_3 (mL)	Tempo (min)	V_1 (mL)	V_2 (mL)
E1	-1	-1	-1	2	4	60	2,0	1,0
E2	1	-1	-1	4	4	60	2,4	0,6
E3	-1	1	-1	2	6	60	2,0	1,0
E4	1	1	-1	4	6	60	2,4	0,6
E5	-1	-1	1	2	4	120	2,0	1,0
E6	1	-1	1	4	4	120	2,4	0,6
E7	-1	1	1	2	6	120	2,0	1,0
E8	1	1	1	4	6	120	2,4	0,6
E9	0	0	0	3	5	90	2,25	0,75

Fonte: A autora (2022).

Cada ensaio foi realizado em triplicata, desta maneira considerando as repetições, foi realizado um total de 27 experimentos. Os experimentos foram enumerados de 1 a 27 e realizados de modo aleatório, com auxílio do software *RANDOM.ORG*, para gerar números aleatórios. Com o uso de triplicatas e com a execução dos ensaios de modo aleatório é possível reduzir o efeito de fontes de variações sistemáticas.

É importante destacar que as condições do planejamento foram aplicadas ao tecido TC07, de composição 82% algodão, 16% poliéster e 2% elastano. Esta escolha foi feita, levando-se em consideração os resultados dos testes preliminares — que mostraram que amostras com maior percentual de poliéster são mais dificilmente digeridas — e a composição do tecido TC07.

A melhor condição, determinada através da análise dos resultados do planejamento de experimentos, foi aplicada às demais amostras de denim, para posterior análise dos digeridos.

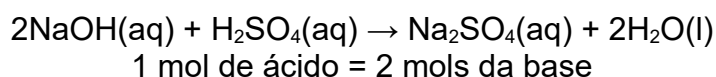
3.6 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CARBONO E ACIDEZ RESIDUAL

A acidez residual foi determinada através da titulação ácido base de cada digerido (diluído para um volume final de 20 mL) com solução padronizada de hidróxido de sódio.

Cada solução originada dos 27 experimentos, e também às 9 soluções de brancos, foram tituladas em duplicata ($n=2$). Do digerido diluído para um volume final de 20 mL, foi retirada uma alíquota de 250 μL que foi transferida para um Erlenmeyer, onde foram adicionados 4 mL de destilada, seguidos de 3 gotas da solução alcoólica de fenolftaleína 1% (m/v). Como solução titulante, empregou-se uma solução de NaOH $0,1901 \text{ mol.L}^{-1}$, padronizada com hidrogenoftalato de potássio (KHP) $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. Para homogeneização utilizou-se agitador e barra magnética.

A **Equação 2** apresenta a relação estequiométrica entre o ácido presente na amostra e a solução titulante (NaOH). Já **Equação 3** representa a expressão matemática para o cálculo da concentração molar através do volume de solução titulante, considerando que cada mol de ácido, consome 2 mols de NaOH:

Equação 2



Equação 3

$$C_1V_1 = \frac{1}{2} (C_2V_2)$$

Onde C_1 , C_2 , V_1 e V_2 são, nesta ordem, a concentração do ácido sulfúrico no digerido, a concentração da solução titulante de NaOH ($0,1901 \text{ mol.L}^{-1}$), o volume de

digerido empregado na titulação (0,250 mL) e o volume de base (mL) utilizado em cada titulação. O resultado foi expresso em termos da acidez residual, % (v/v): a relação percentual entre o volume de ácido sulfúrico e o volume do digerido (diluído para o volume final de 20 mL).

Para este cálculo, foi necessário consultar na literatura valores de densidade do ácido sulfúrico em função da concentração molar. DUAN et al. (2000), apresenta estes dados em seu trabalho. Através de uma regressão linear dos dados de DUAN et al. (2000) foi obtida uma relação para a concentração molar (mol.L^{-1}) e a densidade (g.L^{-1}), conforme a **Tabela 6**:

Tabela 6 – Regressão linear de dados físico-químicos do H_2SO_4 : concentração molar (C, em mol.L^{-1}) versus densidade (D, em g.L^{-1}).

Parâmetro	Valor
Regressão linear	$D=1000*(0,0597C+1,0003)$
Coefficiente de determinação	$R^2=0,9997$
Faixa	0,051 a 3,435 mol.L^{-1} (n=20)

Fonte: Elaborado pela autora com base em DUAN et al. (2000).

Com os valores de densidade para cada concentração molar é possível calcular a acidez residual do digerido em termos de H_2SO_4 , conforme a **Equação 4**:

Equação 4

$$\text{AR}(\%)=100(\text{C.M})/d$$

Onde C, d e M são respectivamente a concentração molar (mol.L^{-1}), a densidade (g.L^{-1}) e a massa molar do ácido sulfúrico ($98,079 \text{ g.mol}^{-1}$).

Para o cálculo do CR são necessárias duas medidas: a primeira para determinação do conteúdo de carbono originalmente presente nas amostras, e a segunda, para determinação do conteúdo de carbono no digerido. Fazendo as manipulações matemáticas necessárias, o quociente entre as grandezas associadas, o CR, é expresso em termos de percentual, conforme a **Equação 5**:

Equação 5

$$\text{CR}(\%)= 100(\text{DCC}/\text{OCC})$$

Onde DCC é o conteúdo de carbono dissolvido nos digeridos e OCC é o conteúdo de carbono original das amostras. O DCC foi determinado através de medidas no

ICP OES, utilizando-se a linha de emissão do carbono de 193,030 nm. Como curva de calibração foram utilizadas soluções padrão de D-glicose anidra, totalizando 8 pontos: 100, 250, 500, 750, 1000, 2000, 3000 e 4000 mg.L⁻¹, preparados a partir de uma solução estoque de 50.000 mg.L⁻¹ de carbono.

Após a leitura dos digeridos no ICP OES as concentrações de carbono obtidas foram utilizadas para calcular o DCC, que relaciona a quantidade de carbono dissolvido, em miligramas, com massa de amostra de denim, também em miligramas, utilizada na referida digestão (**Equação 6**):

Equação 6

$$DCC = m_D / m_A, \text{ onde } m_D = 0,02C$$

Onde m_D , m_A e C representam, respectivamente, a massa de carbono dissolvido (mg), a massa de denim (mg) e a concentração de carbono nos digeridos (mg.L⁻¹) diluídos para um volume final de 20 mL (0,02L). O DCC calculado assim, tem unidade de miligramas de carbono dissolvido por miligrama de denim utilizado na digestão (mg.mg⁻¹).

O OCC, foi determinado através de medidas de absorbância no comprimento de onda de 620 nm, conforme o método proposto por SILVA e colaboradores (2020).

As concentrações de carbono obtidas foram utilizadas no cálculo do OCC, que relaciona a quantidade de carbono originalmente presente na amostra m_O , em miligramas, com massa de amostra de denim m_A , também em miligramas, utilizada no referido procedimento (**Equação 7**):

Equação 7

$$OCC = m_O / m_A, \text{ onde } m_O = 0,00016C$$

Onde m_O e C representam a massa de carbono originalmente presente na amostra (mg) e a concentração de carbono obtida por leituras de absorbância (mg.L⁻¹). O OCC calculado¹ tem unidade de miligramas de carbono por miligrama de denim utilizado no procedimento (mg.mg⁻¹).

Preparadas as soluções estoque, para a construção da curva de calibração em tubos de ensaio foram adicionados volumes de 2,5 mL de ácido sulfúrico

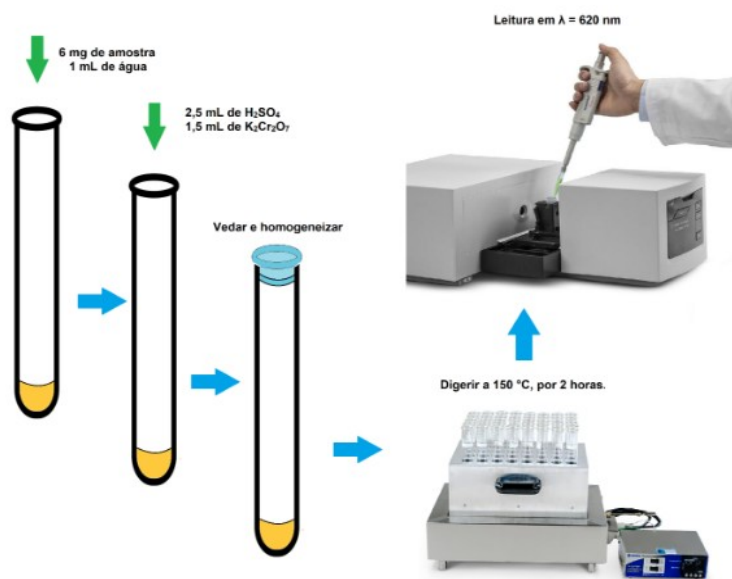
¹ Tomando como referência para cálculo, o volume de **1 mL** da solução de KHP (10.000 mg.L⁻¹) e a massa de **6 mg** de denim utilizados em cada ensaio.

concentrado, seguidos de 1,5 mL do estoque de cromo (50 g.L^{-1}) mais 1 mL do padrão correspondente de carbono. Para os ensaios com a amostra, no lugar da solução de carbono são adicionados 6 mg da amostra de denim e 1 mL de água deionizada. O ensaio foi realizado em triplicata utilizando-se o tecido TC07.

Os tubos com a mistura reacional foram vedados com *parafilm* e então aquecidos no bloco digestor, por duas horas a 150°C . Ao final do aquecimento, o sistema foi deixado esfriar e, posteriormente, o conteúdo em seu interior foi transferido para tubos Falcon que foram reservados para posterior análise. Na ocasião da análise, a amostra foi vertida em cubetas (quartzo, 10 mm) e a leitura da absorbância foi realizada em 620 nm.

Na **Figura 16** é apresentado um esquema ilustrativo da determinação do conteúdo original de carbono através do método espectrofotométrico:

Figura 16 – Esquema da determinação do conteúdo de carbono em soluções, suspensões e sólidos por UV-vis.



Fonte: A autora (2022).

Os valores de DCC e OCC foram empregados no cálculo dos valores de CR, e com os valores de acidez residual, foram utilizados para interpretação do planejamento de experimentos.

3.7 DETERMINAÇÃO ELEMENTAR VIA ICP OES

Após a definição da melhor condição para a digestão de amostra, as demais amostras de denim foram digeridas aplicando-se esta condição.

Para algumas amostras o método de digestão proposto não foi eficiente (digeridos com aspecto visual diferente de 5), assim, foi utilizada uma centrífuga para promover a sedimentação do material particulado nos digeridos.

As amostras foram centrifugadas por 5 min (4000 rpm), o sobrenadante foi transferido para um novo recipiente e o sólido sedimentado, oriundo da digestão incompleta das amostras, foi descartado. Os digeridos assim trabalhados foram reservados para determinação elementar.

Para determinação elementar nos digeridos foi preparada uma curva de calibração com os seguintes pontos: 0,001; 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,1; 2,0 e 4,0 mg.L⁻¹. Cada ponto da curva foi preparado a partir de um padrão multielementar de 1000 mg.L⁻¹ (Inorganic Ventures, Inc.©).

Os valores de Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) foram calculados empregando-se a leitura do branco da curva analítica em triplicata (n=3) e de acordo com as expressões (**Equação 8** e **Equação 9**) sugeridas pelo INMETRO (2020):

Equação 8

$$LD = 3.3 (s/b)$$

Equação 9

$$LQ = 10 (s/b)$$

Onde:

s: desvio padrão da resposta do branco da curva analítica (em cps);

b: coeficiente angular da curva analítica (em cps.L.mg⁻¹).

As seguintes linhas de emissão, em nm, foram monitoradas na vista axial do plasma, sendo "I" para linhas atômicas e "II" para linhas iônicas: Al 396,153(I); Ba 233,527 (II); Co 228,616 (II); Cr 267,716 (II); Cu 327,393 (I); Fe 238,204 (II); Mg 285,213 (I); Mn 257,610 (II); Ni 231,604 (II); Pb 220,353 (II), Sr 407,771 (II) e Zn 213,857 (I). Argônio com pureza mínima de 99,999% (White Martins - Praxair, Brasil)

foi usado nas determinações por ICP OES para a geração do plasma, na nebulização e como gás auxiliar.

3.8 VALIDAÇÃO

– Comparação com material de referência certificado

Uma massa de 200 mg do material de referência certificado MRC *Brachiaria Brizantha* (RM-Agro E1001a) foi pesada e digerida no bloco digestor empregando-se os parâmetros do método proposto.

Os elementos de interesse e cujos valores de concentração apresentam-se na ficha de certificação — Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn — tiveram suas concentrações comparadas com os valores obtidos através da aplicação do método proposto. Os demais elementos — Al, Ba, Co, Ni e Sr — não foram considerados para fins de comparação, por não estarem presentes na ficha de certificação do RM-Agro E1001a.

– Comparação com método de referência

Foi realizada a comparação entre dois métodos de preparo de amostra: o primeiro, o método proposto neste trabalho; o segundo, o método validado por HERRERO et al., 2019 que emprega digestão assistida por radiação micro-ondas voltada a análise via ICP MS.

O método de HERRERO foi utilizado como método de referência para comparação com a digestão ácida em sistema aberto. Para tanto, foram utilizadas 5 amostras de denim, nomeadamente: TC03, TC07, TC13, TC24 e TC29, selecionadas de modo a contemplar tecidos com baixo ($\leq 2\%$) e elevado ($\geq 20\%$) teor de poliéster em sua composição (vide **Apêndice B**). Os valores de concentração obtidos foram comparados utilizando-se testes estatísticos (SOUSA et al., 2017).

No **Quadro 7** são apresentados os parâmetros empregados na digestão das amostras de denim utilizando-se o sistema descrito pelo método de referência:

Quadro 7 – Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas de 450 mg de amostra: parâmetros do método de referência.

Solução digestora	1: 7,5 mL de HNO₃ (65%) + 3 mL de H₂O₂ (30%)
Rampa de aquecimento	1: 105 °C, 5 minutos; 2: 180 °C, 15 minutos; 3: 200 °C, 20 minutos; 4: Resfriar, 20 minutos.
Volume final	25 mL

Fonte: (HERRERO et al., 2019).

É importante destacar que para atender as especificações do forno de micro-ondas disponível no laboratório, as quantidades indicadas no trabalho de HERRERO e colaboradores (2019) foram aumentadas em um fator de 1,5 vezes, de modo a garantir um volume mínimo de 10 mL nos frascos de digestão (MILESTONE, 2011). Os valores apresentados no **Quadro 7** já consideram este ajuste.

– Adição e recuperação

Para validação do método quanto a precisão e a exatidão foram realizados testes de adição e recuperação (INMETRO, 2020), os cálculos foram feitos segundo a **Equação 10**.

Equação 10

$$\text{Rec}(\%) = 100 (C_1 - C_2) / (C_3)$$

Onde:

Rec – Recuperação do analito, em porcentagem;

C₁ – Concentração do analito na amostra fortificada;

C₂ – Concentração do analito na amostra não fortificada;

C₃ – Concentração adicionada.

As adições foram realizadas em dois níveis de concentração: 2 e 4 mg.L⁻¹ para o magnésio; 0,4 e 0,8 mg.L⁻¹ para os demais elementos. As adições foram realizadas nas amostras TC03, TC07, TC13, TC24 e TC29, de modo a contemplar amostras de diferentes composições em fibras.

Para realização dos ensaios de adição e recuperação foi aplicado o mesmo procedimento empregado na digestão das amostras de denim, exceto pela adição de concentrações conhecidas dos elementos de interesse. Foram preparadas soluções estoque na concentração de 100 mg.L⁻¹; volumes de 120 (nível 1; 0,4 mg.L⁻¹

¹) e 240 μL (nível 2; $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$) foram adicionados ao sistema reacional. Para o elemento magnésio foram adicionados 60 (nível 1; 2 mg.L^{-1}) e 120 μL (nível 2; 4 mg.L^{-1}) do padrão 1000 mg.L^{-1} . É importante destacar que os volumes adicionados foram selecionados considerando-se a diluição para o volume final de 30 mL.

3.9 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA NOS DIGERIDOS

A presença de material particulado nos digeridos pode afetar a qualidade de determinações via ICP OES, tendo influência sobre fenômenos de transporte e processos do plasma. A literatura estabelece que para determinação elementar via ICP OES é ideal que os digeridos apresentem partículas de tamanho inferior a $5 \mu\text{m}$ (COSTA et al., 2018; SANTOS e NÓBREGA, 2006). Deste modo, assegura-se que os digeridos apresentam propriedades de transporte similares às soluções empregadas na calibração.

A análise DLS foi efetuada para os digeridos TC04, TC07 e TC11 que foram mantidos em banho ultrassônico por 20 minutos, para então ser determinada a distribuição de tamanho de partículas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

É importante ressaltar que para os digeridos com aspecto visual diferente de 5, anteriormente a análise DLS, foi realizada a sedimentação de resíduos da digestão através da centrifugação (conforme descrito no item 3.7).

Na **Figura 17** apresenta-se um esquema ilustrativo das várias etapas que compõem o procedimento experimental, conforme descrito nesta metodologia.

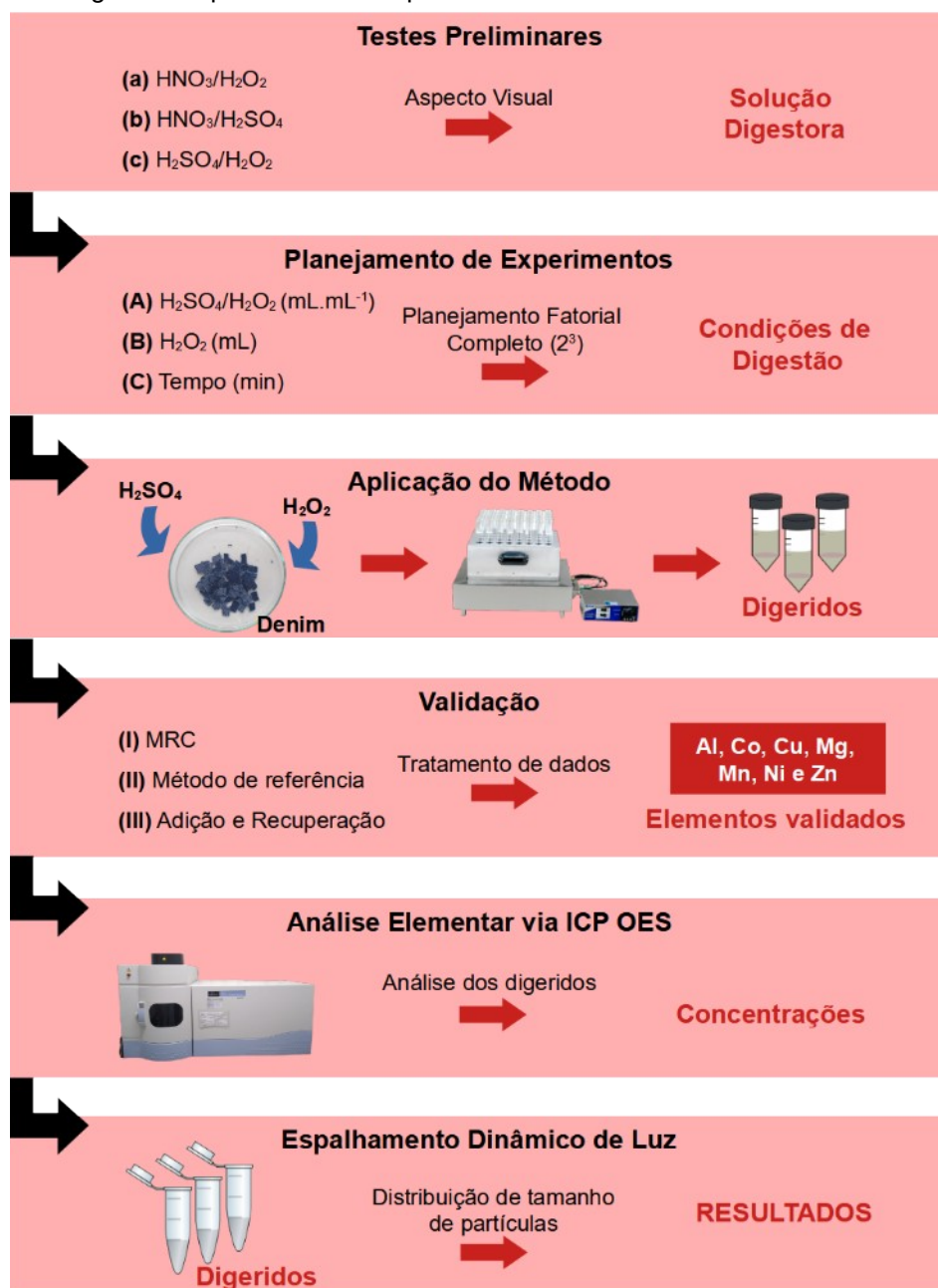
Inicialmente, foi estudada a eficiência de três diferentes misturas ácidas (**Figura 17**: misturas (a), (b) e (c)) na digestão do denim. O aspecto visual foi tomado como parâmetro na avaliação da qualidade dos digeridos e a mistura $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ foi selecionada como solução digestora.

A performance da solução digestora foi otimizada avaliando-se a influência das variáveis experimentais (**Figura 17**: variáveis (A), (B) e (C)) sobre as grandezas CR e AR. Para tanto, fez-se uso de um planejamento fatorial completo (2^3) com três

pontos centrais. O método otimizado em bloco digestor foi aplicado na digestão das 29 amostras de denim.

A análise elementar foi validada utilizando-se três recursos: comparação com Material de Referência Certificado (I); comparação com método de referência (II); e testes de adição e recuperação (III). A determinação da composição elementar dos digeridos foi realizada em equipamento ICP OES. A distribuição de tamanho de partículas foi determinada em equipamento DLS.

Figura 17 – Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: A autora (2022).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TESTES PRELIMINARES

Testes preliminares foram realizados com o objetivo de identificar condições de preparo da amostra que conduzissem aos digeridos de melhor aspecto visual. Foram tomados como referência, trabalhos da literatura que empregavam três diferentes soluções digestoras: HNO_3 e H_2O_2 ; HNO_3 e H_2SO_4 ; H_2SO_4 e H_2O_2 .

– Teste 1: HNO_3 e H_2O_2

No contexto do preparo de amostras têxteis é recorrente o uso de ácido nítrico, ou da mistura ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, como solução digestora (MATOSO et al., 2012; ROVIRA et al., 2015; ROVIRA et al., 2017; HERRERO et al., 2019). Assim, inicialmente, buscou-se adaptar ao contexto do bloco digestor, as condições de uso mais comum na literatura. No **APÊNDICE A** podem ser encontradas algumas dessas referências.

A primeira modificação necessária foi realizada no tempo de aquecimento: em sistemas fechados (como fornos micro-ondas) 40 minutos de aquecimento são suficientes. Assim, foi selecionado para os procedimentos no bloco digestor, um intervalo de aquecimento de 90 minutos.

Ainda em relação ao aquecimento, em sistemas fechados é comum trabalhar-se com temperaturas mais altas e que podem chegar a 220 °C (MÜLLER et al., 2014). Sistemas fechados permitem o trabalho com temperaturas maiores do que o ponto de ebulição da mistura reacional, pois, devido a vedação dos tubos reacionais, a pressão interna é maior do que a pressão atmosférica (KRUG et al., 2019). Assim, para o bloco digestor foi selecionada a temperatura de 120 °C.

Escolheu-se trabalhar com uma massa de 400 mg de amostra, valor intermediário na faixa de trabalho da literatura (de 250 e 500 mg). Almeja-se sempre a utilização de uma maior massa de amostra, para favorecer a determinação dos elementos presentes em baixas concentrações.

A mistura HNO_3 e H_2O_2 foi avaliada em diferentes quantidades do ácido e do peróxido, para um mesmo volume final de 10 mL.

A aplicação das condições expressas no **Quadro 3** levou a digeridos de aspecto visual inferiores ao desejado: nos **Testes 1.A e 1.B**, digeridos de aspecto visual entre 2 e 3; no **Teste 1.C**, digeridos de aspecto visual entre 3 e 4. E assim, a mistura de HNO_3 e H_2O_2 não se mostrou eficiente na digestão das amostras de denim em bloco digestor.

Na literatura, o H_2O_2 é descrito como agente oxidante auxiliar e em sistemas fechados, atua no ciclo de regeneração do ácido nítrico (BIZZI et al., 2014a). Em sistema aberto, todavia, a regeneração parece não ser eficiente, conforme os resultados do **Teste 1**, como um todo.

Observou-se ainda certa variabilidade nas amostras de denim, onde as amostras TC02 e TC04 levam aos digeridos de pior aspecto visual. Observando-se as informações fornecidas pelos revendedores (**Apêndice B**), não há nenhuma justificativa aparente para a diferença de comportamento observada entre os tecidos mencionados e os demais. Entretanto, conforme será discutido mais adiante, o aspecto visual dos digeridos está relacionado à composição das amostras, em termos de fibras naturais e sintéticas.

Considerando os resultados obtidos, foram realizados testes com novas soluções digestoras.

– Teste 2: HNO_3 e H_2SO_4

Neste teste, foi avaliado o desempenho da mistura HNO_3 e H_2SO_4 na digestão das amostras. Os parâmetros inicialmente avaliados foram ajustados dos trabalhos de LOSKA et al. (2006) e ZHAO et al. (2010), cujas especificações estão apresentadas no **APÊNDICE A**. Ao longo do **Teste 2**, a mistura reacional foi avaliada em diferentes proporções.

Inicialmente, a mistura digestora foi avaliada em diferentes proporções de ácido nítrico (a 50%) de ácido sulfúrico (a 49%) (**Testes 2.A a 2.C**).

Observou-se que independentemente da proporção utilizada, a mistura HNO_3 e H_2SO_4 não é eficiente na digestão das amostras de denim. De modo geral, foram obtidos digeridos de aspecto visual entre 2 e 4, com **Teste 2.A** com o melhor desempenho. Novamente, as amostras TC02 e TC04 levaram aos digeridos de pior aspecto visual.

Deste modo, foram adquiridas novas amostras com percentual em fibras (naturais e sintéticas) variável (amostras de TC31 a TC45, **APÊNDICE C**). As condições do **Teste 2.D (Quadro 4)** foram aplicadas com o objetivo de avaliar a dependência do aspecto visual dos digeridos na composição da amostra.

Observou-se que, de fato, a qualidade dos digeridos está intimamente relacionada com a composição das amostras; embora a digestão tenha sido incompleta em todos os casos, observou-se nuances na qualidade dos digeridos de acordo com a composição do tecido.

Os digeridos de melhor aspecto visual (mais próximo de 5) foram aqueles obtidos a partir da decomposição de amostras de algodão (100% AL) , enquanto os digeridos de pior aspecto visual (mais próximo de 1) foram aqueles obtidos através da decomposição de amostras com elevado percentual de poliéster (100% PE). Adicionalmente, amostras com elevado percentual de poliamida (100% PA) também levaram a digeridos de baixa qualidade. Desta maneira, uma nova solução digestora foi testada: a mistura **H₂SO₄ e H₂O₂**.

– Teste 3: H₂SO₄ e H₂O₂

GAO e colaboradores (2020) propuseram a decomposição de amostras de poliéster reciclado empregando-se uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio a 30%.

Com a aplicação das condições expressas no **Quadro 5** foram obtidos digeridos de aspecto visual variado, com os melhores resultados observados para o **Teste 3.A** (digeridos de aspecto visual igual a 5).

GAO e colaboradores (2020) atribuem o bom desempenho da mistura digestora a sua ação em etapas: o ácido concentrado carboniza a amostra, levando a formação de um líquido viscoso e escuro. A adição do peróxido completa o processo de oxidação clareando a solução e tornando-a límpida.

Na literatura a mistura H₂SO₄/H₂O₂ é conhecida como ‘solução piranha’ (do inglês, *piranha etch*). O nome dado, é devido ao efeito visual que tem início quando a matéria orgânica entra em contato com a solução: a mistura reacional borbulha vigorosamente, de modo análogo a um cardume de piranhas ao se alimentar. A

proporção três partes do ácido para cada uma parte do peróxido é a proporção mais comumente utilizada. (CARRETERO et al., 2021).

Os testes seguintes, **Testes 3.B a 3.D**, foram realizados com o objetivo de avaliar o uso do ácido e do peróxido diluídos. Os digeridos obtidos, com aspecto visual de qualidade inferior a 5, levaram a concluir que o uso dos reagentes em sua forma concentrada é necessário à eficiência da digestão.

Deste modo foi realizado o **Teste 3.E (Quadro 6)**, em concordância com o trabalho de WATHUDURA et al. (2020), com o objetivo de avaliar o uso de menores volumes de ácido sulfúrico mantendo-se, contudo, a sua concentração original. Com a aplicação destas condições, foram obtidos digeridos de aspecto visual igual a 5.

O **Teste 3.E** mostrou que a digestão eficiente do denim é possível empregando-se condições mais amenas: menor volume de ácido sulfúrico (2,25 mL) e maior massa de amostra (de 200 mg) em comparação, respectivamente, ao **Teste 3.A** (4 mL e 150 mg) e ao trabalho de GAO et al. (2020) (15 mL e 100 mg).

TEIXEIRA e colaboradores (2010) produziram nanofibras de celulose através da hidrólise ácida, empregando-se fibras de algodão como substrato e uma mistura de ácido sulfúrico e ácido clorídrico como solução extratora.

Os autores reportam que o H_2SO_4 tem um papel fundamental no processo de degradação das fibras de algodão: i) a incorporação de grupos sulfatos na superfície das fibras exerce um efeito catalítico nas reações de degradação térmica, pois, a água liberada no processo catalisa novas reações de hidrólise e a consequente quebra da cadeia polimérica; ii) a substituição de grupos $-\text{OH}$ da celulose, por grupos sulfato, também é responsável pela diminuição da energia de ativação de degradação das cadeias de celulose.

Assim, de acordo com os resultados de TEIXEIRA e colaboradores (2010), como efeito global, o uso do ácido sulfúrico favorece a degradação do algodão.

Deste modo, devido à qualidade visual dos digeridos obtidos através do **Teste 3.E**, estas condições foram tomadas como referência para definição das variáveis e respectivos intervalos, no estudo da eficiência da digestão através do planejamento de experimentos.

Antes de discorrer sobre os resultados obtidos através do planejamento de experimentos é necessário compreender os princípios que norteiam a atuação da

solução digestora sobre a amostra. O próximo tópico é dedicado à compreensão dos processos químicos envolvidos na decomposição das amostras de denim. O tópico foi estruturado de modo a conter uma breve discussão a respeito do sistema digestor de uso mais comum na literatura do preparo de amostras têxteis para a determinação elementar, e em seguida, o tópico é dedicado à compreensão do sistema digestor proposto neste trabalho.

4.2 SISTEMAS DE DIGESTÃO ÁCIDA NO PREPARO DE AMOSTRAS TÊXTEIS

Com o objetivo de realizar-se uma análise comparativa do método proposto com métodos da literatura da digestão de amostras têxteis, foi organizado o **APÊNDICE D**. Este apêndice contém as condições experimentais de 5 trabalhos da literatura, publicados entre os anos de 2012 e 2022 e cujo objetivo central é a determinação elementar em matrizes têxteis.

Em seu trabalho, HERRERO e colaboradores (2019) utilizam a mistura HNO_3 e H_2O_2 como solução digestora. Comparativamente, o método proposto utiliza menor quantidade de ácido por massa de amostra digerida (razão molar de $0,184 \text{ mol.g}^{-1}$) e quociente de diluição de mesma ordem de grandeza ($6,7 \text{ g.L}^{-1}$). As mesmas observações são válidas quando o método proposto é comparado com método de ROVIRA e colaboradores (2017), onde a razão molar é igual a $0,421 \text{ mol.g}^{-1}$ e o quociente de diluição é igual a 12 g.L^{-1} .

Embora utilize menor razão molar do ácido, o método proposto utiliza maior razão molar do agente oxidante auxiliar: $0,243 \text{ mol.g}^{-1}$, valor cerca de 4 vezes maior em comparação a literatura, ($0,065 \text{ mol.g}^{-1}$). Quanto menor a razão molar, menor a quantidade de ácido (ou oxidante auxiliar) empregada na digestão; quanto maior a massa de amostra em comparação ao volume final dos digeridos (quociente de diluição) maior a concentração do analito nos digeridos.

Em seu trabalho, MATOSO e colaboradores (2012) utilizam HNO_3 na digestão de poliamida. Novamente, os parâmetros experimentais são bastante similares: razão de $0,126 \text{ mol.g}^{-1}$ e quociente de diluição de 10 g.L^{-1} , para o método da literatura. ROVIRA e colaboradores (2015) utilizam parâmetros similares, exceto

pelo quociente de diluição de 20 g.L^{-1} , o maior dentre os demais trabalhos do grupo e a ausência de agente oxidante auxiliar.

GAO e colaboradores (2019) utilizam H_2SO_4 e H_2O_2 como solução reacional, em sistema de digestão aberta. Em comparação ao método proposto, os autores utilizam maior quantidade do ácido e do agente oxidante auxiliar (razão molar de $0,920 \text{ mol.g}^{-1}$ e $0,485 \text{ mol.g}^{-1}$, respectivamente), além de apresentarem o menor quociente de diluição dentre os trabalhos do grupo (2 g.L^{-1}).

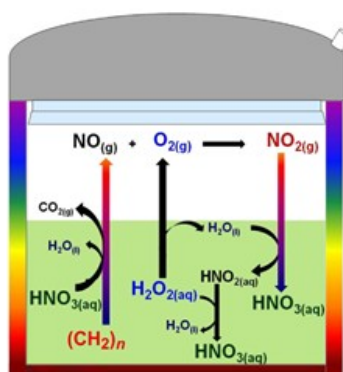
É importante notar que ambos os métodos de sistema aberto, método da literatura e método proposto, requerem maior intervalo de aquecimento (90 min), em comparação às demais referências, uma vez que, a digestão em sistema fechado se dá a pressões maiores do que a atmosférica propiciando o uso de temperaturas mais elevadas.

Considerando-se o anteriormente discutido, é possível concluir que o método proposto utiliza parâmetros de digestão similares aos reportados na literatura.

É importante neste estágio, compreender o modo de interação do sistema digestor com a amostra em decomposição. Na literatura do preparo de amostras para determinação elementar é comum o uso de radiação micro-ondas. No contexto do preparo de amostras têxteis, é recorrente o uso de ácido nítrico ou da mistura ácido nítrico e peróxido de hidrogênio como solução digestora, conforme apresentado no **APÊNDICE A**.

O uso da mistura **HNO_3 e H_2O_2** é bastante difundido porque em sistema fechado o ácido se regenera na presença de oxigênio e retorna ao meio reacional; o peróxido de hidrogênio atua como fonte de oxigênio. O esquema apresentado a seguir, na **Figura 18**, ilustra as reações envolvidas na regeneração do HNO_3 :

Figura 18 – Representação ilustrativa da regeneração do ácido nítrico promovida pelo oxigênio na fase gasosa no interior da célula digestora.



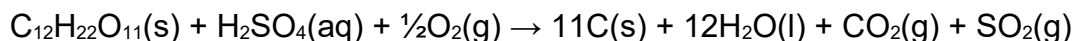
Fonte: (BIZZl et al., 2014).

Há trabalhos na literatura que defendem que a regeneração do ácido nítrico, não apenas aumenta a eficiência do sistema, mas permite ainda, que concentrações mais baixas do ácido sejam empregadas no processo. Sistemas com essas características são referidos na literatura como sistemas de ácidos diluídos. (BIZZl et al., 2014; MARTINS et al., 2015; BARBOSA et al., 2015).

Apesar do exposto, o uso de sistemas $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ para digestão de amostras têxteis é bastante controverso: apesar da elevada eficiência de digestão reportada na literatura, no que concerne a quantidade de ácido empregada no processo, são utilizadas concentrações iguais ou maiores, comparativamente a sistemas que empregam o ácido sem o agente oxidante auxiliar (**APÊNDICE D**).

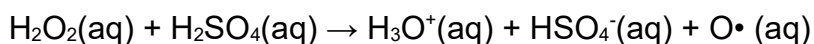
Em sistemas de digestão aberta, uma solução digestora de uso comum é a mistura H_2SO_4 e H_2O_2 . Esta mistura tem elevado potencial oxidante e assim, é comumente usada para a remoção de resíduos orgânicos de superfícies. A solução também encontra outros usos, a título de exemplo, é usada para tornar o vidro mais hidrofílico através da formação de grupos $-\text{OH}$ em sua superfície. Nos laboratórios é utilizada para promover a remoção de resíduo orgânico de vidrarias, especialmente o vidro sinterizado que acumula resíduos em seu interior (CARRETERO et al., 2021).

A eficiência da mistura como solução digestora é devido a dois processos; o primeiro deles é a carbonização da matéria orgânica como resultado da ação do ácido sulfúrico concentrado. A reação com a sacarose, **Equação 11**, pode ser usada para ilustrar o processo:

Equação 11

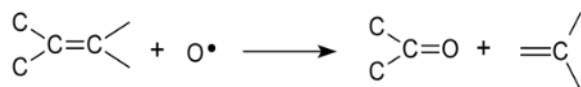
Na reação, o ácido atua como agente desidratante, reagindo vigorosamente com a matéria orgânica para formar carbono elementar.

No segundo processo, **Equação 12**, forma-se uma espécie de elevada reatividade, o oxigênio radicalar, que interage com o carbono elementar e dá continuidade a reação de oxidação da matéria orgânica (CHIN et al., 2012):

Equação 12

O produto da reação do peróxido de hidrogênio com o ácido sulfúrico são íons hidrônio, íons bissulfato e o oxigênio radicalar; este radical confere a solução digestora seu elevado potencial oxidativo, pois, que esta espécie é capaz de interagir com o carbono em seu estado elementar oxidando-o, em uma sequência de etapas, a dióxido de carbono.

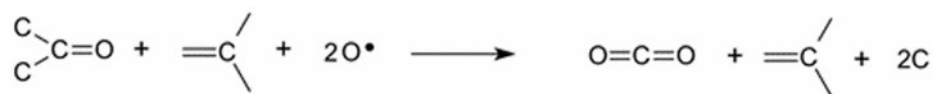
A rota mais provável pela qual a solução digestora ataca a superfície carbonizada é o oxigênio radicalar se ligando diretamente a um carbono de superfície para formar uma carbonila, **Equação 13**:

Equação 13

Nesta etapa, o oxigênio radicalar forma um grupo carbonila e também promove o rompimento de ligações do átomo de carbono alvo com um ou mais de seus vizinhos.

Como resultado desta etapa, há uma mudança significativa da estrutura local, que por sua vez permite que uma ampla gama de reações aquosas afetem átomos de carbono.

Uma nova oxidação pode, por exemplo, converter a carbonila recém-formada a dióxido de carbono, criando uma nova carbonila no carbono adjacente e cujas ligações foram interrompidas, (**Equação 14**):

Equação 14

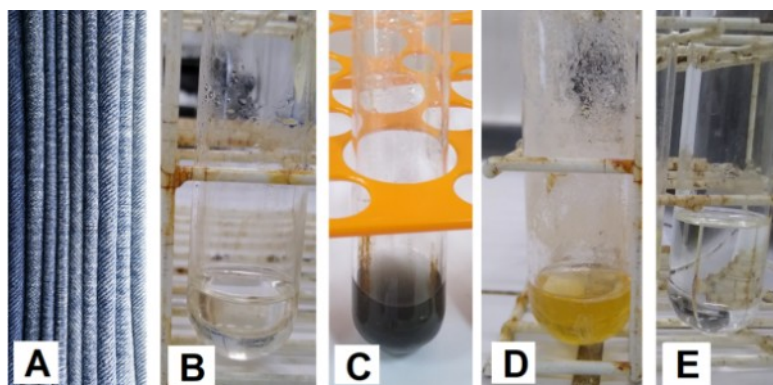
Em resumo, os radicais de oxigênio formados (**Equação 12**) atacam as ligações duplas presentes na amostra carbonizada formando carbonilas (**Equação 13**); nas etapas de oxidação seguintes o CO_2 é liberado como produto da decomposição da matriz da amostra (**Equação 14**). Na presença de quantidade suficiente do ácido concentrado e do peróxido, a reação tem continuidade até que toda a amostra seja decomposta.

A oxidação através do carbono radicalar é mais lenta se comparada ao processo de desidratação. A oxidação pode ser notada através da mudança gradual do aspecto visual da mistura reacional que deixa de ser escura (cor de carvão) e torna-se límpida — a depender da proporção solução digestora e massa de amostra.

A elevada acidez da mistura digestora também contribui para a decomposição da amostra quando permite a dissolução de óxidos metálicos, hidróxidos e carbonatos.

Na sequência de fotografias, apresentada na **Figura 19**, é possível acompanhar a evolução do sistema reacional até a obtenção do produto final:

Figura 19 – Evolução do sistema reacional: Amostra (A); Solução reacional $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (B); Mistura reacional “Etapa 1” (C); Mistura reacional “Etapa 2” (D); Aspecto visual do digerido (E).



Fonte: A autora (2022).

Na **Figura 19.C**, apresenta-se o aspecto visual do sistema reacional na primeira etapa da digestão: a mistura reacional tem um aspecto viscoso e escuro, como consequência da carbonização promovida pelo ácido concentrado. Após a

segunda adição de peróxido de hidrogênio (**Figura 19.D**) a solução borbulha vigorosamente e então clareia gradativamente até que a digestão esteja completa (**Figura 19.E**).

Deste modo é possível concluir que a eficiência da solução digestora se baseia na ação conjunta do ácido e do peróxido: o ácido sulfúrico promove a carbonização da matéria orgânica enquanto o peróxido de hidrogênio promove a formação de oxigênio radicalar. O oxigênio radicalar dá continuidade a decomposição da amostra ao promover a oxidação através de sucessivas reações que levam a liberação de CO₂ como produto final.

4.3 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE DIGESTÃO

4.3.1 Determinação do conteúdo de carbono nos digeridos

O conteúdo de carbono nos digeridos foi determinado via ICP OES. Na **Tabela 7** são apresentadas as figuras de mérito do método. Os valores de concentração determinados, são apresentados na **Tabela 8**:

Tabela 7 – Figuras de mérito na determinação de carbono nos digeridos: limite de detecção, limite de quantificação e faixa linear (mg.L⁻¹).

Elemento	Curva Analítica	r	LD	LQ	Faixa
C	S = 211,6C – 1383,8	0,9999	3,7	11,01	100 a 4000

Fonte: A autora (2022).

Tabela 8 – Concentração de carbono nos digeridos (em mg.L⁻¹) para cada ponto do planejamento experimental obtidos via ICP OES. Ensaios realizados em triplicata.

Repetição	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
1	143,3	155,6	190,8	173,3	190,5	188,2	86,98	106,3	119,1
2	152,9	208,6	131,0	117,9	119,9	119,8	116,5	116,7	109,9
3	168,4	197,5	108,2	104,7	106,7	104,9	101,0	77,23	87,38

Fonte: A autora (2022).

Os dados da **Tabela 8** foram avaliados através do teste estatístico Q, para detecção de *outliers*, dentre as repetições de cada ponto do planejamento experimental (n=3). Com a aplicação do teste estatístico, nenhum valor anômalo foi

detectado e assim todos os valores de concentração de carbono foram empregados nos cálculos posteriores.

Os dados trabalhados desta maneira, foram então empregados nos cálculos do conteúdo de carbono residual.

4.3.2 Determinação do conteúdo de carbono na amostra sólida

Para determinação do conteúdo de carbono nas amostras sólidas, o método de SILVA e colaboradores (2020) foi adaptado ao escopo experimental do presente trabalho. O método se baseia na reação de oxidação da matriz orgânica, promovida pela ação de cromo hexavalente em meio ácido. O produto da reação é monitorado através de medidas de absorbância na região do visível.

A **Equação 15** apresenta a reação de decomposição da matéria orgânica, exemplificando-a com o hidrogenoftalato de potássio como fonte de carbono. Esta é a mesma reação empregada na construção da curva de calibração do método, onde se utilizou a solução estoque de dicromato de potássio (50 mg.L⁻¹) e a solução estoque de KHP (10.000 mg.L⁻¹) descritas na metodologia deste texto:

Equação 15



Em meio ácido concentrado, cromo hexavalente (íons dicromato) é reduzido a cromo trivalente (íons Cr³⁺) enquanto os átomos de carbonos da matéria orgânica são seletivamente oxidados a CO₂. É importante destacar que não há interferência de compostos de nitrogênio na reação (SILVA et al., 2020). Na **Tabela 9**, são apresentadas as figuras de mérito do método.

Tabela 9 – Figuras de mérito na determinação de carbono na amostra TC07: limite de detecção, limite de quantificação e faixa linear (mg.L⁻¹).

Elemento	Curva Analítica	r	LD	LQ	Faixa
C	S = 0,0003C + 0,2385	0,9934	0,82	2,49	50 a 4000

Fonte: A autora (2022).

Como o método não foi validado para determinação de carbono em amostras têxteis, é necessário a análise da amostra TC07 via TOC para posterior comparação estatística, através de teste t pareado. A validação do método espectrofotométrico está inclusa nas perspectivas do presente trabalho.

O método de SILVA e colaboradores se baseia no método validado de KRUSHEVSKA e colaboradores (1972), para a determinação de carbono em amostras biológicas. Além da análise de sólidos, o método também pode ser aplicado para determinação do conteúdo de carbono em suspensões e em soluções. É importante destacar que o aspecto visual de cada uma das triplicatas referentes a digestão da amostra TC07 no método UV-Vis, foi 5.

Determinou-se $3316 \pm 101 \text{ mg.L}^{-1}$ ($n=3$) de carbono nos digeridos. Esta concentração equivale a $0,583 \pm 0,013 \text{ mgC.mg}^{-1}$, em miligramas de carbono², considerando-se a massa de 6 mg de denim e o volume de 1 mL da solução de KHP (10.000 mg.L^{-1}) utilizados em cada ensaio.

4.3.3 Avaliação do planejamento de experimentos

Com o intuito de definir as condições experimentais que levassem ao menor teor de carbono residual (CR) e a menor acidez residual (AR) para os digeridos, foi realizado um planejamento de experimentos. Em consonância com os estudos preliminares foram selecionados três fatores para a construção do planejamento experimental: razão volumétrica (A), volume de peróxido (B) e tempo de aquecimento (C), conforme apresentado anteriormente na **Tabela 3**. Na **Tabela 10** são apresentados os resultados obtidos com aplicação de cada ensaio e respectivas condições, de E1 a E9:

Tabela 10 – Valores de carbono e acidez residual obtidos através da aplicação de cada uma das condições experimentais.

Ensaio	Variáveis codificadas			Respostas	
	A	B	C	CR (% , mg.mg^{-1})	AR (% , mL.mL^{-1})
E1	-1	-1	-1	$1,0 \pm 0,2$	$15,4 \pm 0,2$
E2	1	-1	-1	$1,5 \pm 0,5$	$17,5 \pm 0,3$
E3	-1	1	-1	$0,8 \pm 0,7$	$15,5 \pm 0,6$
E4	1	1	-1	$0,6 \pm 0,6$	$18,0 \pm 0,3$

² Miligramas de carbono por miligrama de denim (mgC.mg^{-1})

E5	-1	-1	1	$0,6 \pm 0,8$	$15,3 \pm 0,5$
E6	1	-1	1	$0,7 \pm 0,8$	$17,6 \pm 1,0$
E7	-1	1	1	$0,0 \pm 0,0$	$15,3 \pm 0,5$
E8	1	1	1	$0,1 \pm 0,1$	$18,9 \pm 0,8$
E9	0	0	0	$0,0 \pm 0,0$	$17,0 \pm 0,6$

Fonte: A autora (2022).

De acordo com a literatura, valores elevados de acidez residual e carbono residual, maiores que 10% (v/v) e 12% (m/m), respectivamente, são responsáveis por danos ao instrumento de análise e interferências espectrais.

Da **Tabela 10** é possível observar valores de acidez residual acima do limite considerado ideal pela literatura. Para contornar este problema, o ajuste final no volume do digerido foi alterado de 20 mL para 30 mL, de modo a garantir valores de acidez residual inferiores a 10% (v/v).

São observados valores baixos de carbono residual, indicando que o método é capaz de digerir eficientemente as amostras de denim, proporcionando valores de carbono residual inferiores ao limite estabelecido na literatura.

Os dados obtidos foram analisados com auxílio do software Statgraphics Centurion, versão 17 (Statgraphics Technologies®, Inc. Virginia), com o objetivo de avaliar a influência das variáveis sobre as respostas do planejamento experimental.

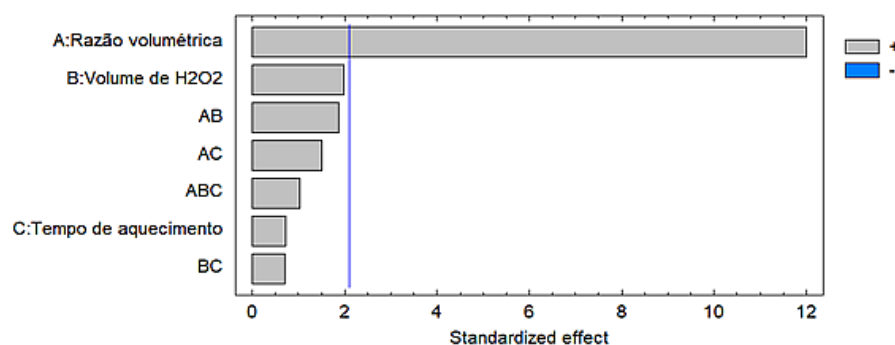
A **Tabela 11** apresenta a estimativa dos efeitos principais, dos efeitos de interação e o erro puro associado para os dados de acidez residual. Estão destacados em VERMELHO, os efeitos considerados significativos através de teste estatístico de significância.

Tabela 11 – Estimativa dos efeitos para acidez residual.

	Estimativa	Erro Puro
Média Global	16,7189	0,1038
Efeitos principais		
A	2,6425	0,2203
B	0,4358	0,2203
C	0,1608	0,2203
Efeitos de interações		
AB	0,4125	0,2203
AC	0,3342	0,2203
BC	0,1542	0,2203
ABC	0,2275	0,2203
H_0 (IC=95%)	$ \text{efeito} < 0,4648$	

Fonte: A autora (2022).

Conforme o apresentado, apenas o efeito principal A, a razão volumétrica, é estatisticamente significativo para a acidez residual (destaque em vermelho)³. A variável razão volumétrica é o quociente entre o volume de ácido sulfúrico concentrado (V_1) e o volume de peróxido de hidrogênio (V_2) adicionados na primeira etapa no procedimento de digestão de amostra, deste modo, quanto maior a razão volumétrica maior a quantidade de ácido sulfúrico empregada no procedimento. Essa relação é evidenciada pelo gráfico de Pareto dos efeitos normalizados pelo erro puro, conforme a **Figura 20**:

Figura 20 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a acidez residual (AR).

Fonte: produzido com auxílio do software *Statgraphics Centurion XVII*.

A 95 % de confiança, apenas o fator A é estatisticamente diferente de zero e afeta positivamente a resposta. Deste modo, para valores mais baixos de AR é ideal que o fator A, a razão volumétrica V_1/V_2 , seja usado em seu nível inferior.

³ $H_0: |\text{efeito}| > t_{17,s}$; com s equivalente ao erro puro e $t(\text{GL}=17)=2,110$. H_0 é rejeitada, o efeito é estatisticamente diferente de zero, quando $|\text{efeito}| > t_{17,s}$.

A **Tabela 12** apresenta a estimativa dos efeitos principais, dos efeitos de interação e o erro puro associado para os dados de carbono residual. Estão destacados em VERMELHO, os efeitos considerados significativos através de teste estatístico de significância.

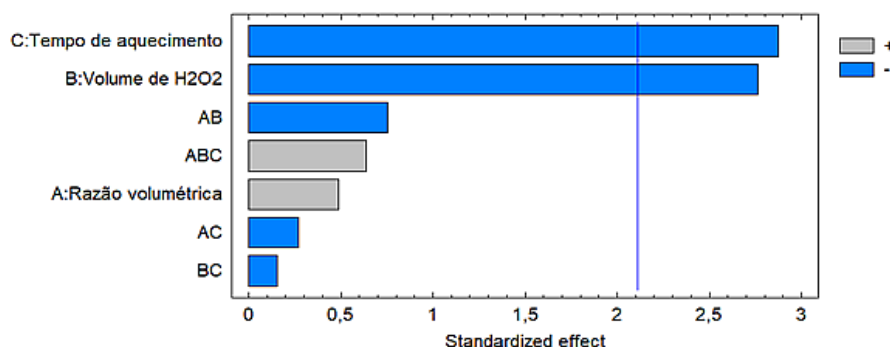
Tabela 12 – Estimativa dos efeitos para o conteúdo de carbono residual.

	Estimativa	Erro Puro
Média Global	0,5958	0,1028
Efeitos principais		
A	0,1068	0,2180
B	-0,6027	0,2180
C	-0,6265	0,2180
Efeitos de interações		
AB	-0,1640	0,2180
AC	-0,0588	0,2180
BC	-0,0337	0,2180
ABC	0,1390	0,2180
H ₀ (IC=95%)	efeito < 0,4600*	

Fonte: A autora (2022).

Conforme o apresentado, apenas os efeitos principais B (volume de peróxido) e C (tempo de aquecimento), são estatisticamente significativos para a resposta carbono residual (destaque em vermelho)⁴. Essa relação é evidenciada pelo gráfico de Pareto dos efeitos normalizados pelo erro puro (**Figura 21**):

Figura 21 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados pelo erro puro para o carbono residual (CR).



Fonte: produzido com auxílio do software *Statgraphics Centurion XVII*.

A 95 % de confiança, apenas os fatores B e C são estatisticamente diferentes de zero e ambos afetam negativamente a acidez residual.

4 H₀: |efeito| > t_{17,s}; com s equivalente ao erro puro e t(GL=17)=2,110. H₀ é rejeitada, o efeito é estatisticamente diferente de zero, quando |efeito| > t_{17,s}.

Deste modo, para valores mais baixos de CR é ideal que o volume de peróxido e o tempo de aquecimento, ambos relativos à segunda etapa, estejam em seus níveis superiores.

Assim, como interpretação preliminar poderia se concluir que o ensaio E7 apresenta as condições ideais para a digestão eficiente das amostras, pois, este ensaio leva aos menores valores de acidez residual e carbono residual, com a variável razão volumétrica no nível inferior e as demais variáveis no nível superior.

No entanto, se comparado os valores CR para o ensaio E7 e os demais do planejamento, observa-se que a variação do conteúdo de carbono residual é pequena, cerca de 1,5%, para o escopo deste experimento. É importante observar também que todos os valores de CR são inferiores ao limite de 12 % (m/m), estabelecido na literatura. Deste modo, a partir dos valores obtidos, da acidez e do carbono residual, pode-se selecionar sem prejuízo sobre a qualidade dos digeridos, condições de digestão mais amenas.

O ensaio E1 se mostra neste âmbito, a melhor opção para a digestão das demais amostras de denim. Este ensaio tem como parâmetros todos os fatores no seu nível inferior e configura, portanto, as condições de digestão mais amenas. Este ensaio, de acordo com o discutido, levará aos menores valores de acidez residual e de carbono residual, suficiente e satisfatoriamente baixos para análises em ICP OES.

Adicionalmente será necessário utilizar um novo volume final para diluição dos digeridos. Para valores de acidez iguais ou inferiores a 10 % (v/v), faz-se necessário aumentar o volume final de 20 para 30 mL.

Deste modo, embora os fatores tempo de aquecimento e volume de peróxido sejam significativos para o conteúdo de carbono residual, as variações ocasionadas na resposta são pouco significativas para o escopo experimental. Uma vez que variações de CR da ordem de 0,62% (m/m), são pequenas em comparação ao limite superior, de 12 % (m/m) considerado ideal para análises em ICP OES.

Assim as condições do ensaio E1 foram selecionadas para digestão das demais amostras de denim, são estas condições: razão volumétrica igual a 2 (2 mL de ácido sulfúrico concentrado para 1 mL de peróxido a 30%, primeira etapa), 4 mL de peróxido de hidrogênio na segunda etapa (**Quadro 8**).

Quadro 8 – Condições experimentais estabelecidas através do planejamento de experimentos para digestão de 200 mg de amostra.

Solução digestora	1 e 2: 2 mL de H ₂ SO ₄ (conc.) + 1 mL de H ₂ O ₂ (30%) 3 e 4: 4 mL de H ₂ O ₂ (30%)
Rampa de aquecimento	1: Aquecer 2: 140 °C, 30 minutos 3: 140 °C, 60 minutos 4: Resfriar
Volume final	30 mL

Fonte: A autora (2022).

No **Quadro 8**, os índices “1 e 2” e “3 e 4” referem-se aos estágios da rampa de aquecimento.

4.4 APLICAÇÃO DO MÉTODO

4.4.1 Determinação elementar em amostras de denim

O método de digestão desenvolvido foi aplicado às vinte e nove amostras de denim. Algumas das amostras, no entanto, não foram completamente digeridas, apresentando aspecto visual diferente de 5. A **Tabela 13** é um sumário dos resultados obtidos em função do aspecto visual:

Tabela 13 – Aplicação do método proposto: aspecto visual dos digeridos.

Aspecto visual	Amostra	Total
4	TC11 e TC12	2
Entre 4 e 5	TC01, TC02, TC04, TC21 a TC23, TC25 e TC26	8
5	Demais digeridos	19

Fonte: A autora (2022).

As amostras TC11 e TC12 apresentaram aspecto visual 4 (material particulado fino em pequena quantidade), deste modo, vinte e sete das vinte e nove amostras foram eficientemente digeridas. É importante destacar que as amostras TC11 e TC12 são amostras com elevado percentual de poliéster em sua composição (77% AL, 20% PE e 3% EL) e pertencem ao mesmo fabricante.

Para análise via ICP OES foi necessário centrifugar por 5 minutos (4000 rpm) os digeridos que apresentaram aspecto visual diferente de 5, com o objetivo de

sedimentar o material particulado que pudesse interferir na análise e recolher o sobrenadante para um novo recipiente.

Foi realizada a determinação de 12 elementos — Al, Ba, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn — em 29 amostras de denim, previamente digeridas, empregando-se a técnica de ICP OES. Cada amostra foi digerida em triplicata e o sumário dos resultados encontra-se na **Tabela 14**:

Tabela 14 – Percentual detectado (%), concentração média e intervalo de valores de concentração, em mg.kg^{-1} , dos elementos determinados nas amostras de denim.

Elemento	%Detectado	Média ⁵	Intervalo
Al	100	78,6	39,7 – 145,7
Ba	100	3,3	1,1 – 6,4
Co	72	0,34	< 0,12 – 0,96
Cu	97	4,9	0,07 – 89,3
Cr	100	0,76	0,22 – 3,7
Fe	100	76,3	34,1 – 212,4
Mg	100	322,2	128,5 – 752,9
Mn	100	69,0	1,4 – 608,0
Ni	66	0,67	< 0,57 – 1,0
Pb	0	n/a	< 2,5
Sr	100	5,5	1,8 – 14,1
Zn	100	7,3	1,2 – 14,3

Fonte: A autora (2022).

Na **Tabela 14**, a grandeza **%Detectado** refere-se ao percentual de amostras para as quais o referido elemento apresentou-se em concentração maior que o limite de detecção. Na **Tabela 14**, os valores de concentração são apresentados miligramas do elemento por quilograma de amostra (mg.kg^{-1})⁶. Os valores de concentração foram convertidos da unidade original (miligramas do elemento por litro de solução) de acordo com **Equação 16** e conforme indicado na normativa da US EPA (2018):

⁵ $C (\text{mg.kg}^{-1}) = 150 \times C (\text{mg.L}^{-1})$, para uma massa de 200 mg de amostra e um volume final de 30 mL (em miligramas do analito por quilograma de amostra).

⁶ Não confundir com a unidade utilizada na seção “Validação: adição e recuperação”, onde mg.kg^{-1} representa miligramas de analito por quilograma de solução (ou de digerido).

Equação 16

$$C_2 = C_1(V_F/m \times f)$$

Onde:

C_1 : Concentração do analito em miligrama por litro do digerido (mg.L^{-1});

C_2 : Concentração do analito em miligrama por quilograma de denim (mg.kg^{-1});

V_F : Volume final do digerido (L);

m : massa de amostra empregada na digestão (kg);

f : fração de amostra seca ($f = m_s/m$, onde “ m ” é a massa da amostra seca);⁷

Conforme pode ser observado na **Tabela 14**, enquanto o elemento magnésio apresentou o maior valor médio de concentração nas amostras ($322,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) o elemento chumbo apresentou valores de concentração inferiores ao limite de detecção instrumental para todas as 29 amostras de denim ($< 2,48 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Dos elementos analisados, Co, Cr e Ni apresentaram os menores valores médios de concentração (respectivamente: 0,34; 0,76 e $0,67 \text{ mg.kg}^{-1}$), enquanto Co e Ni apresentaram concentrações inferiores aos seus respectivos LD para cerca de 30% das amostras.

A composição elementar do denim (e outros tecidos) depende de fatores diversos e a literatura destaca dentre esses fatores: a composição em fibras e os tratamentos químicos envolvidos na produção do tecido.

Alguns autores evidenciam que tecidos produzidos a partir de fibras naturais e/ou fibras artificiais podem apresentar composição elementar característica para um dado conjunto de elementos. Essa diferença tem origem nos processos de produção dos tecidos (e fibras) e tratamentos químicos envolvidos (ROVIRA et al., 2015; SUNGUR e GÜLMEZ, 2015; ROVIRA et al., 2017; HERRERO et al., 2019).

HERRERO e colaboradores (2019), por exemplo, observou diferenças de concentração para os elementos B, Sb, Ti e Zn, de acordo com os seguintes grupos: amostras 100% algodão, amostras com fibras sintéticas e sem poliéster e amostras com fibras sintéticas incluindo o poliéster. Já os elementos Sb e Ti, apresentaram-se em concentrações maiores em amostras com maior percentual de fibras sintéticas em sua composição.

Neste trabalho, buscou-se desenvolver um método de preparo de amostra, de baixo custo, voltado a determinação elementar via ICP OES. Desta maneira, não foi

⁷ Como aproximação, considera-se que amostra seca e amostra com umidade têm massas iguais ($f=1$).

realizado um estudo dos resultados obtidos no que concerne ao agrupamento dos tecidos de acordo com características como composição em fibras e/ou cor.

4.4.2 Comparação com métodos da literatura

Os valores médios de concentração obtidos foram comparados com valores da literatura do preparo de amostra de tecidos.

A **Tabela 15** apresenta valores médios de concentração para os elementos Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn, determinados através do presente método e em trabalhos anteriormente publicados na literatura. Para fins de comparação foram selecionados trabalhos cuja determinação elementar é realizada em amostras têxteis com o auxílio da digestão ácida.

Tabela 15 – Comparação das concentrações, em mg.kg^{-1} , obtidas neste trabalho e em trabalhos citados na literatura.

Elemento	Este trabalho	Herrero et al., 2019	Rovira et al., 2015	Rovira et al., 2017	Sungur e Gülmez, 2015
Zn	7,3	4,2	12,1	1,6	< LD
Al	78,7	41,2	31,8	14,7	103,1
Mg	322,2	165,0	129,0	142,0	ne
Cr	0,76	2,05	19,8	6,6	0,97
Mn	69,0	37,6	1,8	0,91	2,5
Fe	76,3	37,2	9,8	12,9	80,13
Co	0,34	0,04	0,21	0,05	< LD
Ni	0,67	1,9	< 0,05	0,19	2,2
Cu	4,9	2,2	20,1	32,8	5,8
Pb	0,77	0,10	0,13	0,13	23,4
Ba	3,3	3,6	1,5	0,96	ne
Sr	5,5	8,4	2,9	5,4	ne

Fonte: Elaborado com base em resultados da autora e dados das referências.

Em seu trabalho, HERRERO e colaboradores (2019) realizaram a determinação elementar em amostras de denim via ICP-MS. As amostras são preparadas para a análise, através da digestão ácida assistida por radiação micro-ondas.

Já ROVIRA e colaboradores (2015) realizam a determinação elementar em peças de vestuário — tais como camisetas, roupa íntima e pijamas — produzidas em diferentes países, de cor e composição em fibras variadas. As amostras também

foram digeridas em sistema fechado e as determinações foram realizadas via ICP-MS.

Em um trabalho de 2017, ROVIRA e colaboradores realizam a determinação elementar em artigos têxteis da categoria cama, banho e pijamas. Todas as amostras foram digeridas em sistema fechado e as determinações também foram realizadas via ICP-MS.

Em seu trabalho, SUNGUR e GÜLMEZ (2015) realizam a determinação elementar em diferentes amostras de fibra de algodão (14 cores distintas). As digestões foram realizadas em sistema aberto e as determinações via MIP AES.

Conforme a **Tabela 15**, pode-se observar que o conteúdo elementar das amostras (considerando os valores médios de cada trabalho) é bastante variado. Destacado em vermelho, estão os valores da literatura que diferem em mais de uma ordem de grandeza (potência de 10) dos valores determinados neste trabalho.

É possível observar certa similaridade entre os resultados deste trabalho e os valores de HERRERO et al. (2019). Apenas para o elemento o cromo, os valores de concentração média divergem em uma ordem de grandeza.

Considera-se os dados da tabela como um indicativo da eficiência do método para determinação dos elementos de interesse. Foram obtidos resultados similares aos da literatura — especialmente o trabalho de HERRERO et al. (2019), que faz uso de amostras de denim — considerando métodos de digestão em sistema aberto ou fechado, matrizes variadas e diferentes técnicas instrumentais de determinação elementar.

4.4.3 Comparação com normas e padrões de certificação

A legislação é escassa no contexto de referências para a quantidade limite de elementos nocivos em artigos têxteis.

Na **Tabela 16**, são listados valores limite para duas normativas de abrangência internacional, considerando os elementos que foram analisados neste trabalho.

O Standard 100 da Oeko-Tex® é um sistema de certificação de artigos têxteis com abrangência global; a norma estabelece valores limite para matéria-prima,

produtos intermediários e finais de todos os estágios de produção e também acessórios.

A versão 4.0 da Global Organic Textile Standard (GOTS IWG) também é um sistema de certificação de artigos têxteis com abrangência global. A norma define requisitos para conferir a artigos têxteis e ou componentes o selo de qualidade de 'orgânico'. A norma considera os vários estágios de produção desde a obtenção da matéria-prima, processamento, fabricação ambiental e socialmente responsável, embalagem e comercialização até a distribuição.

Tabela 16 – Concentrações limite sugeridas (mg.kg^{-1}) para elementos traço em artigos têxteis em diferentes padrões de certificação.

Elemento	Oeko-Tex® 100	GOTS IWG
	Conteúdo extraível (mg.kg^{-1})⁸	
Al	-	-
Ba	1000	-
Co	4,0	1,0
Cr	2,0	1,0
Cu	50,0	25,0
Fe	-	-
Mg	-	-
Mn	-	-
Ni	4,0	1,0
Pb	1,0	0,2
Sr	-	-
Zn	-	-
	Conteúdo total (mg.kg^{-1})⁹	
Pb	90	50

Fonte: Elaborado pela autora com base em GOTS IWG (2014) e OEKO-TEX (2021).

Ambas as normas fazem distinção dos elementos em duas categorias, que dizem respeito ao conteúdo total e ao conteúdo extraível do elemento. Dentre os elementos de interesse deste trabalho, o Pb é o único elemento cujo limite de conteúdo total (em mg.kg^{-1}) é estabelecido. Para os demais elementos, as normas especificam valores limite para conteúdo extraível (do inglês, *extractable values*).

Para o conteúdo total de Pb, todos os valores de concentração são inferiores ao limite de detecção do método ($< 2,48 \text{ mg.kg}^{-1}$), enquanto os limites da Oeko-Tex (2021) e GOTS (2014) são de 50 mg.kg^{-1} e 90 mg.kg^{-1} , para o conteúdo total de Pb, e de $1,0$ e $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o conteúdo extraível do elemento, respectivamente. Desde modo, é necessário realizar a determinação do elemento Pb em uma faixa de

⁸ Valor limite de conteúdo extraível em miligramas do elemento por quilograma de amostra.

⁹ Valor limite de conteúdo total em miligramas do elemento por quilograma de digerido.

concentração mais baixa, para verificar a adequação do Pb aos valores estabelecidos nas normas.

Considerando os dados da **Tabela 16**, há um indicativo de que os elementos Cr e Cu podem estar presentes nas amostras em concentrações superiores ao considerado adequado pelas normas. Uma vez que, para algumas amostras de denim o conteúdo desses elementos é superior ao limite de conteúdo extraível constante nas normas — de 2 e 50 mg.kg⁻¹ para Cr e Cu na Oeko-Tex 100, e 1 e 25 mg.kg⁻¹ para Cr e Cu na GOTS, respectivamente (destaque em vermelho). Na **Tabela 16**, a faixa de concentração destes elementos nas amostras é de: 0,22 a 3,7 mg.kg⁻¹ (Cr) e 0,07 a 89,3 mg.kg⁻¹ (Cu).

4.5 VALIDAÇÃO

– Figuras de mérito

A **Tabela 17** apresenta as figuras de mérito do método: limite de detecção, limite de quantificação e faixa linear:

Tabela 17 – Figuras de mérito: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e faixa linear, em mg.kg⁻¹, e coeficiente de correlação (r).

Elemento	r	LD ¹⁰	LQ	Faixa
Zn	0.9979	0.16	0.49	0.16-165
Al	0.9988	0.16	0.49	0.16-165
Mg	0.9984	2.21	6.7	2.21-165
Cr	0.999	0.02	0.06	0.02-165
Mn	0.9983	0.02	0.06	0.02-165
Fe	0.9893	0.43	1.31	0.43-165
Co	0.9987	0.12	0.35	0.12-165
Ni	0.9989	0.57	1.73	0.57-165
Cu	0.999	0.08	0.23	0.08-165
Pb	0.999	2.48	7.52	2.48-165
Ba	0.9985	0.06	0.17	0.06-165
Sr	0.9988	0.003	0.01	0.003-165

Fonte: A autora (2022).

Na **Tabela 17**, a faixa linear tem como primeiro e último ponto, respectivamente, o limite de detecção (LD) e o último ponto da curva de calibração de 165 mg.kg⁻¹ (1,1 mg.L⁻¹). Conforme o expresso na metodologia deste trabalho

¹⁰ LD(mg.kg⁻¹) = 150 × LD(mg.L⁻¹), para uma massa de 200 mg de amostra e um volume final de 30 mL.

(Seção 4.8), os valores de LD e LQ foram calculados com base em orientações do INMETRO (2020).

– Comparação com material de referência certificado

Devido à indisponibilidade de um material de referência certificado de matriz similar às amostras de denim, foi utilizado o MRC *Brachiaria Brizantha* (RM-Agro E1001a), cujo uso se destina como material de referência para a medição de elementos traço em amostras de vegetais, no controle de qualidade para a avaliação de métodos analíticos e na validação de métodos de análise e de controle de qualidade dentro do laboratório (EMBRAPA, 2013).

Dentre os 13 elementos presentes na ficha de certificação do RM-Agro E1001a, estão: Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn. Na **Tabela 18** estão comparados os valores de concentração determinados, com os valores certificados:

Tabela 18 – Comparação com material de referência certificado (n=3). Valores de concentração em mg.kg⁻¹.

Elemento ¹¹	Valor determinado	Valor certificado
Cr	2,7 ± 0,3	3,3 ± 1,7
Cu	3,5 ± 0,1	4,0 ± 0,7
Fe	137,0 ± 10,6	91,0 ± 13,0
Mg	2,2 ± 0,1	3,0 ± 0,4
Mn	59,2 ± 1,2	76,0 ± 18,5
Pb	2,7 ± 0,3	4,0 ± 1,8
Zn	9,0 ± 3,6	9,9 ± 1,6

Fonte: A autora (2022).

Dos 7 elementos apresentados na **Tabela 18**, apenas para o ferro, valores determinados e valores certificados apresentam diferença estatisticamente significativa (destaque em vermelho). Esse resultado pode ser um indicativo da presença de fonte de contaminação nas etapas de preparo de amostra.

Muitas razões poderiam explicar o resultado observado para o elemento ferro, a mais provável, no entanto, é a contaminação por materiais ou fontes externas durante o preparo de amostra.

GINÉ-ROSIAS (1998) afirma que interferências espectrais, como a sobreposição de linhas de emissão próximas, podem levar a valores de concentração maiores do que os valores reais. Um exemplo, é a determinação de Fe (259,90 nm) na presença de Mn (259,373 nm). Dentre o conjunto de elementos

¹¹ Para o elemento magnésio (Mg), valor de concentração em g.kg⁻¹.

analisados não há, no entanto, elementos cuja linha de emissão possa ocasionar interferência espectral com o ferro (238,204 nm).

MANDIWANA (2000) afirma que na presença de concentrações crescentes de ácidos minerais, HNO_3 e H_2SO_4 , há a supressão do sinal de emissão de elementos como Fe, Mn e Zn, suscitando valores de concentração mais baixos do que os valores reais. A intensidade deste efeito depende de fatores tais como: sensibilidade das linhas selecionadas (linhas mais sensíveis são menos afetadas em comparação a linhas de menor sensibilidade), concentração do ácido e do analito, propriedades físico-químicas do ácido.

As observações de GINÉ-ROSIAS (1998) e MANDIWANA (2000) não explicam o comportamento observado para o ferro. Adicionalmente, comparando-se um sistema aberto com um sistema fechado, espera-se concentrações mais baixas para o método de digestão aberta devido a perdas — mesmo que atenuadas por sistemas de condensação ou refluxo — por volatilização.

Considerando o discutido, é possível concluir que dentre as etapas do preparo de amostra há uma fonte de contaminação, que leva a valores de concentração do elemento ferro maiores do que os valores reais.

A avaliação da exatidão do método analítico, usando um material de referência, foi realizada aplicando-se as **Equação 17** e **Equação 18**, conforme a seguir (EURACHEM, 2014; LINSINGER, 2010):

Equação 17

$$\Delta_m = |X_{\text{det}} - X_{\text{MRC}}|$$

Onde:

Δ_m : Módulo da diferença entre o valor determinado e o valor certificado (mg.kg^{-1});

X_{det} : Valor determinado (mg.kg^{-1});

X_{MRC} : Valor certificado (mg.kg^{-1}).

Equação 18

$$U_{\Delta} = k (u_{\text{det}}^2 + u_{\text{MRC}}^2)^{1/2}$$

Onde:

U_{Δ} : Incerteza expandida da diferença entre o valor determinado e o valor certificado (mg.kg^{-1});

k: Fator de abrangência ($k=2$, para nível de confiança de 95%);

u_{det} : Incerteza do valor determinado ($u_{\text{det}} = \text{DP}/\sqrt{N}$, onde “N” é o número de determinações realizadas e DP é o desvio padrão da medida);

u_{MRC} : Incerteza do valor certificado ($u_{MRC} = u/k$, para os casos em que a incerteza apresentada “u” vier com o fator de abrangência k já aplicado).

Se $\Delta_m \leq U_\Delta$, não há diferença estatisticamente significativa entre o valor determinado e o valor certificado.

Os resultados obtidos com a utilização do material de referência certificado indicam que o método proposto é adequado para o preparo de amostras voltado à determinação elementar via ICP OES. No entanto, os resultados obtidos para o elemento ferro indicam contaminação da amostra, possivelmente, durante o procedimento de digestão ácida.

– Comparação com método de referência

O método desenvolvido e validado por HERRERO e colaboradores (2019), foi aplicado às cinco amostras de denim selecionadas. Observou-se que o método validado não foi eficiente na digestão das amostras de denim com elevado percentual de poliéster — as amostras TC07 e TC24 — deixando digeridos de aspecto visual 3, com material particulado fino em grande quantidade.

Deste modo, apenas as amostras restantes foram utilizadas na determinação elementar e posterior comparação estatística. Na **Tabela 19**, os valores t calculados com base nas diferenças de concentração entre método validado e método proposto:

Tabela 19 – Valores calculados para teste t pareado a 95% de confiança, na comparação com método de referência. $n = 3$, $t_{cr} = 4,30$.

Elemento	TC03	TC13	TC29
Al	7,69	0,41	-1,72
Ba	6,49	-1,29	2,99
Co	-	-	-
Cr	8,37	-1,15	-0,72
Cu	2,48	-7,37	-
Fe	1,69	2,63	0,53
Mg	11,76	2,92	2,60
Mn	11,55	2,30	0,94
Ni	-	-	-
Sr	6,77	1,11	-0,63
Zn	7,75	-0,09	-1,88

Fonte: A autora (2022).

Conforme pode ser observado o método proposto apresenta resultados razoáveis em comparação ao método validado: para as amostras TC13 e TC29, ambos os métodos levaram a valores de concentração estatisticamente equivalentes, exceto para o elemento cobre na amostra TC13, cujo valor absoluto de t_{calc} é menor que o valor crítico tabelado (< 4.30).

Já para a amostra TC03, apenas para os elementos Cu e Fe, não se observa diferença estatística entre os dois métodos. Considerando os resultados obtidos para os digeridos TC13 e TC29 em ambos os métodos, faz-se necessária a repetição dos ensaios referentes à amostra TC03, ou ainda, realiza-se a análise com uma outra amostra de denim. As diferenças observadas podem ser referentes a homogeneidade e distribuição dos elementos nos pedaços de denim.

Valores negativos de t dizem respeito a direção dos efeitos e não têm nenhuma influência sobre o significado da diferença entre os grupos. Na **Tabela 19**, o cálculo da diferença entre os valores de concentração foi realizado, subtraindo-se a concentração obtida através do método A (método proposto) da concentração obtida através do método B (método de referência). E assim, há situações em que a concentração determinada através do método de digestão aberta é comparativamente maior.

É importante notar que o teste t não foi calculado para os elementos Co e Ni, como também para o elemento Cu no digerido TC29, devido à ocorrência de valores de concentração menores que o limite de detecção.

Os resultados desta seção indicam que a diferença média entre os valores de concentração pareados é igual a zero, considerando-se método proposto e método de referência. Logo, não há diferença significativa entre os métodos de preparo de amostra para determinação dos elementos Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr e Zn via ICP OES.

– Adição e recuperação

Para validação do método quanto a precisão e a exatidão foram realizados testes de adição e recuperação (INMETRO, 2020).

Conforme a tabela, as adições foram realizadas em dois níveis de concentração: 2 e 4 mg.L⁻¹ para o magnésio; 0,4 e 0,8 mg.L⁻¹ para os demais

elementos. Para os ensaios de adição e recuperação, foram selecionadas as amostras TC03, TC07, TC13, TC24 e TC29, de modo a contemplar tecidos de diferentes composições em fibras.

Conforme pode ser observado na **Tabela 20**, a maioria dos valores de recuperação estão dentro do intervalo de valores (75 a 125%) estabelecidos pela US EPA (2018). O elemento ferro apresentou valores de recuperação fora desta faixa para todas as amostras e níveis estudados, enquanto o cromo apresentou valores fora da faixa para uma parte considerável dos ensaios. Esses resultados indicam que há efeito de matriz na determinação desses elementos utilizando o método de preparo de amostra proposto.

Os dados para o elemento Ba não foram incluídos na **Tabela 20**. Observou-se valores anômalos de recuperação e desta maneira são necessários novos ensaios para a avaliação adequada deste elemento.

Tabela 20 – Valores de recuperação (%) determinados via ICP OES, para amostras de denim.

Elemento	Níveis (mg.L ⁻¹)	TC03	TC07	TC13	TC24	TC29
Al	0,4	134,2 ± 1,0	120,9 ± 12,4	100,6 ± 10,6	107,4 ± 3,3	101,7 ± 0,6
	0,8	120,9 ± 12,4	108,9 ± 8,6	76,2 ± 2,9	85,1 ± 1,6	93,9 ± 4,8
Co	0,4	92,2 ± 4,4	92,3 ± 4,9	63,1 ± 0,6	77,5 ± 3,8	75,7 ± 0,2
	0,8	92,3 ± 4,9	87,7 ± 15,5	62,5 ± 1,3	74,1 ± 3,8	77,1 ± 2,8
Cr	0,4	85,3 ± 2,1	85,3 ± 5,8	67,5 ± 1,7	72,9 ± 0,4	69,8 ± 1,6
	0,8	85,3 ± 5,8	84,2 ± 16,7	68,9 ± 1,7	70,3 ± 3,4	73,6 ± 5,9
Cu	0,4	77,4 ± 0,1	85,2 ± 5,8	74,0 ± 3,1	75,9 ± 2,7	82,3 ± 5,7
	0,8	85,2 ± 5,8	82,1 ± 3,6	69,2 ± 1,8	73,2 ± 3,1	77,1 ± 1,6
Fe	0,4	139,7 ± 0,2	194,4 ± 32,3	169,4 ± 15,5	174,2 ± 14,3	172,4 ± 5,6
	0,8	194,4 ± 32,3	172,6 ± 46,6	154,2 ± 0,5	160,3 ± 11,2	174,4 ± 4,5
Mg	2,0	115,6 ± 2,0	80,5 ± 10,2	95,4 ± 3,2	86,8 ± 7,3	96,9 ± 5,4
	4,0	80,5 ± 10,2	85,2 ± 11,6	87,4 ± 3,9	88,1 ± 6,4	93,5 ± 2,8
Mn	0,4	83,9 ± 0,7	91,6 ± 3,9	80,8 ± 18,9	76,9 ± 3,6	73,3 ± 5,8
	0,8	91,6 ± 3,9	90,3 ± 14,9	92,9 ± 11,4	75,3 ± 9,0	81,0 ± 1,2
Ni	0,4	96,3 ± 1,1	94,4 ± 2,8	77,8 ± 1,6	82,3 ± 2,3	78,8 ± 0,5
	0,8	94,4 ± 2,8	91,5 ± 16,8	76,4 ± 0,2	78,5 ± 6,1	84,1 ± 1,1
Zn	0,4	41,1 ± 0,1	86,4 ± 5,9	103,2 ± 6,2	93,2 ± 18,5	102,8 ± 9,9
	0,8	86,4 ± 5,9	88,9 ± 12,3	66,0 ± 0,3	84,7 ± 7,9	93,8 ± 0,5

Fonte: A autora (2022).

A fortificação da matriz através da adição de valores conhecidos do analito é um método bastante utilizado para avaliar o desempenho de um dado procedimento analítico, permitindo avaliar uma matriz específica e sua influência sobre os resultados. Deste modo, quanto mais próximo de 100% estão os valores de recuperação, menor é o efeito da matriz e seus componentes sobre a análise.

A limitação da fortificação da matriz reside no fato de que, não necessariamente, o analito adicionado está na mesma forma química em que se encontra na amostra (INMETRO, 2020). No caso dos elementos, e mais especificamente dos metais, essa forma química pode ser o estado de oxidação. Assim, a inserção do analito através de padrões previamente preparados pode disponibilizá-lo na matriz em uma forma mais (ou menos) facilmente detectável, levando a valores de recuperação fora da faixa preestabelecida.

Os resultados do teste de adição e recuperação mostram que é robusto o preparo de amostra e posterior determinação dos elementos Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni e Zn através da metodologia proposta.

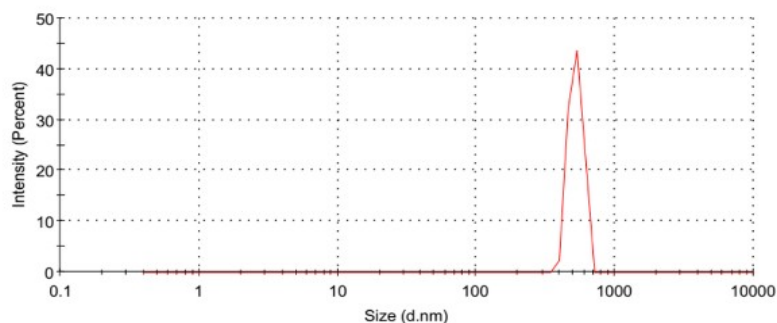
4.6 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA NOS DIGERIDOS

Para avaliar as digestões foi determinada a distribuição de tamanhos de partícula nos digeridos. O método já havia sido usado na literatura por COSTA et al. (2018), na análise de amostras de desodorantes e antitranspirantes.

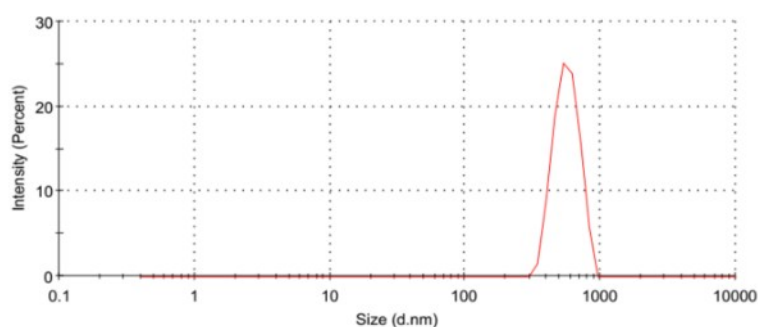
A **Figura 22** apresenta os resultados obtidos na análise de três digeridos: TC04 (96% AL, 4% EL), TC07 (82% AL, 16% PE, 2% EL) e TC11 (77% AL, 20% PE, 3% EL). Os digeridos foram escolhidos aleatoriamente mas de modo que o conjunto contivesse amostras com composição em algodão e aspecto visual variáveis.

Figura 22 – Espalhamento Dinâmico de Luz. Amostras TC04 (A), TC07 (B) e TC11 (C).

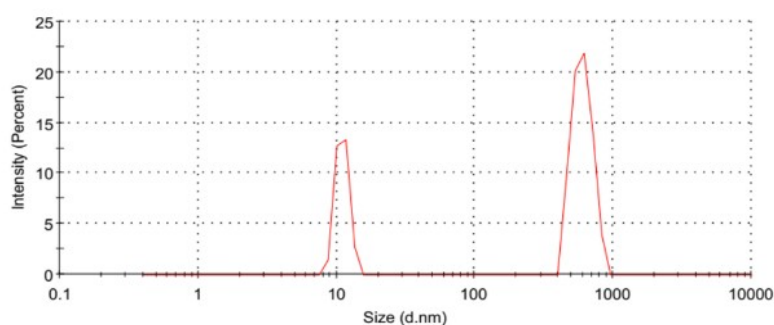
A)



B)



C)



Fonte: A autora (2022).

Conforme pode ser observado na **Figura 22** e os valores destacados na **Tabela 21**, em todos os digeridos o valor médio de tamanho de partículas é menor que 1 μm . A distribuição de tamanhos foi avaliada considerando-se condições padrão de viscosidade (0,8872 cP), índice de refração (1,330), temperatura (25,0 °C) e posição de medida (4,65 nm).

Tabela 21 – Determinação da distribuição de tamanho de partículas via DLS.

Digerido	Tamanho (nm)	Intensidade (%)
TC04	523,0 $\pm$ 60,0	100,0
TC07	568,7 $\pm$ 117,2	100,0
TC11	600,6 $\pm$ 98,3	69,7
	11,05 $\pm$ 1,2	30,3

Fonte: A autora (2022).

Para a seleção dos digeridos a serem analisados via DLS, conforme mencionado, também foi considerado o aspecto visual dos digeridos, de acordo com os dados da **Tabela 21**: aspecto visual 4 (TC11), aspecto visual entre 4 e 5 (TC04), aspecto visual 5 (TC07).

A análise DLS permite intuir que os digeridos apresentam distribuição de tamanho de partículas adequado para determinação elementar via ICP OES. Os digeridos analisados apresentaram valores médios de distribuição de tamanhos menores que 1 μm e inferiores ao limite estabelecido na literatura (5 μm), independentemente da composição das amostras de denim ou do aspecto visual dos digeridos.

5 PERSPECTIVAS

- Determinar antimônio (Sb) e estanho (Sn) via HG-AAS;
- Adquirir novo padrão multielementar para determinar titânio (Ti) e boro (B);
- Validar o método espectrofotométrico através da determinação do Conteúdo Original de Carbono no denim via analisador elementar TOC;
- Avaliar a eficiência do método desenvolvido na digestão de malhas e tecidos sintéticos;
- Realizar ensaios de extração em soluções de suor artificial.

6 CONCLUSÃO

Por meio do presente estudo foi desenvolvida uma metodologia de digestão de denim, em bloco digestor, voltada a determinação de Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni e Zn via ICP OES.

A mistura $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ se mostrou eficiente na digestão de denim. A melhor condição de preparo de amostra foi definida através do planejamento de experimentos: 2 mL de H_2SO_4 e 1 mL de H_2O_2 (na primeira etapa); 4 mL de H_2O_2 (na segunda etapa); e tempo de aquecimento de 60 minutos. O método desenvolvido foi aplicado com êxito e levou a digestão completa de 27 das 29 amostras de denim.

Os resultados da análise elementar dos digeridos mostram que o magnésio é o elemento de maior concentração média ($322,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), seguido do alumínio ($78,59 \text{ mg.kg}^{-1}$) e do manganês ($68,96 \text{ mg.kg}^{-1}$). Já cobalto ($0,34 \text{ mg.kg}^{-1}$) e níquel ($0,67 \text{ mg.kg}^{-1}$) são os elementos de menor concentração média, considerando do conjunto estudado.

Os digeridos analisados apresentaram valores médios de distribuição de tamanho de partículas menores que $1 \mu\text{m}$, em consonância com o valor de referência da literatura ($5 \mu\text{m}$).

Os testes de adição e recuperação mostraram que o presente método é robusto na análise elementar de amostras de denim. Foram obtidos valores de recuperação dentro do intervalo estabelecido pela US EPA (de 75 a 125%) para análises em ICP OES.

Considerando o que foi exposto, esta dissertação vem contribuir com o desenvolvimento e validação de um método analítico para a determinação de Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni e Zn em denim, empregando bloco digestor como fonte de aquecimento. Esta abordagem de preparo teve como principal finalidade a redução de custos associados ao preparo de amostras para determinação elementar. Além disso, buscou-se a diversificação dos métodos de preparo de amostras têxteis, com enfoque no perfil elementar do denim.

REFERÊNCIAS

ABNT/SEBRAE. **Guia de implementação: Normas técnicas para a confecção de jeans.** 82 p. 2012. Disponível em: <<http://abnt.org.br/paginampe/biblioteca/files/upload/anexos/pdf/169411362fbda340b76030e0e71d8c0c.pdf>>. Acesso em: 06 mai. 2021.

STANDARD 100. International Association for Research and Testing in the Field of Textile and Leather Ecology, Oeko-Tex®. Disponível em: https://www.oeko-tex.com/importedmedia/downloadfiles/STANDARD_100_by_OEKO-TEX_R_-_Standard_en.pdf. Acesso em: 10 dez. 2021.

AGRESTE TEX. **Entenda a influência do polo têxtil no Agreste Pernambucano.** (online). 2019. Disponível em: <<https://agrestetex.fcem.com.br/entenda-a-influencia-do-polo-textil-no-agreste-pernambucano/>>. Acesso em: 06 mai. 2021.

AGRESTE TEX. **Confecção de jeans: confira o panorama atual no Brasil.** (online). 2022. Disponível em: <<https://agrestetex.com.br/confeccao-de-jeans-confira-o-panorama-atual-no-brasil/>>. Acesso em: 01 de dez. de 2022.

Microwave Digestion Price. ALIBABA. [2022]. Disponível em: <https://www.alibaba.com/showroom/microwave-digestion-price.html>. Acesso em: 10 jan. 2022.

AMUTHA, K. **Environmental impacts of denim.** Sustainability in Denim (Ch. 2), 27-48.

ANGELOVA, V.; IVANOVA, R.; DELIBALTOVA, V.; IVANOV, K. **Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp).** Industrial Crops and Products. Volume 19, Issue 3, May 2004, Pages 197-205.

ANNAPOORANI, S. G. **Introduction to denim** (Ch. 1) Sustainability in Denim. Elsevier. 2017.

ARRUDA, M. A. Z. e SANTELLI, R. E. **Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte.** Química Nova, 20(6) (1997).

BARBOSA, J. T. P.; SANTOS, C. M. M.; PERALVA, V. N.; FLORES, E. M. M.; KORN, M.; NÓBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. **Microwave-assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products.** Food Chemistry, Volume 175, 2015, Pages 212-217, ISSN 0308-8146.

BIZZI, C. A.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; **Diluted Acids in Microwave Assisted Wet Digestion.** (2014a). Elsevier.

BIZZI, C. A.; FLORES, E. L. M.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, J. S. S.; SCHIMIDT, L.; MORTARI, S. R. **Evaluation of a digestion procedure based on the use of diluted nitric acid solutions and H₂O₂ for the multielement determination of whole milk powder and bovine liver by ICP-based techniques.** J. Anal. At. Spectrom., 2014b, 29.

CARRETERO, D. S.; HUANG, C. P.; TZENG, J. H.; HUANG, C. P. **The recovery of sulfuric acid from spent piranha solution over a dimensionally stable anode (DSA) Ti-RuO₂ electrode.** Journal of Hazardous Materials 406 (2021) 124658.

CHIN, J.; KOH, K. S.; CHIA, J.; CHIANG, C. **Quantitative Studies on PDMS-PDMS Interface Bonding with Piranha Solution and its Swelling Effect**. *Micromachines* 2012, 3, 427-441.

CONMETRO. **Resolução nº 2 de 06/05/2008**. Disponível em: https://www.normasbrasil.com.br/norma/resolucao-2-2008_109189.html. Acesso: 06 mai. 2021.

COSTA, W. K. O. C.; SILVA, C. S.; FIGUEIREDO, J. F. D.; NÓBREGA, J. A.; PAIM, A. P. S. **Direct analysis of deodorants for determination of metals by inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 155 (2018) 247–252.

Division of Research Safety, University of Illinois, DRS Illinois. **Piranha Solutions - Background and Overview of Hazards**. (2020). Disponível em: <https://drs.illinois.edu/Page/SafetyLibrary/PiranhaSolutions>. Acesso em: 15 OUT. 2021.

DUAN, X.; MOGHADDAM, M.; WENKERT, D.; JORDAN, R. L.; SMREKAR, S. E. (2010). **X band model of Venus atmosphere permittivity**, *Radio Sci.*, 45, RS2003.

EARLE, C.W.; BAKER, M. E.; BONNER, M.; POMEROY, R. S. **Imaging Applications for Chemical Analysis Utilizing Charge Coupled Device Array Detectors**. *Trends Anal. Chem.*, 12(10), 395–403 (1993).

EMBRAPA. **Certificado de análises: *Brachiaria Brizantha cv Marandu (RM-Agro E1001a)*, 2013**. Materiais de Referência para a Agricultura, Pecuária e Toxicologia (CRM-Agro).

Environmental, Health and Safety, Harvard University. EHS, Harvard. (2019). **Laboratory safety guideline – Piranha Solution**. Disponível em: https://www.ehs.harvard.edu/sites/default/files/lab_safety_guideline_piranha_etch.pdf. Acesso em: 15 OUT. 2021.

Environmental, Health and Safety, Princeton University. EHS, Princeton. (2021). **Piranha Solution**. Disponível em: <https://ehs.princeton.edu/laboratory-research/chemical-safety/chemical-specific-protocols/piranha-solutions>. Acesso em: 15 OUT. 2021.

Escola SENAI Francisco Matarazzo. **Manual Técnico Têxtil e Vestuário: Fibras Têxteis**. (2015). Disponível em: https://issuu.com/senaitextilvestuario/docs/manual1_fibras. Acesso em: 06 mai. 2021.

ESTEVES, E. **Agreste, um potencial ainda pouco conhecido**. [2018?] Leia Já. Disponível em: <http://especiais.leiaja.com/descosturandoacrise/materia1.html>. Acesso em: 06 mai. 2021.

EURACHEM. **The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics** (2ª ed.). (2014). Disponível em: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf. Acessado em: 10 DEZ. 2021.

FERREIRA, S. L. C.; SILVA, L. O. B.; SANTANA, F. A.; JUNIOR, M. M. S.; MATOS, G. D.; SANTOS, W. N. L. **A review of reflux systems using cold finger for sample**

preparation in the determination of volatile elements. Microchemical Journal 106 (2013) 307–310.

FERREIRA, H. S.; OLIVEIRA, S. S.; SANTOS, D. C. M. B.; FONTANA, K. B.; MARANHÃO, T. A.; ALMEIDA, T. S.; ARAUJO, R. G. O. **Characterization of the mineral composition of tobacco products (cigar, shredded and rope).** Microchemical Journal 151 (2019) 104196.

G1 Jornal Nacional Notícias. **Rejeitos de fábricas de jeans deixam água do Rio Capibaribe vermelha.** Disponível em: <https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2017/01/rejeitos-de-fabricas-de-jeans-deixam-agua-do-rio-capibaribe-vermelha.html>. Acesso em: 12 jan. 2022.

GAO, L.; CHEN, Y.; WANG, N.; LIU, S.; WANG, Y.; KE, F.; WANG, C.; WANG, H. **Determination of Antimony in Recycled Polyester Fiber by ICP-OES with Different Pretreatment Methods.** (2020). 1662-9752, Vol. 993, pp 1502-1510.

GHOSH, S.; PRASANNA, V. L.; SOWJANYA, B.; SRIVANI, P.; ALAGARAJA, M.; BANJI, D. **Inductively coupled plasma - Optical emission spectroscopy: A review.** Asian J. Pharm. Ana. 2013; Vol. 3: Issue 1, Pg 24-33.

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. (ICP-AES).** Piracicaba: CENA, 1998, 148P.:il. (Série Didática, v.3). Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Livro-ICP-OES.pdf>. Acesso em: 06 jan. 2022.

Global Organic Textile Standard version 4.0. Global Organic Textile Standard International Working Group, GOTS IWG (2014). Disponível em: https://global-standard.org/images/resource-library/documents/standard-and-manual/gots_version4-01march20141.pdf.

HERRERO, M.; ROVIRA, J.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L. **Risk assessment due to dermal exposure of trace elements and indigo dye in jeans: Migration to artificial sweat.** Environmental Research 172 (2019) 310–318.

HOO, C. M.; STAROSTIN, N.; WEST, P.; MECARTNEY, M. L.; **A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions.** J. Nanopart Res (2008) 10:89–96.

HOU, X.; AMAIS, R. S.; JONES, B. T.; DONATI, G. L. **Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.** Encyclopedia of Analytical Chemistry, Online © 2006–2016 John Wiley & Sons, Ltd.

HOUCK, M. M. e SIEGEL, J. A. **Textile Fibers** (Ch. 15). Fundamentals of Forensic Science. 3th edition. Elsevier. 2015. 381-404.

Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008. INMETRO. Rio de Janeiro, Revisão 09 - JUN/2020. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibensaio>. Acesso em: Nov. 2021.

JESUS, R. M.; JÚNIOR, M. S.; MATOS, G. D.; SANTOS, A. M. P.; FERREIRA, S. I. C. **Validation of a Digestion System Using a Digester Block/Cold Finger System for the Determination of Lead in Vegetable Foods by**

Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. Journal of AOAC International Vol. 94, no. 3, 2011.

KAUR, R.; BHATTI, S. S.; SINGH, S.; SINGH, J.; SINGH, S. **Phytoremediation of Heavy Metals Using Cotton Plant: A Field Analysis.** 2018. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2472-8>.

KONG, H. H. e SEGRE, J. A. **Skin Microbiome: Looking Back to Move Forward.** 2012. Journal of Investigative Dermatology, Volume 132. doi: 10.1038/jid.2011.417.

KRUG, F. J. e ROCHA, F. R. P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar.** 2ª Edição. 2016. ISBN: 978-85-64099-22-7.

KRUSHEVSKA, A.; BARNES, R. M.; AMARASIRIWARADENA, C. J.; FONER, H.; MARTINES, L. **Determination of the Residual Carbon Content by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Decomposition of Biological Samples.** Journal of analytical atomic spectrometry, September 1992, vol. 7.

LACERDA, A. **Agreste tem segundo maior polo têxtil do país.** Estadão. 2013. Disponível em: <<https://economia.estadao.com.br/noticias/geral,agreste-tem-2-maior-polo-textil-do-pais-imp-,981078>>. Acesso em: 06 mai. 2021.

LAWAL, M. e NEDOROST, S. **The role of textiles in Dermatitis: an update.** (2015) Curr. Allergy Asthma Rep. 15, 17. <https://doi.org/10.1007/s11882-015-0518-0>.

LECLERCQ, A.; NONELL, J. L. T.; TORRO, C. B.; VIOA, T. V.; CHARTIER, F. **Introduction of Organic/hydro-organic Matrices in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Mass Spectrometry: A Tutorial Review. Part II. Practical Considerations,** Anal. Chim. Acta, 885, 57–91 (2015).

LINSINGER, T. **Application Note 1: Comparison of a measurement result with the certified value (Revision 3).** (2010). Disponível em: <https://crm.jrc.ec.europa.eu/graphics/cms_docs/erm1_english.pdf>. Acessado em: 10 dez. 2021.

LOSKA, K.; WIECHULA, D. **Comparison of Sample Digestion Procedures for the Determination of Arsenic in Bottom Sediment Using Hydride Generation AAS.** Microchim Acta 154, 235–240 (2006).

LUQUE-GARCÍA, J. L. e CASTRO, M. D. L. **Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pre-treatment going?.** Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, No. 2, 2003.

Used Milistone Microwave. MACHINIO. [2022]. Disponível em: <https://www.machinio.com/cat/milestone-microwave#results>. Acesso em: 10 jan. 2022.

MAEROV, S. B. **Influence of antimony catalysts with hydroxyethoxy ligands on polyester polymerization.** J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 17, 4033–4040.

MANDIWANA, K. L. **Physical interferences by mineral acids in ICP-OES.** J. Anal. At. Spectrom., 2000, 15, 1405–1407.

MARKET RESEARCH REPORT (MRR). 2020. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/textile-market>> Acesso em: 06 mai. 2021.

MARTINS, C. A.; CERVEIRA, C.; SCHEFFLER, G. L. POZEBON, D. **Metal Determination in Tea, Wheat, and Wheat Flour Using Diluted Nitric Acid, High-Efficiency Nebulizer, and Axially Viewed ICP OES**. Food Anal. Methods 8, 1652–1660 (2015).

MATOSO, E. e CADORE, S. **Determination of inorganic contaminants in polyamide textiles used for manufacturing sport T-shirts**. Talanta 88 (2012) 496–501.

MCLOUGHLIN, J.; HAYAES, S.; PAUL, R. **Cotton fibre for denim manufacture** (Ch. 15). Denim, 15–36. Elsevier. 2015.

MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; GUARNIERI, R. A. **Microwave Heating**. (2014). Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination (Ch 2).

Start D Operator Manual (MA079). Milestone Srl, Italy. 2011. Disponível em: www.milestonesrl.com. Acesso em: 08 out. 2021.

MOORE, S. B. 1993. **Low Toxicity, Biodegradable Salt Substitute for Dyeing Textiles: Magnesium Acetate in Direct Or Reactive Dyeing of Cotton**. 5207800.

MÜLLER, E. I.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; KOM, M. G.; FLORES, E. M. M. **Wet Digestion Using Microwave Heating**. Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination (Ch. 4). Elsevier. 2014.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª Edição. Editora UNICAMP. 2001.

NIINIMÄKI, K.; PETERS, G.; DAHLBO, H.; PERRY, P.; RISSANEN, T.; GWILT, A; **The environmental price of fast fashion**. Nature Reviews. Earth & Environment. v. 1, 189–200 (2020).

PAC, 1972, 31, 577. (**Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry**) on page 605.

PEREIRA, J. S. F. et al. **Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICP MS and ICP OES**. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 26, p. 1849–1857, 2011.

PEREIRA, C. C.; SOUZA, A. O.; ORESTE, E. Q.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. **Evaluation of the use of a reflux system for sample preparation of processed fruit juices and subsequent determination of Cr, Cu, K, Mg, Na, Pb and Zn by atomic spectrometry techniques**. (2017). Food Chemistry.

PERIYASAMY, A. P. e MILITKY, J. **Denim processing and health hazards**. Sustainability in Denim (Ch. 7), 161-195.

RAN, C.; LIU, Y.; SIDDIQUI, A. R.; SIYAL, A. A.; MAO, X.; KANG, Q; FU, J.; AO, W.; DAI, J. **Pyrolysis of textile dyeing sludge in fluidized bed: Analysis of products, and migration and distribution of heavy metals**. Journal of Cleaner Production. 241 (2019) 118308.

True Random Number Service. RANDOM.ORG. Disponível em: <<https://www.random.org>>. Acesso em: 03 abr. 2021.

REZIC, I.; LJERKA, B.; ALKA, H. **TLC Separation and identification of heavy metals present in cotton material.** Journal of Planar Chromatography. 2004.

REZIC, I. e STEFFAN, I. **ICP-OES determination of metals present in textile materials.** Microchemical Journal 85 (2007) 46–51.

REZIC, I.; ZEINER, M. e STEFFAN, I. **Determination of 28 selected elements in textiles by axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** Talanta 83 (2011) 865–871.q.

RIMBU, C.; VRINCEANU, N.; BROASCA, G.; FARIMA, D.; CIOCOIU, M.; CAMPAGNE, C.; SUCCHEA, M. P.; NISTOR, A. 2013. **Zinc oxide application in the textile industry: surface tailoring and water barrier attributes as parameters with direct implication in comfort performance.** Text. Res. J. 83, 2142–2151.

RODE, C.; ZIEGER, M.; WYRWA, R.; THEIN, S.; WIEGAND, C.; WEISER, M.; LUGWIG, A.; WEHNER, D.; HIPLER, U. C. 2015. **Antibacterial zinc oxide nanoparticle coating of polyester fabrics.** J. Text. Sci. Technol. 01, 65–74.

ROVIRA, J.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L. **Human exposure to trace elements through the skin by direct contact with clothing: Risk assessment.** Environmental Research 140 (2015) 308–316.

Royal Society of Chemistry (RSC). **Definition of “Sample Digestion”.** Disponível em: <<https://www.rsc.org/publishing/journals/prospect/ontology.asp?id=CMO:0001489&MSID=b807756h>>. Acesso em: 10 dez. 2021.

SANTANA, F. B.; SOUZA, L. A.; CARVALHO, W. C.; KORN, M. G. A.; SANTOS, D. C. M. B. **Determination and In Vitro Bioaccessibility Evaluation of Cu, Fe, Mn, and Zn in Chia (Salvia hispanica L.) Seeds by ICP OES.** Food Analytical Methods. (2019).

SANTOS, M. C. e NÓBREGA, J. A. **Slurry nebulization in plasmas for analysis of inorganic materials,** Appl. Spectrosc. Rev. 41 (4) (2006) 427–448.

SAXENA, S.; RAJA, A. S. M.; ARPUTHARAJ, A. 2017. **Textiles and Clothing Sustainability, Textile Science and Clothing Technology.** Textile Science and Clothing Technology, Springer, Singapore.

SILVA, I. J. S.; LAJORANTE, A. F.; PAIM, A. P. S.; DA SILVA, M. J. **Microwave-assisted digestion employing diluted nitric acid for mineral determination in rice by ICP OES.** Food Chemistry 319 (2020) 126435.

SKALNAYA, M. G. e SKALNY, A. V. **Essential trace elements in human health: a physician’s view.** Publishing House of Tomsk State University. 2018. - 224 p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. e CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Tradução da 8ª edição norte-americana, Thomson Learning 2006.

SOUSA, W. V.; SILVA, F. L. F.; GOUVEIA, S. T.; MATOS, W. O.; RIBEIRO, L. P. D.; LOPES, G. S. **Infrared Radiation Applied as a Heating Source in Milk Sample Preparation for the Determination of Trace Elements by Inductively Coupled**

Plasma-Optical Emission Spectroscopy. Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (6), 2226-2236.

SUNGUR, S. e GÜLMEZ, F. **Determination of Metal Contents of Various Fibers used in Textile Industry by MP-AES.** 2015. Journal of Spectroscopy.

TARIQ, S. R.; SHAFIQ, M.; CHOTANA, G. A. **Distribution of Heavy Metals in the Soils Associated with the Commonly Used Pesticides in Cotton Fields.** Scientifica. 2016. 1-11.

Inductively-Coupled Plasma (ICP) Excitation Source. Technische Universität Braunschweig. [201?]. Disponível em: http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap_I/emission/icp.htm. Acesso em: 10 dez. 2022.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. **Nanofibras de Algodão Obtidas sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida.** Polímeros, vol. 20, nº 4, p. 264-268, 2010.

TELEDYNE LEEMAN LABS, Inc. **Application and Technical Notes for ICP OES.** Teledyne Leeman Labs, Inc., Hudson, NH, 2016. Disponível em: <<http://www.teledyneleemanlabs.com/appnotes>>. Acesso em: 23 nov. 2021.

Textile Exchange. **Preferred Fiber Market Report.** 2016. Disponível em: <<https://textileexchange.org/checkout/>> Acesso em: 06 mai. 2021.

United States Environmental Protection Agency – US EPA. **Method 6010D (SW-846): Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (Update VI, Revision 5).** (2018).

VIGO, T. L. **Methods of Applying Dyes to Textiles,** (ch. 3). Textile Science and Technology. Elsevier, Volume 11, 1994, Pages 112-192.

WALTER, N. H.; MCQUEEN, R.; KEELAN, M. **In vivo assessment of antimicrobial-treated textiles on skin microflora.** 2014. Int. J. Cloth. Sci. Technol. 26, 330–342.

WATHUDURA, P. D.; PEIRIS, C.; NAVARATHNA, C. M.; MLSNA, T. E.; KAUMAL, M. N.; VITHANAGE, M.; GUNATILLAKE, S. R. **Microwave and open vessel digestion methods for biochar.** Chemosphere 239 (2020) 124788.

WINDLER, L.; HEIGHT, M.; NOWACK, B. (2013). **Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications.** Environment International, 53, 62–73.

WOLOWICZ, A.; WAWRZKIEWICZ, M.; HUBICKI, Z. **Toxic heavy metal ions and metal-complex dyes removal from aqueous solutions using an ion exchanger and titanium dioxide.** Fibers and Textiles in Eastern Europe. 2018. 26. 108-114.

ZHAO, Q.; CHEN, Y.; BELZILE, N.; WANG, M. **Low volume microwave digestion and direct determination of selenium in biological samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry.** Analytica Chimica Acta 665 (2010) 123–128.

**APÊNDICE A – MÉTODOS DA LITERATURA NA DIGESTÃO ÁCIDA,
PUBLICADOS ENTRE OS ANOS DE 2006 E 2021**

Amostra	Mistura digestora	Aquecimento	Referência
HNO₃ e H₂O₂			
Matriz: amostras de fibras naturais Fibras: AL, LA, LI e CA.	500 mg HNO ₃ 7 M, 8 mL	1: 150 °C, 05 min. 2: 180 °C, 15 min. 3: 200 °C, 20 min.	REZIC et al., 2011.
Matriz: grãos de poliamida Fibra: PA	250 mg HNO ₃ 14,3 M, 2 mL Água, 6 mL	1: 120 °C, 12 min. 2: 180 °C, 05 min. 3: 220 °C, 20 min.	MATOSO et al., 2012.
Matriz: artigos de vestuário Fibras: PE, SP, VI, AL e PA	500 mg HNO ₃ 7,2 M, 10 mL	1: 105 °C, 05 min. 2: 180 °C, 15 min. 3: 200 °C, 20 min.	ROVIRA, et al., 2015.
Matriz: cama, mesa e banho Fibras: AL, PE, EL, PA e VI	300 mg HNO ₃ 14,3 M, 8 mL H ₂ O ₂ 30%, 2 mL	1: 105 °C, 05 min 2: 180 °C, 15 min. 3: 200 °C, 20 min.	ROVIRA et al., 2017
Matriz: denim Fibras: AL, PE, VI e EL	300 mg HNO ₃ 14,3 M, 5 mL H ₂ O ₂ 30%, 2 mL	1: 105 °C, 05 min. 2: 180 °C, 15 min. 3: 200 °C, 20 min.	HERRERO et al., 2019.
HNO₃ e H₂SO₄			
Matriz: sedimento de rio	150 mg HNO ₃ 14,3 M, 6 mL H ₂ SO ₄ 18,4 M, 1 mL	Bloco digestor 1: Aquecer 2: 150 °C, 4 horas 3: Resfriar	LOSKA et al., 2006.
Matriz: zooplâncton e peixes	10 mg HNO ₃ 14,3 M, 250 µL H ₂ SO ₄ 18,4 M, 50 µL	1: Aquecer, 20 min 2: 210 °C, 15 min 3: Resfriar, 20 min	ZHAO et al., 2010.
H₂SO₄ e H₂O₂			
Matriz: biocarvão	100 mg H ₂ SO ₄ 18,4 M, 15 mL H ₂ O ₂ 30%, 5 mL	Bloco digestor 1: Aquecer; 2: 100 °C, 120 minutos; 3: Resfriar	WATHUDURA et al., 2020
Matriz: poliéster reciclado	100 mg H ₂ SO ₄ 18,4 M, 5 mL H ₂ O ₂ 30%, 5 mL	Bloco digestor 1: Aquecer; 2: 200 °C, 90 minutos; 3: Resfriar	GAO et al., 2020

PE: Poliéster; **SP:** Spandex; **VI:** Viscose; **AL:** Algodão; **PA:** Poliamida; **LI:** Linho; **SE:** Seda; **LA:** Lã; **CA:** Cânhamo; **EL:** Elastano.

Fonte: A autora (2022).

APÊNDICE B – CODIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE DENIM: DESCRIÇÃO, ORIGEM, COMPOSIÇÃO E COR

Código	Descrição	Origem	Composição ¹²	Cor
TC01	Tecido de elasticidade moderada	Recife	97% AL; 3% EL	Verde
TC02	Tecido de elasticidade moderada	Recife	97% AL; 3% EL	Azul escuro
TC03	Tecido não elástico	Recife	98% AL; 2% EL	Cinza
TC04	Tecido de elevada elasticidade	Recife	96% AL; 4 % EL	Azul escuro
TC05	Tecido não elástico	Recife	100%AL	Azul médio
TC06	Tecido não elástico	Recife	100%AL	Azul escuro
TC07	Calça jeans infantil	Recife	82% AL; 16% PE; 2% EL	Azul médio
TC08	Bermuda infantil	Caruaru	98% AL; 2% EL	Azul escuro
TC09	Bermuda infantil	Caruaru	97% AL; 3% EL	Azul claro
TC10	Bermuda infantil	Caruaru	97% AL; 3% EL	Azul escuro
TC11	Bermuda feminina infantil	Caruaru	77% AL; 20% PE; 3% EL	Azul médio
TC12	Bermuda feminina infantil	Caruaru	77% AL; 20% PE; 3% EL	Azul escuro
TC13	Short saia infantil	Caruaru	100 % AL.	Azul claro
TC14	Short saia infantil	Caruaru	100% AL.	Azul escuro
TC15	Short feminino	Caruaru	100 % AL	Azul claro
TC16	Saia feminina	Caruaru	100 % AL	Azul claro
TC17	Short feminino	Caruaru	100 %AL	Preto
TC18	Bermuda infantil	Caruaru	100% AL	Azul médio
TC19	Short infantil	Caruaru	100 % AL	Azul médio
TC20	Short infantil	Caruaru	98 % AL; 2% EL	Azul claro
TC21	Short infantil	Caruaru	98 % AL; 2% EL	Azul médio
TC22	Bermuda infantil	Caruaru	100 % AL	Azul escuro
TC23	Short feminino	Caruaru	98 % AL; 2% EL	Azul escuro
TC24	Calça feminina	Caruaru	75% AL; 22% PE; 3% EL	Azul claro
TC25	Calça feminina	Caruaru	75% AL; 22% PE; 3% EL	Azul escuro
TC26	Bermuda infantil	Caruaru	98 % AL; 2% EL	Azul escuro
TC27	Short infantil	Caruaru	100 % AL	Azul escuro
TC28	Bermuda infantil	Caruaru	100 % AL	Azul escuro
TC29	Saia infantil	Caruaru	100 % AL	Azul escuro

Fonte: A autora (2022).

¹² Para as amostras TC01, TC02, TC04, TC05, TC06, TC26, TC27, TC28 e TC29 não há etiqueta com informações sobre a composição. Os valores adotados na tabela foram informados pelo distribuidor das amostras.

APÊNDICE C – CODIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TECIDOS: DESCRIÇÃO, ORIGEM, COMPOSIÇÃO E COR

Código	Descrição	Origem	Composição	Cor
TC30	Sarja <i>flex</i> mista	Recife	44% AL; 53% PE; 3% EL	Azul médio
TC31	Tecido <i>peach</i> crepe liso	Recife	100% PE	Azul
TC32	Tecido crepe <i>georgette</i> liso	Recife	100% PE	Vermelho
TC33	Tecido <i>peach</i> crepe liso	Recife	100% PE	Amarelo
TC34	Malha <i>confort plus</i> liso	Recife	90% PA; 10% EL	Vermelho
TC35	Malha <i>confort plus</i> liso	Recife	90% PA; 10% EL	Azul
TC36	Malha helanca <i>newfio</i> pa	Recife	100% PA	Azul
TC37	Malha. helanca <i>newfio</i> pa	Recife	100% PA	Vermelho
TC38	Tecido brim ipanema	Recife	100% AL	Vermelho
TC39	Tecido brim ipanema	Recife	100 % AL	Azul
TC40	Tecido sarja acetinada mista	Recife	65% PE; 32% AL; 3% EL	Amarelo
TC41	Tecido sarja acetinada mista	Recife	65% PE; 32% AL; 3% EL	Vermelho
TC42	Tecido sarja acetinada mista	Recife	65% PE; 32% AL; 3% EL	Azul
TC43	Malha gola polo liso	Recife	50% AL; 50% PE	Amarelo
TC44	Malha gola polo liso	Recife	50% AL; 50% PE	Azul
TC45	Malha gola polo liso	Recife	50% AL; 50% PE	Vermelho

Fonte: A autora (2022).

APÊNDICE D – DADOS PARA ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE MÉTODO PROPOSTO E MÉTODOS DA LITERATURA (2012 A 2022)

	Este Trabalho	HERRERO et al., 2019	MATOSO et al., 2012	ROVIRA et al., 2015	ROVIRA et al., 2017	GAO et al., 2019
Sistema						
Matriz	Denim	Denim	Poliamida	Peças de vestuário	Roupas de cama	Poliéster
Mistura digestora	H ₂ SO ₄ e H ₂ O ₂	HNO ₃ e H ₂ O ₂	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃ e H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ e H ₂ O ₂
Aquecimento	Bloco digestor	Micro-ondas	Micro-ondas	Micro-ondas	Micro-ondas	Sistema aberto
Massa (g)	0,200	0,300	0,250	0,500	0,300	0,100
Ácido						
Volume (mL)	2	5	2	10	8	5
Molaridade (mol.L ⁻¹)	18,4	15,8	15,8	7,9	15,8	18,4
Razão molar (mol.g ⁻¹)	0,184	0,263	0,126	0,158	0,421	0,920
Agente oxidante auxiliar						
Volume (mL)	5	2	N/A	N/A	2	5
Molaridade (mol.L ⁻¹)	9,7	9,7	N/A	N/A	9,7	9,7
Razão molar (mol.g ⁻¹)	0,243	0,065	N/A	N/A	0,065	0,485
Outros parâmetros						
Volume de água (mL)	N/A	N/A	6	N/A	N/A	N/A
Volume Final (mL)	30	25	25	25	25	50
Quociente de diluição (g.L ⁻¹)	6,7	12	10	20	12	2
Tempo (min)	60	40	40	40	40	90
Temperatura máxima (°C)	140	200	200	200	200	200
Resultados						
Instrumento	ICP OES	ICP MS	ICP OES	ICP MS	ICP MS	ICP OES
Limite de detecção (mg.kg ⁻¹)	0,003 – 2,48	0,02 – 20,8	0,1 – 6,6	0,01 – 0,25	0,02 – 0,83	0,012

Razão molar: número de mols ácido (ou de agente oxidante auxiliar) por grama de amostra empregada na digestão (mol.g⁻¹).

Volume final: volume para o qual o digerido foi quantitativamente diluído (em mL).

Quociente de diluição: quociente entre a massa de amostra digerida (g) pelo volume final do digerido (L) após transferência quantitativa.

Limite de detecção: miligramas do elemento por quilograma de digerido (mg.kg⁻¹).

Fonte: A autora (2022).