



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

DIEGO DE DIO FERREIRA

**DETERMINAÇÃO POR TXRF E MEV-EDS DA LIBERAÇÃO  
DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$  DE TECIDOS COM  
PROTEÇÃO ULTRAVIOLETA DURANTE O  
PROCESSO DE LAVAGEM**

---

Londrina  
2020

DIEGO DE DIO FERREIRA

**DETERMINAÇÃO POR TXRF E MEV-EDS DA LIBERAÇÃO  
DE NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> DE TECIDOS COM  
PROTEÇÃO ULTRAVIOLETA DURANTE O  
PROCESSO DE LAVAGEM**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni.

Londrina  
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

F383 Ferreira, Diego de Dio.  
DETERMINAÇÃO POR TXRF E MEV-EDS DA LIBERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$  DE TECIDOS COM PROTEÇÃO ULTRAVIOLETA DURANTE O PROCESSO DE LAVAGEM / Diego de Dio Ferreira. - Londrina, 2020.  
132 f. : il.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.  
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.  
Inclui bibliografia.

1. Fluorescência de Raio X por Reflexão Total - Tese. 2. Tecido - Tese. 3. Nanopartículas de Dióxido de Titânio - Tese. 4. Lavagem - Tese. I. Appoloni, Carlos Roberto. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

DIEGO DE DIO FERREIRA

**DETERMINAÇÃO POR TXRF E MEV-EDS DA LIBERAÇÃO  
DE NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> DE TECIDOS COM  
PROTEÇÃO ULTRAVIOLETA DURANTE O  
PROCESSO DE LAVAGEM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Henrique de Santana  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Leonardo Carmezini Marques  
Instituto Federal do Paraná - IFPR

---

Prof. Dr. Tiago Dutra Galvão  
Universidade Norte do Paraná - UNOPAR

Londrina, 27 de fevereiro de 2020.

A Deus.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida, por todas as coisas e pelas pessoas citadas abaixo.

Aos meus pais, Jaime e Marlene, por terem me educado com tanto carinho, por terem me ensinado o que é certo, por terem me corrigido quando foi preciso, por serem os exemplos que são, por todo amor que sempre me deram, por todo apoio, cuidado, presença e conselho que nunca faltaram. Por serem meus pais.

À Paula, minha namorada, por todo afeto, carinho e compreensão, por todo tempo dedicado, pela contínua motivação e fortaleza. Pelo auxílio durante as lavagens, que possibilitaram esse trabalho.

Às minhas irmãs, por todo amor e carinho, por estarem presentes em toda a minha caminhada, sempre dispostas a ajudar em tudo que precisei.

À minha avó, por participar tão ativamente da minha educação desde pequeno e por todo amor que transmitiu todos os dias.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni, por ter me orientado desde os meus 15 anos, por todo conhecimento que me passou durante esses anos com muita dedicação e paciência. Por todas as vezes que me corrigiu e elogiou, ambas foram importantes para o meu crescimento. Por ser esse grande exemplo acadêmico e humano para mim. Pelos risos e puxadas de orelha. Pela amizade.

Aos professores Dr. Fábio Luiz Melquiades, Dr. Henrique de Santana e Dr. Leonardo Carmezini Marques por terem aceitado fazer parte da banca.

Ao Prof. Dr. Tiago Dutra Galvão, por ter contribuído imensamente para este trabalho. Por ter me guiado e esclarecido dúvidas durante o processo. E por ter aceito fazer parte da banca.

Aos professores Dr. Eduardo Inocente Jussiani e Dr. Paulo Sergio Parreira, por terem aceitado fazer parte da banca.

Ao Mateus Donegá Lázaro, por ter participado ativamente do processo de lavagem, por estar sempre disposto a contribuir com o trabalho e a me auxiliar.

A todos companheiros de laboratório, que de forma direta ou indireta, contribuíram para esse trabalho.

A todos os meus amigos, os de longa data e os mais recentes, que sempre estiveram comigo durante esta jornada.

*“There’s plenty of room  
at the bottom.”*

(Richard Feynman)

FERREIRA, Diego de Dio. **Determinação por TXRF e MEV-EDS da liberação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de tecidos com proteção ultravioleta durante o processo de lavagem.** 2020. 132 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

## RESUMO

Nanopartículas de dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>NPs) são atualmente uma das nanopartículas mais usadas pela indústria em geral, sendo encontrada em vários produtos como comida, cosméticos e tecidos. O dióxido de Titânio é conhecido pela sua característica de absorver e espalhar UVA e UVB, portanto NPs de TiO<sub>2</sub> são utilizadas em tecidos para obter FPU (fator de proteção ultravioleta) maior. A liberação dessas nanopartículas durante a lavagem para o meio ambiente em grandes quantidades pode prejudicar ecossistemas marinhos, assim como diminuir a eficácia oferecida pelo produto com proteção UV. O objetivo desse trabalho é determinar, utilizando Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), a liberação de TiO<sub>2</sub> de tecidos com proteção ultravioleta em água de lavagem após 10 lavagens e também o comportamento dessa liberação durante o processo de lavagem. E utilizar MEV-EDS (Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Dispersão em Energia acoplado) para o estudo dos tecidos com seus fios e fibras, e também para a determinação da presença de TiO<sub>2</sub> no tecido. Para determinar se essas partículas são liberadas ou não na água durante a lavagem, foi criado um protocolo de lavagem baseado na ISO-105 e na literatura. Nesse estudo, 21 amostras, de 7 tecidos com proteção UV (FPU 50+), passaram pelo protocolo de lavagem. A água utilizada nas lavagens foi amostrada em 15 mL e 15 µL de Ga foi adicionado como padrão interno para possibilitar a quantificação do Ti via TXRF (Fluorescência de Raio X por Reflexão Total) com equipamento S2 PICOFOX. O equipamento de EDS acoplado ao MEV foi utilizado para determinar a presença de Ti nas amostras de tecidos utilizadas. Resultados mostraram que os sete tecidos liberaram TiO<sub>2</sub> durante a lavagem em baixas concentrações, indo de 0,028 a 0,337 mg/L, após 10 lavagens. A quantidade de Ti liberada no meio ambiente pela lavagem de roupas com proteção UV é, no mínimo, de 5 a 32 vezes menor que a quantidade de Ti que chega ao meio ambiente a partir da ingestão de comida por um adulto médio. Assim, a maior preocupação, do ponto de vista ambiental, está na fase de fim de vida das peças, descarte ou reciclagem, e não na fase de uso e lavagem. Quanto ao comportamento da liberação de Ti de cada amostra durante as lavagens, relacionou-se o tecido/marca com a quantidade de Ti liberado após 10 lavagens e também com o intervalo entre ciclos de lavagem de cada amostra. As amostras analisadas por MEV-EDS tiveram a porcentagem de Ti liberado após 10 lavagens determinadas em 2,72% e 49,54% para as amostras 1 e 2, respectivamente. Imagens de MEV-EDS possibilitaram a caracterização de todos tecidos como malhas compostas por fios de, aproximadamente, 120 µm, formados por em torno de 20 fibras de 10 a 13 µm.

**Palavras-chave:** fluorescência de raio x por reflexão total; tecido; dióxido de titânio; nanopartícula; lavagem.

FERREIRA, Diego de Dio. **Determination via TXRF and SEM-EDS of TiO<sub>2</sub> nanoparticles release from ultraviolet protective textiles during wash.** 2020. 132 p. Thesis (Doctorate in Physics) – Londrina State University, Londrina, 2020.

## ABSTRACT

Titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>NPs) are currently one of the most widely used nanoparticles in the industry, being present in various types of products such as food, cosmetic and textile. It's is known for its property of absorbing and scattering both UVA and UVB, therefore titanium dioxide nanoparticles are used in textile to grant great UPF (ultraviolet protection factor). The release of these nanoparticles during wash to the environment may cause harm to marine ecosystems, as well as diminish the UV protection efficiency. This study aims to determine, using Total X-ray Fluorescence (TXRF), the release of TiO<sub>2</sub> from UV-protective textiles into the wash water after 10 washes and also the behavior of the said release during the process of wash. And determine TiO<sub>2</sub> in textile's fibers, as well as the type of textile, using SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy). Aiming to determine whether those particles are released or not into the water during wash, a wash protocol was designed based on ISO-105 and on the literature. In this study 21 samples, three from each of the seven UV-protective textiles (UPF 50+), were submitted through the wash protocol. The wash water used had 15 mL sampled and 15 µL of Ga were added as an intern standard to enable quantification via TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence) analysis using the S2 PICOFOX equipment. The EDS equipment coupled to the SEM equipment was used to determine the presence of Ti in the textiles. Results showed that all seven textiles released TiO<sub>2</sub> during wash in low concentrations, ranging from 0,028 to 0,337 mg/L, after ten washes. The amount of Ti released into the environment by washing UV-protective textiles is, at least, 5 to 32 times less than the amount of Ti that reaches the environment from the intake of food by an average adult. Thus, the biggest concern, from an environmental point of view, is in the end of life, disposal or recycling, and not in the use and washing phase of the textile. The behavior of the release of Ti from each sample during the washes was determined, relating the fabric/trademark with the amount of Ti released after 10 washes and also with the gap between washing cycles of each sample. For 2 samples analyzed with SEM-EDS, it was possible to determine the percentage of Ti released after 10 washes, 2.72% and 49.54% for samples 1 and 2, respectively. SEM-EDS images enabled the characterization of all fabrics as knits. These knits have threads of approximately 120 µm, composed of around 20 fibers of 10 to 13 µm.

**Keywords:** total reflection x-ray fluorescence; textile; titanium dioxide; nanoparticle;b wash.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema simplificado do efeito fotoelétrico. ....	31
Figura 2 -	Representação do efeito Auger.....	32
Figura 3 -	Esquema simplificado do espalhamento Compton.....	32
Figura 4 -	Etapas básicas da análise por EDXRF. ....	34
Figura 5 -	Esquema da emissão de raios X característicos e algumas das possíveis transições. ....	36
Figura 6 -	Diagrama parcial dos níveis de energia para as linhas espectrais das séries K e L. ....	37
Figura 7 -	Rendimento da fluorescência de raios X dos níveis K, L e M em função do número atômico. ....	38
Figura 8 -	Diagrama representativo da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência. ....	40
Figura 9 -	Entrelaçamento característico do tecido plano.....	45
Figura 10 -	Entrelaçamento característico da malha. ....	46
Figura 11 -	Incubadora refrigerada com agitação orbital, modelo 6430B. ....	50
Figura 12 -	Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 250 com EDS acoplado.....	51
Figura 13 -	Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 com EDS acoplado.....	52
Figura 14 -	Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total S2PICOFOX da Bruker. ....	53
Figura 15 -	Diagrama do protocolo de lavagem.....	55
Figura 16 -	Espectro da amostra branco. ....	58
Figura 17 -	Espectro da água da primeira lavagem da amostra 2B.....	58
Figura 18 -	Espectro da água da segunda lavagem da amostra 3B.....	59
Figura 19 -	Espectro da amostra 2A após 10 lavagens. Maior liberação entre as amostras após 10 lavagens.....	59
Figura 20 -	Espectro da amostra 3A após 10 lavagens. Menor liberação entre as amostras após 10 lavagens.....	60

Figura 21 - Ajuste relacionando a razão da intensidade Ti/Ga, obtida com PyMca, com a concentração de Ti, obtida com Spectra. O valor de b é o inverso de $S_R$ .....	62
Figura 22 - Amostras do grupo A com seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha). A oitava amostra é a amostra branco.....	64
Figura 23 - Amostras do grupo A ordenadas pela concentração de Ti liberado. ....	66
Figura 24 – Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 1 antes do processo de lavagem.....	68
Figura 25 - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 1 após o processo de lavagem.....	68
Figura 26 - Imagem com magnificação de 500x obtida por MEV para a amostra 1 após o processo de lavagem.....	69
Figura 27 - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 1 após o processo de lavagem.....	70
Figura 28 - Imagem com magnificação de 500x obtida por MEV da amostra 1. O ponto “Spectrum 1” refere-se a um agregado, enquanto o ponto “Spectrum 2” à fibra. Ambos espectros são mostrados nas imagens subsequentes.....	71
Figura 29 - Espectro do ponto “Spectrum 1” mostrado na figura 28. Nota-se a presença dos elementos C, O, Cl, Si, K, Na, Al, Ti, Ca e Fe. A presença de Au é devido a metalização realizada. ....	72
Figura 30 - Espectro do ponto “Spectrum 2” mostrado na figura 28. Nota-se a presença dos elementos C e Ti. A presença de Au é devido a metalização realizada.....	72
Figura 31 - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV da amostra 1. Os pontos vermelhos representam a distribuição de Ti. ....	73
Figura 32 - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV da amostra 1. Os pontos verdes representam a distribuição de Ti. ....	74
Figura 33 - Exemplo de espectro do mapa de distribuição elementar para a amostra 1. ....	75

Figura 34 - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 2 antes do processo de lavagem.....	76
Figura 35 - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 2 após o processo de lavagem.....	77
Figura 36 - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 2 antes do processo de lavagem.....	78
Figura 37 - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 2 após o processo de lavagem.....	79
Figura 38 - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 2. Os pontos vermelhos representam a distribuição de Ti. ....	79
Figura 39 - Exemplo de espectro do mapa de distribuição elementar para a amostra 2 antes da lavagem. ....	81
Figura 40 - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 3 antes do processo de lavagem.....	82
Figura 41 - Imagem com magnificação de 400x obtida por MEV para a amostra 3 antes do processo de lavagem.....	83
Figura 42 - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 3 antes do processo de lavagem.....	84
Figura 43 - Espectro de EDS mostrando a presença de Ti na amostra 3. ....	85
Figura 44 - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 4 antes do processo de lavagem.....	86
Figura 45 - Imagem com magnificação de 400x obtida por MEV para a amostra 4 antes do processo de lavagem.....	87
Figura 46 - Imagem com magnificação de 1.600x obtida por MEV para a amostra 4 antes do processo de lavagem.....	88
Figura 47 - Espectro de EDS da partícula de impureza da amostra 4.....	89
Figura 48 - Espectro de EDS da amostra 4, onde destaca-se a ausência do pico de Ti.....	89
Figura 49 - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 5 antes do processo de lavagem.....	90
Figura 50 - Imagem com magnificação de 400x obtida por MEV para a amostra 5 antes do processo de lavagem.....	91

Figura 51 - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 5 antes do processo de lavagem.....	92
Figura 52 - Espectro de EDS mostrando a presença de Ti na amostra 5. ....	93
Figura 53 - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 6 antes do processo de lavagem.....	94
Figura 54 - Imagem com magnificação de 400x obtida por MEV para a amostra 6 antes do processo de lavagem.....	95
Figura 55 – Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 6 antes do processo de lavagem.....	96
Figura 56 - Espectro de EDS da amostra 4, onde destaca-se a ausência do pico de Ti.....	97
Figura 57 - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 7 antes do processo de lavagem.....	98
Figura 58 - Imagem com magnificação de 400x obtida por MEV para a amostra 7 antes do processo de lavagem.....	99
Figura 59 - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 7 antes do processo de lavagem.....	100
Figura 60 - Espectro de EDS mostrando a presença de Ti na amostra 7. ....	101
Figura 61 - Quantidade de Ti liberada pela amostra 1 do grupo B e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha). A décima primeira amostra é a amostra branco. ....	102
Figura 62 - Quantidade de Ti liberada pela amostra 1 do grupo B e seus respectivos desvios, sem as amostras consideradas anômalas. ....	103
Figura 63 - Concentração de Ti liberada nas primeira e segunda lavagens pelas amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 do grupo B e seus respectivos desvios. ....	105
Figura 64 - Concentração total de Ti liberada nas primeira e segunda lavagens pelas amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 do grupo B e seus respectivos desvios. ....	106
Figura 65 - Quantidade de Ti liberada pela amostra 1 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).....	108

Figura 66 - Quantidade de Ti liberada pela amostra 2 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).....	109
Figura 67 - Quantidade de Ti liberada pela amostra 3 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).....	111
Figura 68 - Quantidade de Ti liberada pela amostra 4 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).....	112
Figura 69 - Quantidade de Ti liberada pela amostra 5 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).....	114
Figura 70 - Quantidade de Ti liberada pela amostra 6 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).....	115
Figura 71 - Quantidade de Ti liberada pela amostra 7 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).....	117
Figura 72 – Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 1.....	119
Figura 73 - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 2.....	130
Figura 74 - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 3.....	130
Figura 75 - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 4.....	131
Figura 76 - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 5.....	131
Figura 77 - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 6.....	132
Figura 78 - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 7.....	132

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição, finalidade e marca das 7 peças utilizadas, todas com FPU de 50+.	48
Tabela 2 -	Massa das 7 peças e a massa das três amostragens de cada peça.	48
Tabela 3 -	Área líquida do pico (em contagens) e concentração de Ti (em mg/L), obtidas pelos softwares PyMca e Spectra, respectivamente. Ambas com seus desvios correspondentes. Em negrito, as concentrações obtidas através da equação da figura 21.	60
Tabela 4 -	Concentrações de Ti nominais e medidas dos padrões utilizados com seus respectivos desvios.	63
Tabela 5 -	Concentrações e seus respectivos desvios para as amostras do grupo A. Os limites de detecção e quantificação para cada amostra também são apresentados.	65
Tabela 6 -	Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 1 do grupo B.	102
Tabela 7 -	Concentração e seu respectivo desvio para a primeira e segunda lavagens das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 do grupo B. Limite de detecção e quantificação para cada amostra.	104
Tabela 8 -	Quantidade de Ti liberada nas duas primeiras lavagens, com seus respectivos desvios, para todas as amostras e quantidade de Ti liberada nas dez lavagens, com seus respectivos desvios, para todas as amostras.	106
Tabela 9 -	Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 1 do grupo C.	108
Tabela 10 -	Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 2 do grupo C.	110

Tabela 11 - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 3 do grupo C. ....	111
Tabela 12 - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 4 do grupo C. ....	113
Tabela 13 - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 5 do grupo C. ....	114
Tabela 14 - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 6 do grupo C. ....	116
Tabela 15 - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 7 do grupo C. ....	117
Tabela 16 - Identificação das lavagens de todas as amostras. ....	118
Tabela 17 - Número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem. ....	119
Tabela 18 - Amostras ordenadas segundo o coeficiente angular, com composição e marca. ....	120
Tabela 19 - Amostras ordenadas pelo coeficiente angular e pela concentração de Ti liberado após 10 lavagens. ....	120

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	21
1.1	TECIDOS .....	21
1.2	NANOPARTÍCULAS.....	22
1.3	NANOPARTÍCULAS EM TECIDOS.....	24
1.4	REVISÃO DA LITERATURA.....	25
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	26
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	26
3.1	DESCOBERTA DOS RAIOS X.....	26
3.2	CARACTERÍSTICAS GERAIS .....	27
3.3	PRODUÇÃO DE RAIOS X .....	28
3.4	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA .....	29
3.4.1	Efeito Fotoelétrico .....	30
3.4.2	Espalhamento Compton.....	32
3.5	FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	33
3.5.1	Excitação dos Elementos .....	34
3.5.2	Linhas de Emissão dos Raios X Característicos .....	35
3.5.3	Linhas Espectrais .....	36
3.5.4	Rendimento da Fluorescência.....	37
3.5.5	Deteção dos Raios X Característicos .....	38
3.6	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF).....	39
3.7	DA FIBRA, O FIO. DO FIO, O TECIDO.....	40
3.7.1	Fibras .....	41
3.7.2	Fios .....	43
3.7.3	Tecidos.....	44
3.7.3.1	Tecido plano.....	44
3.7.3.2	Malha .....	46
3.7.3.3	Tecidos laçada .....	46
3.7.3.4	Tecidos especiais.....	47
3.7.3.5	Não tecidos .....	47

<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	48
4.1	AMOSTRAGEM .....	48
4.2	INSTRUMENTAÇÃO .....	49
4.2.1	Incubadora Refrigerada com Agitação Orbital.....	49
4.2.2	Microscópios Eletrônicos de Varredura.....	50
4.2.3	Sistema de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total .....	52
4.3	PROCEDIMENTO.....	53
4.3.1	Lavagem .....	53
4.3.2	Preparação de Amostra TXRF .....	55
4.4	TEMPO DE MEDIDA.....	56
4.5	DETERMINAÇÃO DAS ÁREAS DOS PICOS .....	56
4.6	LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO.....	57
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	58
5.1	SENSIBILIDADE .....	60
5.2	VALIDAÇÃO.....	63
5.3	LIBERAÇÃO DE TI NO GRUPO A .....	64
5.3.1	MEV-EDS na Amostra 1.....	67
5.3.2	MEV-EDS na Amostra 2.....	75
5.3.3	MEV-EDS na Amostra 3.....	81
5.3.4	MEV-EDS na Amostra 4.....	85
5.3.5	MEV-EDS na Amostra 5.....	89
5.3.6	MEV-EDS na Amostra 6.....	93
5.3.7	MEV-EDS na Amostra 7.....	97
5.4	LIBERAÇÃO DE TI NO GRUPO B .....	101
5.4.1	Amostra 1 .....	101
5.4.2	Amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 .....	104
5.5	LIBERAÇÃO DE TI NO GRUPO C .....	107
5.5.1	Amostra 1 .....	107
5.5.2	Amostra 2.....	109
5.5.3	Amostra 3.....	110
5.5.4	Amostra 4.....	112
5.5.5	Amostra 5.....	113
5.5.6	Amostra 6.....	115

5.5.7	Amostra 7 .....	116
5.5.8	Ciclos de Lavagem.....	118
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>122</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>124</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>129</b>
	APÊNDICE A – Gráficos dos Ciclos de Lavagem x Lavagens .....	130

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 TECIDOS

Todos nascemos nus. E certamente, seja por vergonha ou por frio, um dia vestimos nossa primeira roupa. Determinar quando começamos a usar roupas é uma tarefa árdua, uma vez que as primeiras roupas (*i.e.*, peles de animais) degradam rapidamente, apagando qualquer evidência direta (TOUPS *et al.*, 2010).

As primeiras evidências de ferramentas usadas para raspar peles de animais datam de aproximadamente 780 ka (*kilo annum*) (CARBONELL, 1999), mas não necessariamente significam o uso de roupas, já que peles de animais tinham outros fins, *i.e.*, abrigos. Agulhas de olho têm seu primeiro registro arqueológico em 40 ka (DELSON *et al.*, 2000), sinal de uma produção mais complexa, como a costura de roupa sob medida.

O desenvolvimento de roupas ocorreu, provavelmente, depois que os seres humanos perderam sua cobertura de pelos corporais. Rogers *et al.* (2004) sugere que a perda de pelo corporal tenha acontecido por volta de 1,2 Ma (*mega annum*), enquanto Reed *et al.* (2007) e Gilligan (2010) apontam para uma idade mais longínqua, de 3 Ma.

Em 2010, Toups *et al.* usou sequenciamento de DNA para calcular quando os piolhos de roupas começaram a se diferenciar geneticamente dos piolhos humanos, indicando quando os humanos começaram a usar roupas regularmente. A data apontada por Toups *et al.* (2010) é de 170 ka, o que indica que os humanos começaram a usar roupas na era glacial *Marine Isotope Stage 6* (~190–130 ka; EPICA Community Members, 2004).

Desde então as roupas tornaram-se essenciais, o material utilizado passou de pele de animal para tecidos de origem natural, seja animal ou vegetal.

A palavra “tecido”, que em português significa pano formado pela reunião de fios entrelaçados, tem sua origem no latim *texere*, tecer. Os primeiros tecidos conhecidos são o linho Egípcio, de origem vegetal, por volta de 10.000 a.C.; a lã, de origem animal, descoberta pelos povos da Mesopotâmia cerca de 7.000 a.C.; o algodão, de origem vegetal, em 3.000 a.C., descoberto e cultivado na Índia; e

a seda, de origem animal, descoberta na China por volta de 2.700 a.C. (CHATAIGNIER, 2006).

A produção de tecido começou de forma caseira e para o uso próprio, sendo utilizado para troca apenas a fabricação excedente. Os principais passos para a fabricação são: a produção da fibra, a transformação das fibras em fio, dos fios em tecido e do tecido em roupa. Esses passos continuaram sendo seguidos mesmo após a Revolução Industrial, no século XVIII, com a produção de tecidos em larga escala.

Em 1885, o físico, químico e inventor inglês, Joseph Swan exibiu os primeiros tecidos feitos com uma fibra sintética (atualmente classificada como semissintética). Em 1889, o engenheiro francês, Louis-Marie Hilaire Bernigaud de Grange, Conde de Chardonnet, inventou a primeira seda artificial, chamada por ele de Seda de Chardonnet. Em 1905, a fibra viscosa, criada pelos químicos ingleses Charles Frederick Cross, Edward John Bevan e Clayton Beadle, começou a ser produzida comercialmente. Em 1924, o nome viscosa foi substituído por raíom.

Na década de 1930, o químico estadunidense Wallace Hume Carothers desenvolveu o *Nylon* (náilon, em português), também conhecido como poliamida, a primeira fibra realmente sintética. Em 1941, os químicos ingleses John Rex Whinfield e James Tennant Dickson desenvolveram o poliéster, que superou o nylon em dureza e resiliência. Em 1958, o químico estadunidense Joseph Shivers desenvolveu o elastano, fibra sintética conhecida pela sua elasticidade.

## 1.2 NANOPARTÍCULAS

No ano seguinte, em 1959, Richard Feynman concedeu uma palestra intitulada "*There's plenty of room at the bottom*" (FEYNMAN, 1960), onde discursou sobre manipular e controlar objetos em escala diminuta, como átomos e moléculas individuais. Nessa época, não se pensava ainda nesses materiais e nas características que os diferenciam de materiais mais volumosos e a palestra de Feynman passou quase despercebida pela comunidade científica até a década de 80. O cientista japonês, Norio Taniguchi, em 1974, usou o termo "nanotecnologia" pela primeira vez para descrever processos de deposição de filmes finos de escala nanométrica. O termo só voltou a ser usado quando, sem saber do seu uso anterior

por Taniguchi, e inspirado pela palestra de Feynman, Eric Drexler, engenheiro estadunidense, publicou, nos anos 80, o livro “*Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*”, onde usou o termo “nanotecnologia” pela segunda vez.

Apesar da recente atenção, nanopartículas não são novas. Elas ocorrem naturalmente no meio ambiente e têm tido impactos, na maioria das vezes adversos, ao longo de toda a história da humanidade. As nanopartículas naturais mais comuns são as produzidas em incêndios florestais; nanopartículas produzidas em erupções vulcânicas, apesar de muito menos frequente que em incêndios florestais, são muito mais perigosas aos humanos e ao meio ambiente. Outras nanopartículas naturais são encontradas em áreas costeiras, no aerossol de sal marinho, ou maresia, produzido pelos oceanos devido a ação das ondas.

O despontar da Revolução Industrial trouxe consigo outra categoria de nanopartículas, que são as nanopartículas industriais. Essas são subprodutos de processos industriais, das quais várias são bastante tóxicas e prejudiciais ao meio ambiente. Alguns exemplos são exaustão de motores a diesel e fumo de solda. A fumaça de cigarro, apesar de não ser um processo industrial, também contém grande número de nanopartículas tóxicas.

A categoria mais nova é a chamada *engineered nanoparticles*. Assim como as nanopartículas industriais, estas nanopartículas são produtos da sociedade moderna: a maior diferença é que esta categoria é produzida para um certo fim, não sendo apenas um subproduto. Essas nanopartículas vão das muito simples, como alumina nanométrica, até as muito complexas, como nanotubos de Carbono (ELLENBECKER E TSAI, 2015).

Segundo a *National Nanotechnology Initiative*, nanotecnologia é o entendimento e controle da matéria de dimensões entre 1 e 100 nm, aproximadamente, onde fenômenos ímpares possibilitam novas aplicações. Com o uso da ciência em nanoescala, além da engenharia e da tecnologia, a nanotecnologia envolve imageamento, medida, modelamento e manipulação da matéria nessa escala de comprimento.

Já os nanomateriais são quaisquer materiais que consistem de ou contêm estruturas com ao menos uma dimensão entre 1 e 100 nm.

As nanopartículas são partículas com ao menos uma dimensão entre 1 e 100 nm. Porém, a medida de 100 nm tida como limite superior para uma partícula ser considerada nanopartícula não deve ser considerada com muito rigor.

As nanopartículas podem ou não exibirem propriedades relacionadas com o tamanho que as diferem significativamente daquelas observadas em materiais mais volumosos.

Devido ao seu potencial, o investimento mundial em pesquisa e desenvolvimento da nanotecnologia tem aumentado (GUZMAN *et al.*, 2006). O enorme aumento previsto na produção e uso de nanopartículas torna também maior a exposição humana e ambiental às nanopartículas. A discussão sobre os potenciais efeitos adversos das nanopartículas tem aumentado constantemente nos últimos anos, tornando-se uma questão prioritária para governos e setores privados e públicos em todo o mundo (ROCO, 2005; HELLAND *et al.*, 2006; SIEGRIST *et al.*, 2007).

### 1.3 NANOPARTÍCULAS EM TECIDOS

A nova fronteira para a tecnologia têxtil é a nanoengenharia de tecidos funcionais (HU E CUI, 2012; HINESTROZA, 2007). A vantagem dos nanomateriais é dar funcionalidade sem alterar o conforto (AVILA e HINESTROZA, 2008). Esses materiais projetados devem integrar à roupa perfeitamente, ser flexíveis, confortáveis e não alergênicos. Um grande desafio da indústria têxtil é que as abordagens convencionais para funcionalizar tecidos não alcançam efeitos permanentes. Por exemplo, a lavagem diminui efeitos funcionais. Então, a nanotecnologia pode introduzir novas funcionalidades aos tecidos, e que sejam permanentes também.

Tecidos podem ser projetados para ter funcionalidades específicas, incluindo hidrofobicidade, propriedades antibacterianas e de controle de odor, condutividade, aumento da resistência, propriedade antirugas, comportamento antiestético e orientação e dispersão de luz. Utilizando a nanotecnologia essas propriedades podem ser alcançadas sem afetar a “respirabilidade” e textura do tecido.

#### 1.4 REVISÃO DA LITERATURA

O trabalho de Benn e Westerhoff em 2008 foi pioneiro na área de liberação de nanopartículas de tecidos durante a lavagem. Seis amostras de tecidos contendo NPs de Ag foram estudadas por ICP-OES. Três repetições de lavagens de 1h e 24h foram feitas com 500 ml de água em uma garrafa de 1 L e com 50 rpm. Os resultados de ICP-OES mostraram liberações entre 19 e 1845 µg de Ag para as lavagens de 24h, e entre 80 e 600 µg para as lavagens de 1h.

No ano seguinte, em 2009, Geranio *et al.* estudaram o comportamento de nanotecidos de Ag durante a lavagem. Utilizando recipientes de 550 ml e 40 rpm durante 30 min, oito amostras passaram por dois ciclos de lavagem, as águas de lavagens foram medidas com ICP-OES e tiveram resultados entre 1,3 e 377 µg/g de Ag liberada na primeira lavagem e entre 0,9 e 129 µg/g de Ag liberada na segunda lavagem.

Lorenz *et al.*, em 2012, investigaram a liberação de NPs de Ag de tecidos funcionais disponíveis comercialmente. 7 amostras foram utilizadas, entre meias, camisetas e calças. O protocolo de lavagem consistia de apenas uma lavagem de 30 min, com bolas de polietileno. As amostras foram medidas com ICP-OES e apenas 4 das 7 amostras liberaram Ag em quantidades acima do limite de detecção, entre 0,32 e 38,50 mg/L.

Windler *et al.*, em 2012, utilizaram um recipiente de 550 ml para realizar 10 lavagens de 30 min cada, com 40 rpm e 150 ml de água. Seis amostras passaram por esse protocolo de lavagem e ICP-OES foi utilizada para determinar a concentração de Ti liberada, que ficou entre 0 e 0,7 mg/L para todas as amostras medidas, exceto para a amostra 6, que ficou pouco acima de 5 mg/L.

Mackevica *et al.*, em 2018, por meio de ICP-MS e ICP-MS de partícula única determinaram a quantidade de Ti liberada por 5 amostras. O processo de lavagem foi feito utilizando um recipiente de polietileno com 200 ml de água, rotacionando a 150 rpm por 24h. As quantidades de Ti liberadas, para as cinco amostras, ficaram entre 0,05 e 3,13 µg/g com desvios da ordem de 50%.

## 2 OBJETIVOS

Trabalhos sobre a liberação de nanopartículas durante a lavagem são raros na literatura (todos estão citados acima), e dessa porção, apenas 2 tratam de nanopartículas de Ti. A determinação de Ti em amostras de água de lavagem é tarefa árdua até mesmo para métodos bem estabelecidos, como demonstrado por Windler *et al.*, em 2012, e Mackevica *et al.*, em 2018.

A presença de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pode ser prejudicial ao meio ambiente, podendo causar efeitos em ecossistemas marinhos. A sua utilização em tecidos com proteção UV pode aumentar a presença de  $\text{TiO}_2$  no meio ambiente por meio das lavagens desses tecidos, conseqüentemente, diminuindo também a proteção UV realizada pelo tecido.

O objetivo deste trabalho é determinar por TXRF a existência ou não da liberação de Ti do tecido para a água durante a lavagem de 7 tecidos sintéticos com proteção UV destinados à prática de esportes. Caso haja essa liberação, determinar por TXRF a concentração de Ti liberada após 10 lavagens medindo a água utilizada nas lavagens. A TXRF se apresenta como uma metodologia alternativa mais rápida e mais barata que as metodologias constantes na literatura.

Este trabalho também tem por objetivo determinar o tipo de tecido de cada amostra, utilizando imagens de MEV-EDS.

O objeto deste trabalho é, também, estudar o comportamento de liberação de Ti pelas lavagens, medindo por TXRF a quantidade de Ti liberada na água após cada lavagem. E compreender a relação da composição das fibras, do tecido e da marca do tecido com a liberação de Ti nas lavagens.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 DESCOBERTA DOS RAIOS X

Os raios X foram descobertos em 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen na Universidade de Wurtzburgo, Baviera. Ele notou que alguns cristais de

platinocianeto de bário, perto de um tubo de descarga completamente envolto em papel fotográfico, se tornava luminescente quando ocorria a descarga. Examinando as sombras projetadas pelos raios, Röntgen localizou a origem dos raios na parede do tubo de descarga. Pelo seu trabalho com raios X, Röntgen foi o primeiro a receber o Prêmio Nobel de Física, em 1901.

As semelhanças óbvias com a luz levaram a testes cruciais de óptica: polarização, difração, reflexão e refração. Com condições experimentais limitadas, Röntgen e seus contemporâneos não encontraram evidências de qualquer um desses fenômenos; por isso, a designação de raios "X" (desconhecido), para os raios gerados pela frenagem dos raios catódicos no ânodo, identificados por Thomson, em 1897, como elétrons (VAN GRIEKEN e MARKOWICZ, 2002).

### 3.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS

Os raios X, ou raios de Röntgen, são radiações eletromagnéticas que possuem comprimento de onda de aproximadamente 0,005 a 10 nm.

As propriedades dos raios X são:

- Invisível;
- Propaga-se em linha reta com velocidade  $c$ ;
- Não afetado por campo elétrico ou magnético;
- Absorvido diferentemente em matérias de composição, densidade ou espessura distinta;
- Refletido, difratado e polarizado;
- Capaz de ionizar gases;
- Capaz de afetar propriedades elétricas de líquidos e sólidos;
- Capaz de enegrecer uma chapa fotográfica;
- Capaz de liberar fotoelétrons e elétrons de recuo;
- Capaz de produzir reações biológicas (e.g., danificar ou matar células vivas e produzir mutação genética);
- Emitido em um espectro contínuo cujo limite inferior do comprimento de onda é determinado apenas pela tensão no tubo;
- Emitido também com uma linha de espectro característica dos elementos químicos;

- Possui espectro de absorção característico dos elementos químicos (VAN GRIEKEN e MARKOWICZ, 2002).

### 3.3 PRODUÇÃO DE RAIOS X

Pela teoria eletromagnética, cargas em movimento acelerado emitem radiação eletromagnética. Se essas cargas forem elétrons de alta energia e se eles sofrerem uma desaceleração brusca, emitirão fótons na faixa dos raios X. Essa faixa de energia varia de alguns até centenas de keV.

Para obter raios X podemos utilizar um tubo de raios catódicos ou, que é mais frequentemente utilizado, um tubo de *Coolidge*. O tubo de *Coolidge* é constituído de um invólucro de vidro no qual se faz vácuo e em seu interior há um cátodo e um ânodo submetidos a uma diferença de potencial elevada.

O cátodo sofre aquecimento e emite elétrons por efeito termiônico que são acelerados, pela diferença de potencial imposta entre o cátodo e o ânodo, em direção ao ânodo.

Ao interagirem por meio de colisões com o ânodo, os elétrons são freados e assim emitem linhas espectrais contínuas de raios X.

Porém, alguns elétrons conseguem ionizar os átomos constituintes do ânodo devido à transferência de energia na colisão. Essa ionização acarreta em uma reorganização dos níveis quânticos do átomo em questão, caracterizada por saltos quânticos entre os níveis mais internos do átomo para os preenchimentos das vacâncias deixadas pela ejeção dos elétrons devido à ionização.

Esses saltos quânticos são acompanhados de emissão de radiação eletromagnética com energias discretas dadas pela diferença de energia entre os níveis quânticos da transição eletrônica.

Dessa forma, em um tubo de raios X tem-se a emissão de raios X de freamento (espectro contínuo), conhecida como *Bremsstrahlung*, e de raios X característicos (linhas espectrais discretas características dos elementos químicos constituintes do ânodo).

### 3.4 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

A passagem da radiação eletromagnética através da matéria se caracteriza por uma absorção exponencial do tipo:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de atenuação linear,  $x$  é a espessura do material e  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente.

Os processos que produzem a atenuação da energia são: a absorção e o espalhamento. Na absorção, a energia dos fótons incidentes é convertida direta, parcial ou totalmente em energia cinética de outras partículas. No espalhamento, o fóton incidente é desviado de sua trajetória original.

Então podemos escrever:

$$\mu = \mu_a + \mu_s \quad (2)$$

onde  $\mu_a$  é o coeficiente de energia absorvida e  $\mu_s$  é o coeficiente de energia espalhada.

Existem vários processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria. Os principais são:

- Efeito fotoelétrico;
- Espalhamento elástico (Rayleigh, Thomson);
- Espalhamento Compton;
- Produção de pares.

O espalhamento Rayleigh e Thomson acontecem quando o fóton incidente é espalhado pelo átomo como um todo ou por um elétron livre no limite clássico, respectivamente. Em ambos os casos, o espalhamento é caracterizado pelo fato de não haver transferência de energia para o meio. Os átomos não são excitados, nem ionizados, e apenas a direção do fóton é mudada (LEO, 1994). Estes espalhamentos ocorrem apenas para pequenos ângulos. Para o caso da TXRF, o

ângulo entre a amostra e o detector é de  $45^\circ$  e, dessa forma, os fótons assim espalhados não atingem o detector.

O processo de produção de pares envolve a transformação de um fóton em um par elétron-pósitron. A fim de conservar o momento, esse processo ocorre apenas na presença de um terceiro corpo, geralmente um núcleo. Além disso, para criar um par, o fóton precisa ter uma energia mínima 1,022 MeV. As energias utilizadas neste trabalho são da ordem de dezenas de keV, o que impossibilita a criação de um par elétron-pósitron.

### 3.4.1 Efeito Fotoelétrico

No efeito fotoelétrico, a energia do fóton incidente é totalmente transferida para um elétron ligado ao átomo. Se a energia incidente transferida ao elétron for maior que a energia de ligação do elétron ao átomo, esse é ejetado.

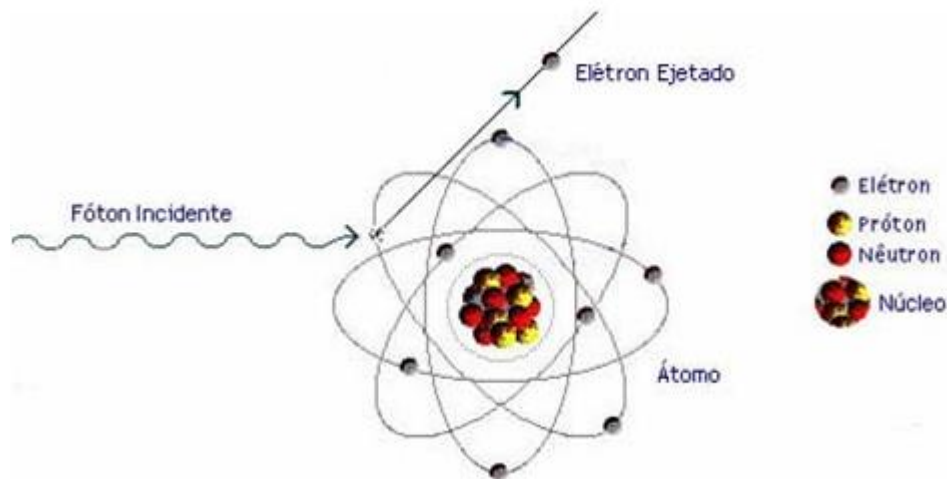
Segundo a teoria que explica esse fenômeno, a radiação eletromagnética é composta de entidades corpusculares de energia com valores quantizados. Essa energia é igual a  $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de *Planck* e  $\nu$  é a frequência.

Os elétrons ejetados possuem energia cinética dada por:

$$E_k = h\nu - W \quad (3)$$

onde  $E_k$  é a energia cinética do elétron ejetado,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente e  $W$  é a energia de ligação do elétron ao átomo. Essa energia depende do nível quântico que o elétron ocupa no átomo. A equação acima nos diz que o elétron ejetado terá uma energia cinética igual a diferença de energia do fóton incidente e a energia de ligação desse elétron no átomo. A figura 1 mostra um esquema simplificado do efeito fotoelétrico.

**Figura 1** - Esquema simplificado do efeito fotoelétrico.



Fonte: Moreira (2006).

O efeito fotoelétrico é predominante em baixas energias e para materiais absorvedores de alto número atômico ( $Z$ ), sendo que a probabilidade de ocorrência para esse efeito é diretamente proporcional a  $Z^5$  do material e inversamente proporcional a  $(h\nu)^{7/2}$  do fóton incidente. A seção de choque para o efeito fotoelétrico a baixas energias (desprezando efeitos relativísticos), porém com energias suficientes para a ionização da camada K, por exemplo, é dada por (KAPLAN, 1983):

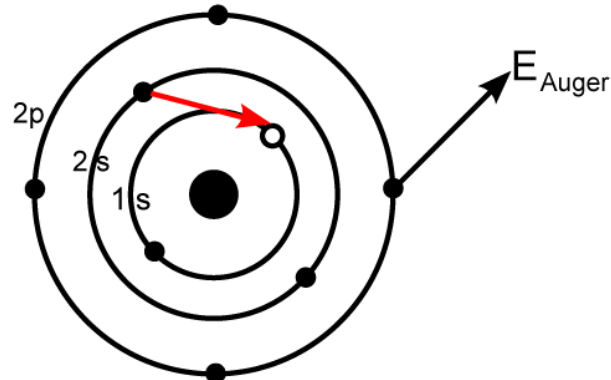
$$\sigma_F = \frac{8\pi}{3} \left[ \frac{e^2}{m_0 c^2} \right]^2 Z^5 \alpha^4 4\sqrt{2} \left[ \frac{m_0 c^2}{h\nu} \right]^{7/2} \quad (4)$$

onde  $m_0 c^2$  é a energia de repouso do elétron e  $\alpha = 1/137$  é a constante de estrutura fina (LEO, 1994). A equação acima está relacionada com a probabilidade de produzir o efeito fotoelétrico no nível quântico K. Nesse nível a probabilidade para a ocorrência da ejeção dos fotoelétrons é maior devido à conservação de momento do elétron, uma vez que seus momentos de recuo são absorvidos pelo núcleo atômico, sendo possível assim haver a ejeção do fotoelétron.

Também pode ocorrer da energia de excitação disponível proveniente de uma transição posterior à ocorrência de um efeito fotoelétrico ser transferida para um elétron da eletrosfera do mesmo átomo, ejetando-o. Esse elétron ejetado é denominado elétron *Auger* e esse fenômeno é chamado de efeito *Auger* e

está esquematizado na figura 2.

**Figura 2 -** Representação do efeito Auger.

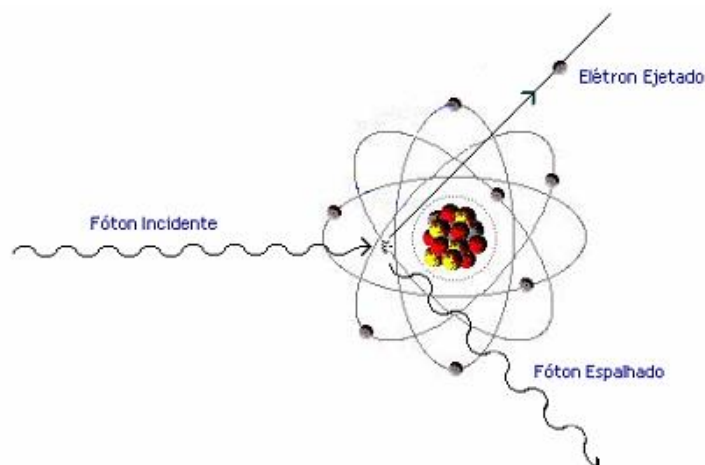


Fonte: Adaptado de Murphy (2014).

### 3.4.2 Espalhamento Compton

No espalhamento Compton, também chamado de espalhamento inelástico, o fóton incidente é espalhado por um elétron atômico das camadas mais externas, sendo que parte da energia do fóton incidente é transferida para o elétron, ejetando-o da eletrosfera atômica, e a energia cinética desse elétron ejetado será igual à energia transferida do fóton incidente menos a sua energia de ligação. O fóton é emitido num certo ângulo em relação a sua direção inicial e com energia igual à energia inicial menos a energia transferida ao elétron (APPOLONI, 2006; KAPLAN, 1983). O esquema do espalhamento Compton é apresentado na figura 3.

**Figura 3 –** Esquema simplificado do espalhamento Compton.



Fonte: Moreira (2006).

A relação entre a transferência de energia e o ângulo de espalhamento para qualquer interação pode ser expressa derivando as equações simultâneas para a conservação de energia e de momento, onde a energia do fóton espalhado é dada por:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)} \quad (5)$$

onde  $m_0c^2$  é a energia de repouso do elétron e  $\theta$  é o ângulo com que o fóton incidente foi espalhado com relação a sua direção inicial.

A probabilidade de ocorrer o Espalhamento Compton aumenta quando a energia de ligação dos elétrons orbitais se torna desprezível comparada com a energia do fóton incidente. Desta forma, temos o processo de interação da radiação com os elétrons como se estivessem livres. Também é importante ressaltar que o espalhamento Compton depende linearmente do Z do material absorvedor e é inversamente proporcional à energia do fóton incidente.

A seção de choque para o espalhamento Compton é descrita pela fórmula de Klein-Nishina:

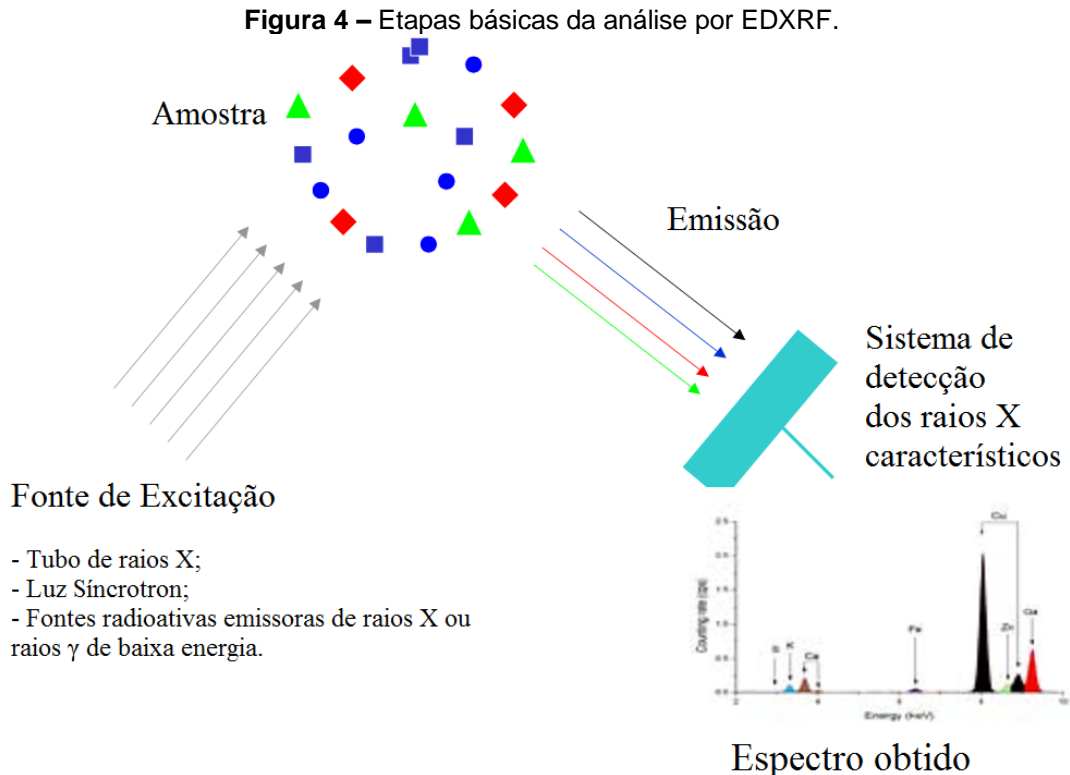
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Zr_0^2 \left[ \frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \right]^2 \left[ \frac{1 + \cos^2\theta}{2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2(1 - \cos\theta)^2}{(1 + \cos^2\theta)(1 + \alpha(1 + \cos\theta))} \right] \right] \quad (6)$$

onde  $\alpha = \frac{h\nu}{m_0c^2}$  e  $r_0 = \frac{e^2}{m_0c^2}$  é o raio do elétron clássico e Z é o número atômico (KNOLL, 2000).

### 3.5 FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A XRF consiste de três etapas: excitação dos elementos químicos da amostra por radiação externa, emissão dos raios X característicos dos elementos da amostra e, por fim, a detecção desses fótons emitidos. A figura 4 mostra um

esquema simplificado dessa metodologia.



Fonte: Parreira (2007).

### 3.5.1 Excitação dos Elementos

Para provocar a emissão de raios X característicos dos elementos que constituem a amostra podemos excitá-la de várias formas: com partículas aceleradas (elétrons, prótons ou íons), partículas alfa, partículas beta, raios X e raios gama de baixa energia. Neste trabalho foi utilizado tubo de raios X para a excitação das amostras.

A emissão de raios X característicos ocorre quando os elétrons das camadas mais internas do átomo são removidos, e para isto a energia mínima de excitação deve ser superior à energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica. Esta energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado segundo a teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio, e posteriormente, fazendo-se algumas considerações sobre as experiências de Moseley. A energia de ligação eletrônica é dada pela seguinte equação:

$$E = \frac{m_e^4 (Z-b)^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (7)$$

onde  $E$  é a energia de ligação eletrônica,  $m$  é a massa de repouso do elétron,  $e$  é a carga elétrica do elétron,  $Z$  é o número atômico do elemento,  $b$  é a constante de *Moseley* ( $b=1$  e  $7,4$  para as camadas K e L, respectivamente),  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $h$  é a constante de *Planck* e  $n$  é o número quântico principal ( $n=1$  e  $2$  para as camadas K e L, respectivamente).

A energia de ligação para uma dada camada é proporcional ao quadrado do número atômico  $Z$  do elemento que constitui a amostra.

### 3.5.2 Linhas de Emissão dos Raios X Característicos

Após ocorrer a ionização de uma camada mais interna do átomo, é criada uma vacância na camada eletrônica de onde o elétron foi ejetado. Com isso a configuração eletrônica desses elétrons se encontra em um estado excitado. Conseqüentemente ocorrerá um rearranjo na configuração da eletrosfera, ou seja, os elétrons das camadas mais externas irão preencher a vacância deixada na camada mais interna. Como as camadas que estão mais afastadas do núcleo são mais energéticas, ocorrerá a emissão de um raio X de energia característica, cujo valor depende da diferença entre a energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos, como mostra a equação (8).

$$E_x = E_i - E_f \quad (8)$$

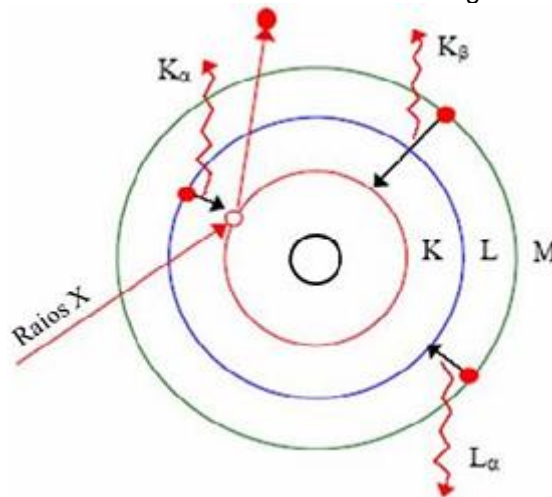
onde  $E_x$  é a energia do raio X característico emitido e  $E_i$  é a energia de ligação do elétron no nível inicial e  $E_f$  é a energia de ligação do elétron no nível final (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Da mesma forma, a vacância deixada por esse elétron que fez a transição eletrônica será preenchida por outro elétron mais energético. Esse processo se repetirá até que a vacância esteja na camada de valência, o átomo irá

então, provavelmente, capturar um elétron ou compartilhar elétron com outros átomos do meio.

As linhas de emissão dos raios X característicos são definidas da seguinte forma: quando a vacância situada na camada K é preenchida por um elétron das camadas L ou M, ocorrerá a emissão dos raios X  $K\alpha$  ou  $K\beta$ , respectivamente, sendo que a probabilidade de ocorrer a emissão do raio X  $K\alpha$  é maior que a da emissão do  $K\beta$ . Quando a vacância situada na camada L é preenchida por um elétron das camadas M ou N, ocorrerá a emissão dos raios X  $L\alpha$  ou  $L\beta$ , respectivamente. A figura 5 ilustra três das emissões de raios X característicos citadas.

**Figura 5** – Esquema da emissão de raios X característicos e algumas das possíveis transições.



Fonte: Moreira (2006).

### 3.5.3 Linhas Espectrais

As camadas eletrônicas são divididas em vários subníveis, onde esses subníveis têm energias muito próximas. As transições de elétrons entre as camadas eletrônicas estão sujeitas às regras de seleção da mecânica quântica. Os números quânticos associados a um determinado estado de energia do átomo são:

n- número quântico principal, associado às camadas orbitais K, L, M, N..., onde  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ , respectivamente;

L- número quântico angular, associado aos sub-níveis s, p, d, f, g..., onde  $L = 0$  a  $n - 1$ ;

S- número quântico de spin, sendo  $S = \pm 1/2$  para elétrons;

J- número quântico total, onde  $J = L \pm S$ , com a restrição que ele não assuma valores negativos.

Para que ocorra uma transição eletrônica as seguintes condições devem ser satisfeitas:

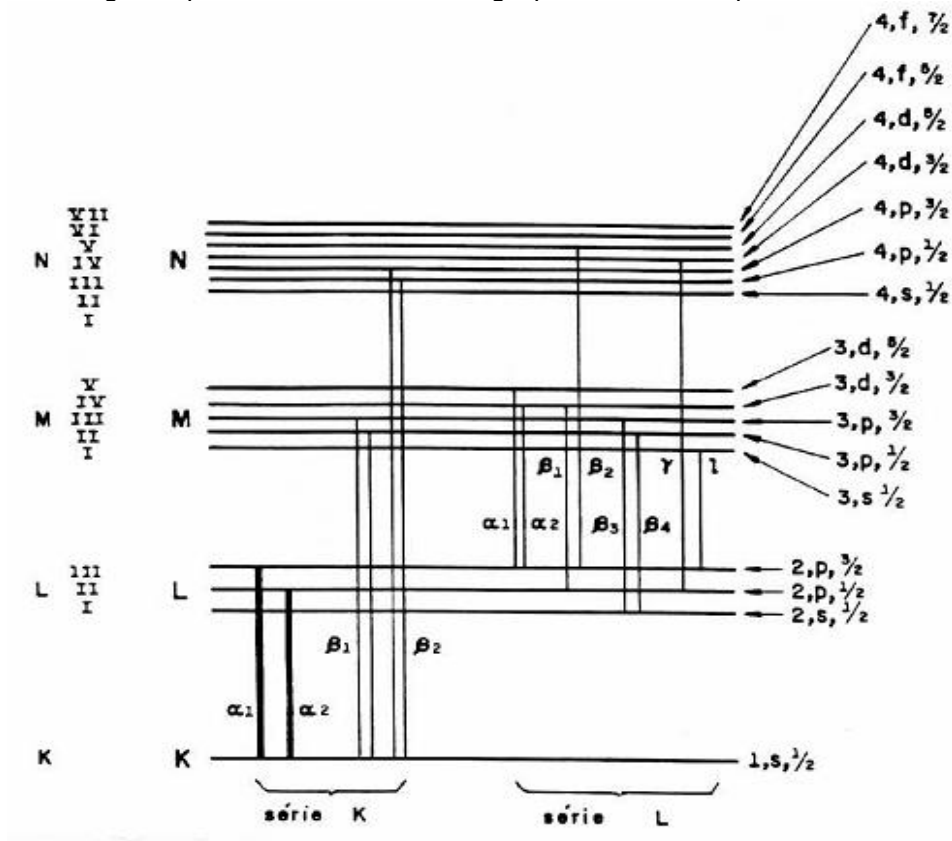
$$\Delta n \geq 1 \quad (9)$$

$$\Delta L = \pm 1 \quad (10)$$

$$\Delta J = \pm 1 \text{ ou } 0 \quad (11)$$

A figura 6 mostra um diagrama parcial dos níveis de energia referentes às transições que levam à emissão das linhas espectrais K e L.

**Figura 6** – Diagrama parcial dos níveis de energia para as linhas espectrais das séries K e L.



Fonte: Birks (1969).

### 3.5.4 Rendimento da Fluorescência

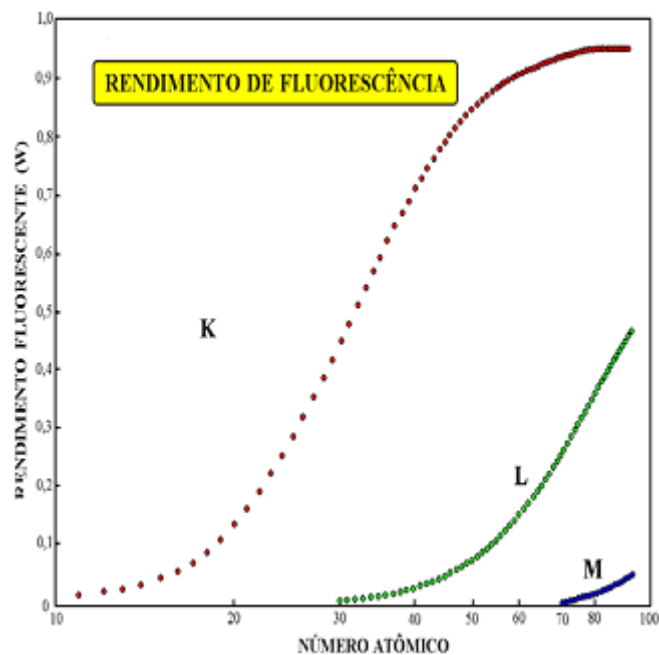
Quando ocorre o efeito fotoelétrico, ejetando um elétron de um determinado estado quântico, pode ocorrer a emissão de raios X ou a ejeção de elétrons do átomo (efeito Auger). Essa “falta” de emissão de raios X determina o

rendimento da fluorescência. Esse rendimento depende do número atômico do elemento e da linha de emissão envolvida na transição.

Elementos com baixo número atômico apresentam um baixo rendimento de fluorescência e, por isso, possuem baixa sensibilidade analítica, sendo difíceis de serem determinados por XRF.

A figura 7 mostra o rendimento da fluorescência de raios X para os níveis quânticos K, L e M em função do número atômico.

**Figura 7** – Rendimento da fluorescência de raios X dos níveis K, L e M em função do número atômico.



Fonte: Nascimento Filho (1999).

### 3.5.5 Detecção dos Raios X Característicos

A técnica analítica de TXRF é baseada na detecção dos raios X característicos, ou seja, os raios X são detectados e selecionados através dos pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo que as amplitudes destes pulsos são diretamente proporcionais às energias dos raios X detectados. Neste método, os raios X de todas as energias são medidos num mesmo espectro. Desta forma, a técnica de TXRF é caracterizada como uma técnica multielementar e simultânea.

Os equipamentos de XRF normalmente utilizam detectores

semicondutores para a detecção dos raios X característicos emitidos pela amostra. Esses detectores devem ser de alta resolução em energia e capazes de produzir pulsos eletrônicos com amplitudes proporcionais às energias dos raios X detectados.

Na análise por XRF, utiliza-se um analisador multicanal acoplado ao sistema detector-amplificador. Esse multicanal irá separar os pulsos em cada canal de acordo com a sua amplitude, ou seja, ele irá separar em cada canal os pulsos referentes a uma determinada energia. O analisador multicanal está ligado a um computador que recebe os pulsos já separados por canais e os transforma em espectros, gráficos que representam as contagens de pulsos em função da energia depositada no detector. Nestes espectros, a área sob o pico é proporcional à quantidade dos fótons de raio X emitidos por um elemento e conseqüentemente proporcional à concentração do elemento na amostra.

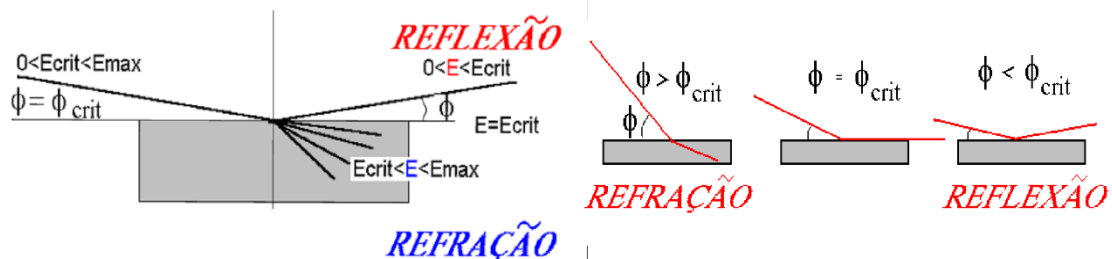
### 3.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)

A TXRF se baseia nos fundamentos básicos do fenômeno de reflexão total de um feixe de luz, neste caso um feixe de raios X. Os raios X são incididos com um ângulo rasante à superfície de tal forma que ocorra a reflexão total. Devido a reflexão total, a ausência de espalhamento pelo suporte, reduz o espalhamento do feixe primário com uma significativa redução da radiação do fundo no espectro de pulsos produzidos pelo detector. O feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra. Com isso, há grande probabilidade de excitar os átomos da superfície da amostra gerando raios X característicos cuja fluorescência é detectada por detectores posicionados muito próximos a amostra (PRANGE e SCHWENKE, 1989).

O efeito da reflexão total é aplicado para minimizar a intensidade da radiação de fundo, obtendo uma melhora no sinal de fluorescência. A baixa radiação de fundo resulta, principalmente, da menor profundidade de penetração com ângulos inferiores ao ângulo crítico de reflexão total (KLOCKEMKÄMPER e BOHLEN, 1996). Outra característica marcante da TXRF é a pequena distância entre a amostra e o detector, de apenas alguns milímetros, obtendo uma eficiente detecção do sinal de fluorescência proveniente da amostra.

A técnica TXRF está sendo muito utilizada nos últimos anos e vem sendo aplicada principalmente na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas da ordem de microlitros em aplicações de monitoramento ambiental de metais pesados, em aerossóis e em amostras biológicas. A figura 8 mostra um diagrama representativo da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.

**Figura 8** - Diagrama representativo da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.



Fonte: Nascimento Filho (1999)

O efeito de excitação em XRF utilizando a reflexão total pode ser caracterizada mediante três parâmetros que seguem os princípios da radiação eletromagnética: o ângulo crítico, a refletividade e a profundidade de penetração.

### 3.7 DA FIBRA, O FIO. DO FIO, O TECIDO

Embora na tecelagem os fios ganhem corpo e se transformem em tecidos, o papel da fiação é essencial nesse processo, pois é nela que as fibras se transformam em fios.

As fibras, antes de se tornarem fios, são preparadas para que se tornem homogêneas e paralelas. Elas passam por uma série de máquinas que as limpam, estiram-nas e lhes dão torção. Graças a esse processo, os fios obtêm a coesão necessária para entrarem no tear. Quando saem, já em forma de tecidos, o chamado beneficiamento tem início. Nessa etapa, o tecido é preparado para o tingimento e a estampagem, além de vários processos de acabamento direcionados ao aspecto, ao toque, à impermeabilização, etc. (PEZZOLO, 2013).

### 3.7.1 Fibras

Durante muito tempo, somente as fibras naturais – vegetais e animais – foram usadas na tecelagem, até que a necessidade de criar o que não havia na natureza motivou o surgimento das fibras químicas, produzidas em laboratório. Estas podem ser de dois tipos básicos: fibras químicas artificiais, obtidas pelo tratamento de matéria-prima natural vegetal, animal ou mineral, e fibras químicas sintéticas, sintetizadas do petróleo, do carvão mineral, etc.

#### 3.7.1.1 Fibras naturais

Sob o ponto de vista industrial, umas das principais diferenças entre a fibra natural e a química diz respeito ao tamanho. As naturais são fibras curtas (com exceção da seda), e as químicas provêm de filamentos contínuos.

Nas fibras naturais vegetais, o aprimoramento da qualidade tem início com os cuidados no cultivo das plantas, nos métodos de colheita e nos processos que antecedem a fiação. Nas fibras naturais animais, principalmente no caso das lãs, o cuidado inicial é feito com os animais cuja pelagem vai ser transformada em fios, lembrando que até a parte do corpo da qual a lã é retirada é decisiva para a qualidade da fibra, do fio, do tecido. São exemplos de fibras naturais vegetais: linho, algodão, cânhamo, juta, sisa e ráfia. Entre as fibras naturais animais, destacam-se lã, seda, crina, cashmere, mohair e angorá (PEZZOLO, 2013).

#### 3.7.1.2 Fibras químicas

As fibras químicas podem ser divididas em fibras químicas artificiais, obtidas pelo tratamento químico de matérias naturais, e fibras químicas sintéticas, resultantes da transformação das moléculas de materiais de base, principalmente do petróleo. Como exemplos de fibras químicas artificiais temos viscose, Modal, Liocel, Lanital. Já o náilon, o acrílico, o elastano e o poliéster são exemplos de fibras químicas sintéticas.

### 3.7.1.2.1 Poliamida

A resina de poliamida é a substância básica formadora do náilon. Trata-se de um composto obtido pela polimerização de aminoácidos ou pela condensação de diaminas com ácidos dicarboxálicos. Suas características: leve e macia; não encolhe nem deforma; resistente ao uso, aos fungos e às traças; de fácil tratamento e secagem rápida; sensível à luz; tem tendência a reter poeira e sujeira; mancha com facilidade; não absorve umidade; aquece pouco; favorece a transpiração do corpo; encolhe com o calor; não resiste a produtos químicos. A poliamida é utilizada só ou combinada com outras fibras nas confecções em geral (fabricação de roupas íntimas, blusas, camisas e impermeáveis) e em paraquedas, redes contra insetos, redes para pesca, suturas para cirurgia e cordas.

Quando associado ao algodão, resulta num tecido misto confortável e com boa absorção de umidade, sendo então usado para camisaria. Não se encontra hoje no mercado uma fibra que se aproxime tanto da perfeição da seda como a poliamida.

### 3.7.1.2.2 Poliéster

Também conhecido como tergal, o poliéster é utilizado tanto em malharia como em tecido plano, só ou combinado com outras fibras químicas ou naturais. Pode ser usado em vestuário e também em tecidos para decoração, revestimentos, etc. Absorve pouquíssima umidade. O poliéster é a mais barata das fibras, sejam químicas ou naturais. Sua utilização tende a crescer, e os avanços tecnológicos têm permitido que ela se torne cada vez mais semelhante ao algodão. Os tipos de fibras de poliéster são vários:

- Poliéster/Meryl®. Microfibra composta de filamentos poliéster e poliamida. A marca é registrada pela Rhodia.

- Fibra Tergal-Algodão. Fibra curta que normalmente é misturada em peças 100% algodão, para utilização em praticamente todas aplicações.

- Fibra Tergal-Tech. É a fibra poliéster dirigida aos não tecidos (produzidos sem trabalho de tear). A fibra tergal-tech é combinada com outras, naturais ou químicas, para a fabricação principalmente de cobertores, toalhas, tapetes, forração de carpetes, fronhas e lençóis hospitalares e aventais.

- Fibra Tergal-Lofty. Fibra de alta performance, desenvolvida especialmente para aplicações em mantas de enchimento (vestuário, edredons, travesseiros e brinquedos).

### 3.7.1.2.3 Elastano

Fibra química obtida do etano, inventada e registrada pela DuPont com a marca Lycra®. As fibras elastoméricas exercem papel complementar em relação às demais fibras têxteis (naturais ou químicas): sua função específica é conferir elasticidade aos tecidos convencionais (de malha ou planos), o que permite confeccionar peças de vestuário que aderem ao corpo, acompanhando-lhe as formas sem tolher os movimentos. Essa característica as torna particularmente apropriadas à confecção de roupas de praia, roupas femininas e esportivas, roupas íntimas, meias e artigos para aplicações médicas e estéticas.

As fibras elastoméricas possuem grande elasticidade (podem atingir até cinco vezes seu tamanho normal sem se romperem) e resistência a abrasão e deterioração pela ação de detergentes, loções, transpiração e diversos produtos químicos. Sua utilização se faz sempre em combinação com outras fibras convencionais, em proporções que variam entre 5% e 20%.

### 3.7.2 Fios

Fios são produtos obtidos pela fiação de fibras naturais ou pela extrusão de fibras químicas (artificiais ou sintéticas). O fio pode ser constituído por um único filamento (monofilamento) ou formado por um conjunto de dois ou mais filamentos (multifilamento). Filamento contínuo é a unidade linear de comprimento indefinido, caso da poliamida, do poliéster e de outras fibras químicas, que podem ter vários quilômetros de comprimento.

Os fios podem ser divididos em quatro grupos principais:

- Fio penteado. Passa por um equipamento chamado penteadeira, na qual são eliminadas as fibras mais curtas e as impurezas que não foram retiradas em processos anteriores. Esse processo lhe confere melhor qualidade, melhor

resistência e resultado mais regular, que garante menor formação de bolinhas (pilling).

- Fio cardado. Por não passar pela penteadeira, possui mais fibras curtas, o que gera defeito na regularidade do fio e a formação de bolinhas no tecido (pilling).

- Fio fantasia. Adquire, por meio de beneficiamento, aspecto ou toque diferente, a fim de valorizar e diversificar o tecido.

- Fio tinto. É colorido antes de entrar na tecelagem.

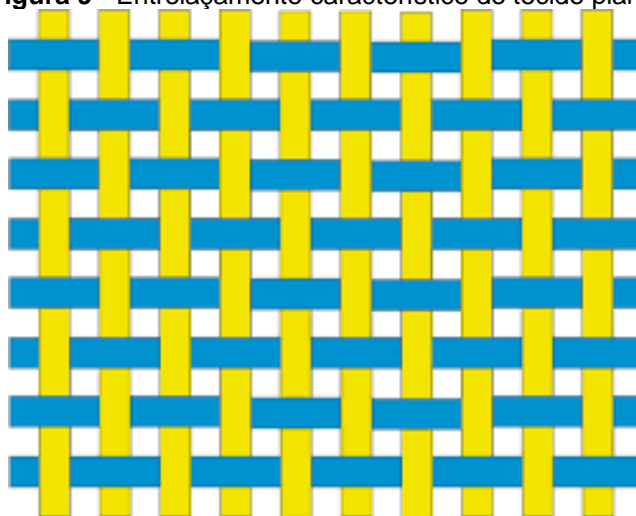
### 3.7.3 Tecidos

Os tecidos podem ser classificados em planos, malha, de laçada, especiais e não tecidos.

#### 3.7.3.1 Tecido plano

A característica principal dos tecidos planos é seu entrelaçamento, formado por dois conjuntos de fios em ângulo de  $90^\circ$ , como visto na figura 9. Um desses conjuntos, o urdume, é composto por fios dispostos no sentido longitudinal do tecido; o outro, a trama, fica disposto no sentido transversal, perpendicular ao urdume. Os tecidos planos apresentam, basicamente, quatro variedades principais: maquinado, jacquard, estampado e liso.

**Figura 9** - Entrelaçamento característico do tecido plano.



Fonte: Jordão (2016)

O tecido maquinado tem aspecto mais fantasioso, o qual pode ser obtido pela trama de fios ou por tratamentos de acabamento. O tecido jacquard mostra o efeito decorativo reproduzido por meio da tecelagem, os inúmeros desenhos surgem do entrelaçamento dos fios, que variam na cor e no brilho. O tecido estampado é aquele que na fase de acabamento recebe a aplicação de desenhos e cores.

O tecido liso apresenta aspecto uniforme, sem qualquer estampa. A parte mais importante destes tecidos é o acabamento, que deve dar valor aos fios, à padronagem e ao toque final.

O modo de tecer os fios determina a estrutura básica de um tecido, ou seja, seu padrão. A tecelagem pode ser feita de inúmeras maneiras; entretanto, são três os ligamentos ou ordens básicas de cruzamento dos fios da trama com os fios do urdume:

- Ligamento tafetá, a mais simples das estruturas de base, caracteriza-se pela disposição inversa de fios pares e ímpares. Cada fio da trama passa alternadamente por cima e por baixo de cada fio do urdume, resultando numa tela que lembra um tabuleiro. Mais de 70% dos têxteis são tecidos segundo esta técnica.

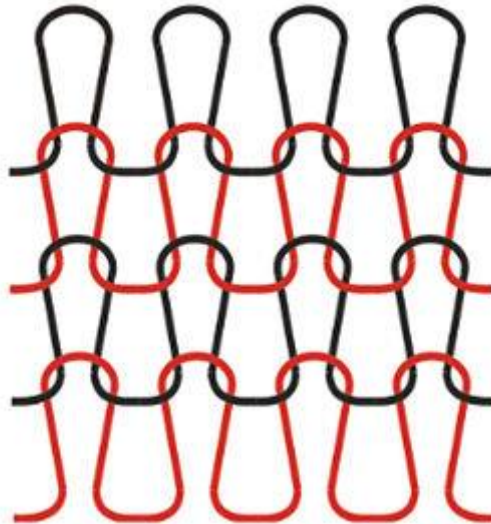
- Ligamento sarja, reconhecido por suas linhas diagonais, que formam, na maioria das vezes, o ângulo de 45°. A armação sarja resulta num tecido com direito e avesso nitidamente diferentes.

- Ligamento cetim, resulta num tecido liso, sem qualquer efeito motivado pela trama, graças à disseminação dos pontos de cruzamento entre os fios. Tem o direito e avesso diferentes, sendo o direito com brilho.

### 3.7.3.2 Malha

A malha não resulta de um trabalho de tecelagem no qual os fios se cruzam, mas surge do entrelaçamento de laçadas de um ou mais fios, como pode ser visto na figura 10. Podem ser classificadas em três tipos: malhas de trama, malhas de teia ou urdume e malhas mistas.

**Figura 10** - Entrelaçamento característico da malha.



Fonte: Jordão (2016)

As malhas de trama são obtidas pelo entrelaçamento de um único fio, podendo resultar num tecido aberto ou circular. Nas malhas de teia ou urdume, um ou mais conjuntos de fios são colocados lado a lado, lembrando os fios do urdume num tear comum. As malhas mistas são malhas de teia ou urdume, na qual é feita a inserção periódica de um fio de trama, com o objetivo de dar mais firmeza ao produto.

### 3.7.3.3 Tecidos laçada

Associação entre o produto de entrelaçamento usado na malha com a tecelagem comum. Os fios, em determinadas etapas, realizam laçadas completas (nós) que formam a base da amarração.

#### 3.7.3.4 Tecidos especiais

Os que apresentam estrutura mista de tecidos comuns ou malhas e os não tecidos são classificados como especiais. Esta categoria inclui ainda os que no acabamento receberam aplicações de soluções específicas, como laminados, emborrachados e plastificados.

#### 3.7.3.5 Não tecidos

Também conhecidos como não texturizados, são obtidos sem o uso de tear. Provêm de elementos fibrosos compactados por meio físico ou químico, formando uma folha contínua. Ao contrário dos têxteis obtidos em teares, em um não tecido as fibras não têm sentido e direção; não há a necessidade de serem orientadas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAGEM

Foram compradas sete peças de roupas, todas de tecido sintético, com proteção ultravioleta e destinadas à prática de esportes como corrida, surfe, ciclismo e pesca. A composição, a finalidade e a marca de cada uma das peças são mostradas na tabela 1. As marcas foram representadas na tabela 1 com nomes fictícios, apenas para fins de diferenciação. As marcas Z<sub>1</sub> e Z<sub>2</sub> são subsidiárias da marca Z.

**Tabela 1** - Composição, finalidade e marca das 7 peças utilizadas, todas com FPU de 50+.

Peça	Poliamida (%)	Poliéster (%)	Elastano (%)	Finalidade	Marca
1	87	-	13	<i>Activewear</i>	X
2	-	100	-	Ciclismo	Y
3	-	100	-	Surfe e <i>bodyboarding</i>	Z <sub>1</sub>
4 <sup>a</sup>	-	89	11		Z <sub>1</sub>
5 <sup>b</sup>	-	100	-		Z <sub>1</sub>
6	-	100	-	Corrida	Z <sub>2</sub>
7	100	-	-	Pesca	K

<sup>a</sup> Destinada ao público infantil. <sup>b</sup> Destinada ao público feminino. Fonte: do autor.

A massa de cada peça de roupa utilizada neste trabalho está apresentada na tabela 2. Foi retirado, de cada peça, três amostras de 10 cm x 4 cm, as quais foram utilizadas para lavagem e análise, suas massas também estão apresentadas na tabela 2.

**Tabela 2** - Massa das 7 peças e a massa das três amostragens de cada peça.

Amostra	Massa da peça (g)	Massa amostrada A (g)	Massa amostrada B (g)	Massa amostrada C (g)
1	166,519±0,001	0,674±0,001	0,663±0,001	0,771±0,001
2	103,107±0,001	0,541±0,001	0,531±0,001	0,546±0,001
3	90,039±0,001	0,611±0,001	0,616±0,001	0,565±0,001
4	66,140±0,001	0,691±0,001	0,644±0,001	0,663±0,001
5	143,003±0,001	0,610±0,001	0,588±0,001	0,613±0,001
6	125,673±0,001	0,502±0,001	0,519±0,001	0,438±0,001
7	145,663±0,001	0,494±0,001	0,523±0,001	0,504±0,001

Fonte: do autor.

Para o armazenamento das águas de lavagem, foram adquiridos recipientes de vidro com mais de 3,5 L e recipientes de 600 mL. Os recipientes disponíveis comercialmente são de no máximo 3 L, o que dificultou bastante o processo de encontrar um recipiente adequado. Os recipientes utilizados foram garrafas de 5 L, comumente utilizadas para envase de vinho, que além de terem um formato longe do ideal para o manuseio, tiveram ainda de passar por uma descontaminação em solução de 10% ácido nítrico por 24h. o mesmo processo de descontaminação foi utilizado para os recipientes de 600 mL, que tiveram de ser comprados em conjuntos de 30 recipientes. O excesso de recipientes de 600 mL gerou o grupo B.

## 4.2 INSTRUMENTAÇÃO

### 4.2.1 Incubadora Refrigerada com Agitação Orbital

Para agitação foi utilizada uma incubadora refrigerada com agitação orbital, modelo 6430B (figura 11), da Thoth Equipamentos, pertencente ao Laboratório de Biotecnologia Microbiana – LABIM – da UEL.

**Figura 11** - Incubadora refrigerada com agitação orbital, modelo 6430B.

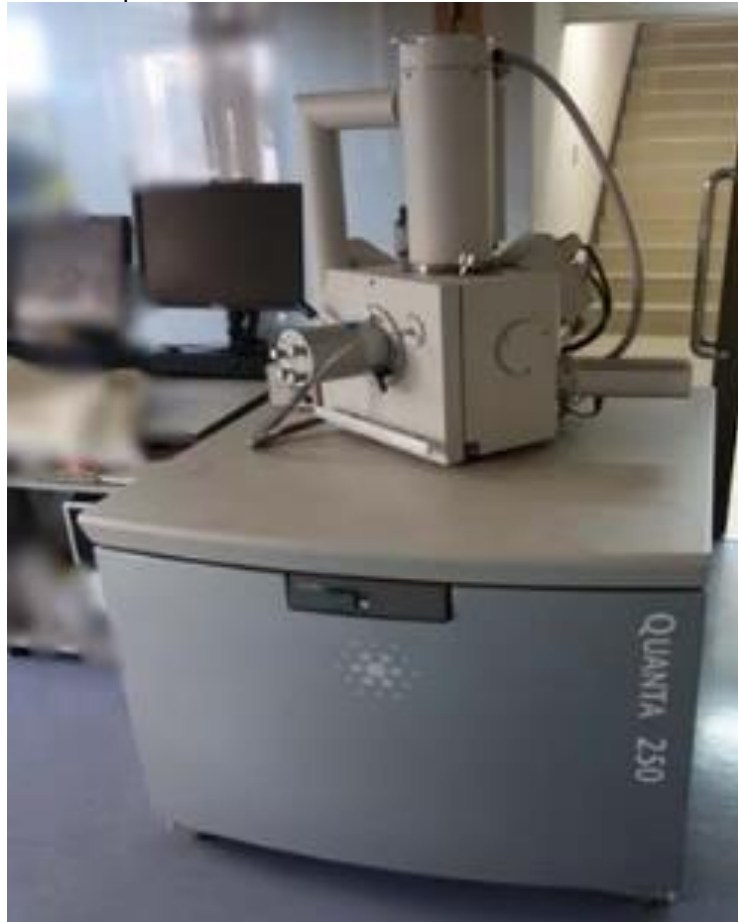


Fonte: Thoth Equipamentos (2019).

#### 4.2.2 Microscópios Eletrônicos de Varredura

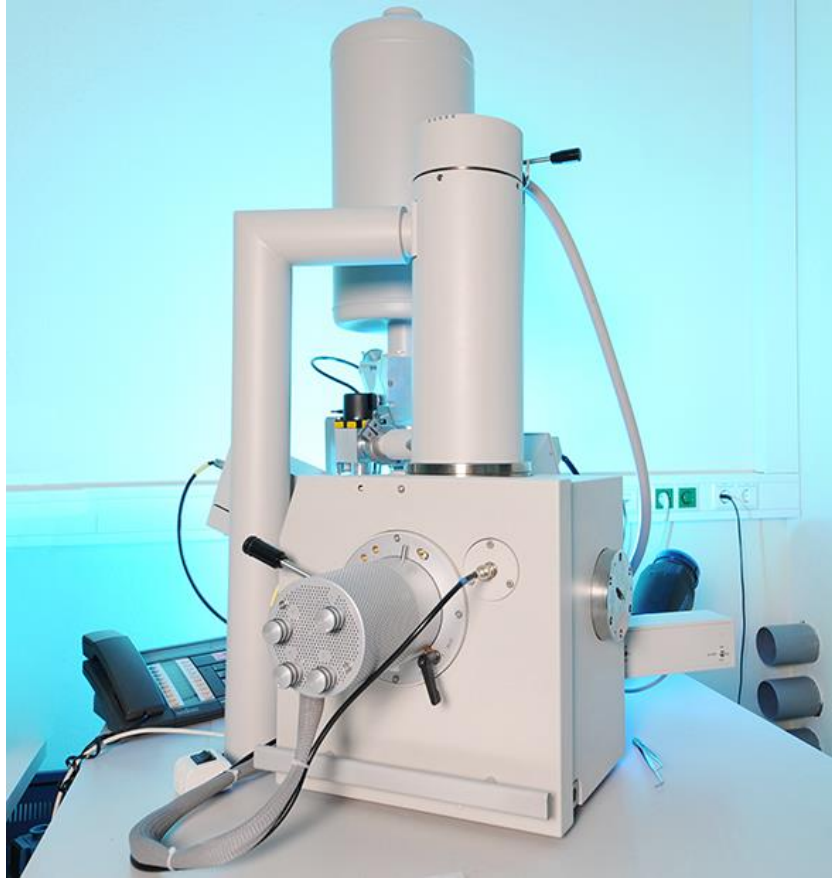
Para obter imagens das amostras foram utilizados o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 250 com EDS acoplado, na Central de Microscopia – CMI – da UEM, e o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 com EDS acoplado, no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise – LMEM – da UEL. Estes equipamentos são apresentados na figura 12 e 13, respectivamente.

**Figura 12** - Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 250 com EDS acoplado.



Fonte: Thermo Fisher Scientific (2019).

**Figura 13** - Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 com EDS acoplado.



Fonte: Thermo Fisher Scientific (2019).

#### 4.2.3 Sistema de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

O sistema de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF) utilizado neste trabalho consiste de um espectrômetro de bancada S2 PICOFOX da Bruker com sistema de aquisição de dados acoplado via interface serial por um computador portátil, como o modelo mostrado na figura 14.

**Figura 14** - Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total S2PICOFOX da Bruker.



Fonte: do autor.

As condições de medidas foram: 50 kV, 602  $\mu$ A e 2000s e a aquisição de dados foi gerenciada pelo software Spectra (2010), versão 7.2.5.0, da Bruker Nano GmbH, que é próprio para utilização com o equipamento S2 PICOFOX.

#### 4.3 PROCEDIMENTO

##### 4.3.1 Lavagem

As amostras de tecidos foram divididas em grupo A, grupo B e grupo C. Para o grupo A, a lavagem constituiu-se de 10 repetições do protocolo de lavagem, sendo toda a água armazenada em um mesmo recipiente. Para o grupo B, as amostras foram lavadas em 2 repetições, exceto para a amostra 1, que foi lavada em 10 repetições. Para o grupo C, as amostras foram lavadas em 10 repetições. O armazenamento da água de cada repetição do grupo B e C foi feito separadamente.

O protocolo de lavagem foi desenvolvido com base na ISO 105-C06 e artigos da literatura, e está descrito passo-a-passo abaixo e apresentado na forma de diagrama na figura 15.

**1- Lavar** - Em um recipiente de 600 ml, com 150 ml de água grade 3 (ISO3696), foi colocado a amostra de tecido. O recipiente foi agitado na incubadora refrigerada com agitação orbital durante 30 min, com temperatura de  $40\pm 2$  °C e velocidade de 40 rpm.

**2- Torcer** - Depois disso o tecido foi torcido com a mão, vestida de luva sem talco, para tirar o excesso de água.

**3- Enxaguar** - Em um recipiente de 600 ml, com 100 ml de água grade 3 (ISO3696), foi colocada a amostra de tecido. O recipiente foi agitado na incubadora refrigerada com agitação orbital durante 1 min, com temperatura de  $40\pm 2$  °C e velocidade de 40 rpm.

**4- Torcer** - Depois disso o tecido foi torcido com a mão, vestida de luva sem talco, para tirar o excesso de água.

**5- Enxaguar** - Em um recipiente de 600 ml, com 100 ml de água grade 3 (ISO3696), foi colocado a amostra de tecido. O recipiente foi agitado na incubadora refrigerada com agitação orbital durante 1 min, com temperatura de  $40\pm 2$  °C e velocidade de 40 rpm.

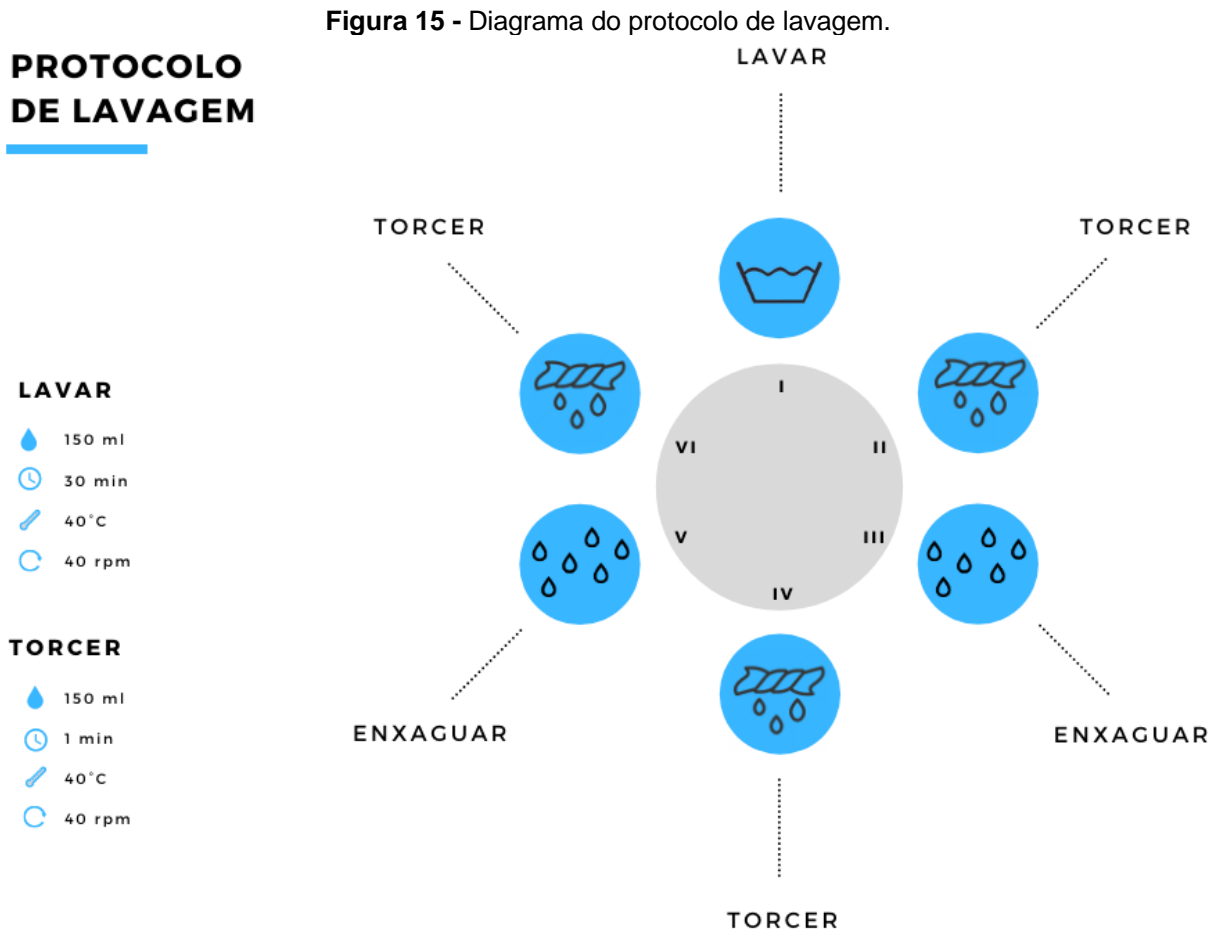
**6- Torcer** - Depois disso o tecido foi torcido com a mão, vestida de luva sem talco, para tirar o excesso de água.

Após serem feitas as repetições cabíveis de cada grupo, seguiu-se para o último passo.

**7- Secar** - a amostra de tecido de 10 cm x 4 cm foi deixada secar em estufa por 1h, com temperatura de 45°C.

As amostras do grupo A foram submetidas ao processo de lavagem 10 vezes, gerando um total de 3,5 L de água de lavagem que foram armazenados em um único recipiente para cada amostra. A amostra 1 do grupo B foi submetida ao processo de lavagem 10 vezes, gerando 350 ml por vez, armazenados separadamente em 10 recipientes. As amostras 2, 3, 4, 5, 6 e 7 do grupo B foram

submetidas ao processo de lavagem 2 vezes, gerando 350 ml por vez, armazenados separadamente em 2 recipientes para cada amostra. As amostras do grupo C foram submetidas ao processo de lavagem 10 vezes, gerando 350 ml por vez, armazenados separadamente em 10 recipientes para cada amostra.



Fonte: do autor.

As amostras de água recolhidas durante o processo de lavagem, tanto para o grupo A quanto para o grupo B e C, foram analisadas por TXRF.

#### 4.3.2 Preparação de Amostra TXRF

Tanto as amostras do grupo A como as amostras do grupo B e C foram preparadas segundo o método indicado pela fabricante do equipamento de TXRF, Bruker, para a preparação de amostras líquidas. O preparo deu-se da seguinte forma: foi retirada, com o auxílio de uma pipeta, uma alíquota de 15 mL da

água de lavagem em um tubo falcon, que passou então por um banho de ultrassom de 15 min para homogeneização da amostra. À essa alíquota de 15 mL, foi pipetado 15 µL de Ga, proporcionando uma concentração de Ga de 1 mg/L. A solução passou novamente por um banho de ultrassom de 15 min. Por fim, 10 µL da solução foi pipetado no suporte de acrílico, específico para TXRF, e levado à estufa por 1h à 45 °C. Esse processo de pipetagem foi feito três vezes.

#### 4.4 TEMPO DE MEDIDA

O tempo de medida utilizado foi escolhido com base em algumas medidas preliminares levando em consideração o desvio, intensidade, o limite de detecção e o limite de quantificação. Os tempos de medida testados foram 150, 300, 500, 1000 e 2000 s. Para os tempos de 150 e 300 s, o pico de Ti ficou abaixo do limite de detecção para todas as amostras testadas, enquanto para as medidas de 500 s o limite de detecção foi superado apenas em 2 duas ocasiões (lavagens 1 e 9 da amostra 1B).

O aumento do tempo de medida trouxe melhora para o desvio de todas as medidas, com reduções em torno de 50%. Para a primeira lavagem da amostra 1B, por exemplo, o desvio diminuiu de 4% para 2% entre as medidas de 500 e 2000 s. Em geral, a intensidade manteve-se constante para os diferentes tempos, para a lavagem citada acima, a intensidade teve uma leve melhora de 5%.

Melhoras também aconteceram com a razão pico-fundo das amostras, algumas conseguindo ultrapassar o limite de detecção apenas quando medidas por 2000 s, o que não acontecia com tempos menores, outras diminuindo o fundo em mais da metade.

O tempo de 2000 s, adotado em todas as medidas realizadas, é muito maior que o considerado usual para medidas de TXRF, por isso, e para preservar o equipamento de um desgaste ainda maior, tempos maiores que 2000 s não foram testados.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DAS ÁREAS DOS PICOS

O próprio software de aquisição de dados Spectra (2010), versão 7.2.5.0, é capaz de determinar a área sob o pico de cada elemento e calcular a concentração de dado elemento baseando-se na concentração do padrão interno de Ga. Porém, em alguns casos, mesmo havendo a identificação visual do pico de Ti, o software não foi capaz de quantificá-lo. Foi utilizado então o software PyMca, versão 5.3.1, (SOLÉ, 2007) para a quantificação das áreas dos picos de Ti, incluindo os picos que não foram quantificados pelo Spectra.

#### 4.6 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Assim como para a quantificação da área dos picos, o software PyMca também foi utilizado para a determinação do limite de detecção. Utilizando o ajuste para o fundo de cada amostra e delimitando a região de interesse, foi calculado a área do fundo sob o pico analisado. O limite de detecção foi então calculado com a equação 12 (CURIE, 1968):

$$LD = 2,71 + 3,29\sqrt{BG} \quad (12)$$

onde BG é a área do fundo (ou *background*) obtido pelo PyMca. Para o cálculo do limite de quantificação, foi utilizado a equação 13 (CURIE, 1968):

$$LQ = 50 \left[ 1 + \left( 1 + \frac{BG}{25} \right)^{1/2} \right] \quad (13)$$

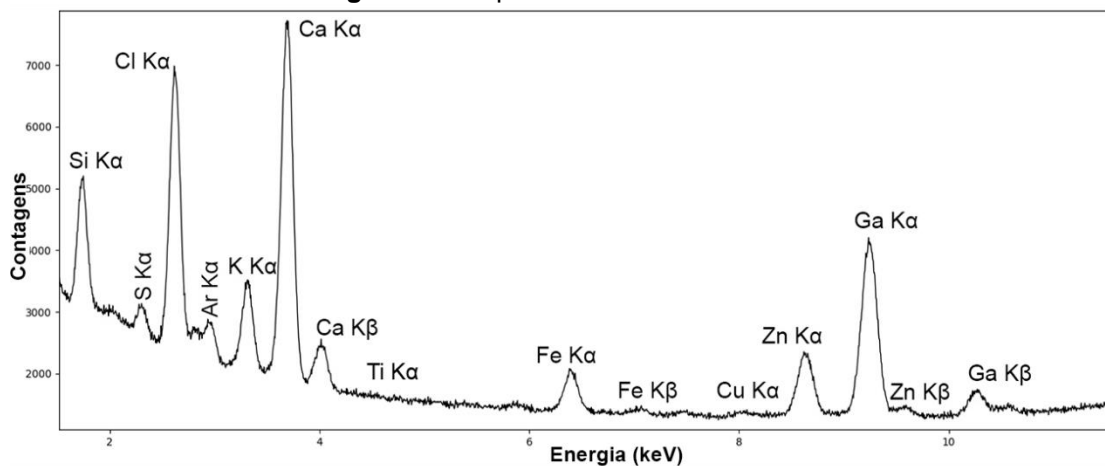
onde BG é a área do fundo obtido pelo PyMca.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando a tabela 1, a tabela 2 e a metodologia apresentada, foram medidos um total de 100 espectros de TXRF, cujos resultados são discutidos a seguir. A figura 16 apresenta o espectro da amostra branco, que é uma amostra de água grade 3 submetida ao mesmo protocolo de lavagem, porém, sem a presença de tecido.

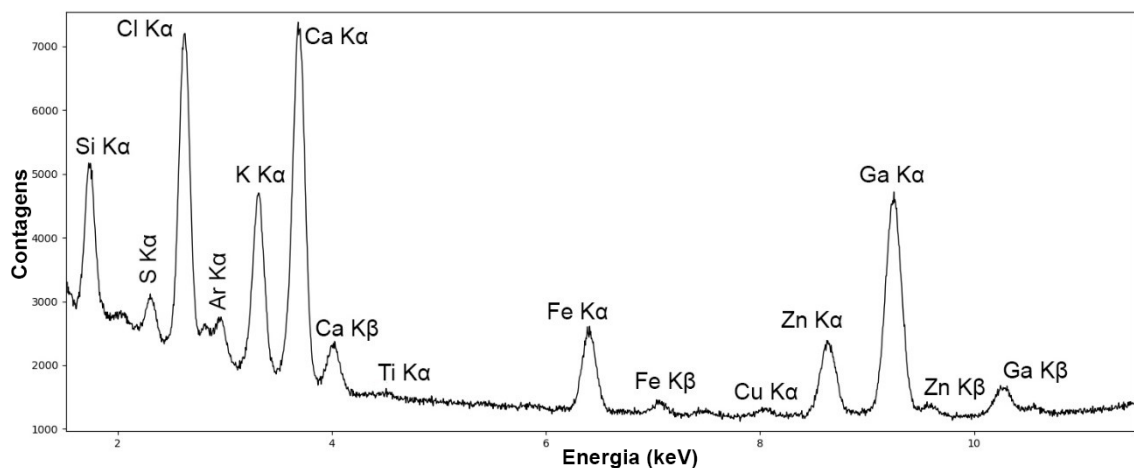
A figura 17 mostra o espectro da água da primeira lavagem da amostra 2B, onde pode-se observar o pico de Ti, pequeno quando comparado aos demais picos, não quantificável pelo Spectra, mas sim pelo PyMca. A figura 18 mostra um espectro da água da segunda lavagem da amostra 3B, onde o pico de Ti é visto claramente, sendo facilmente quantificado pelos *softwares* Spetra e PyMca.

**Figura 16** - Espectro da amostra branco.



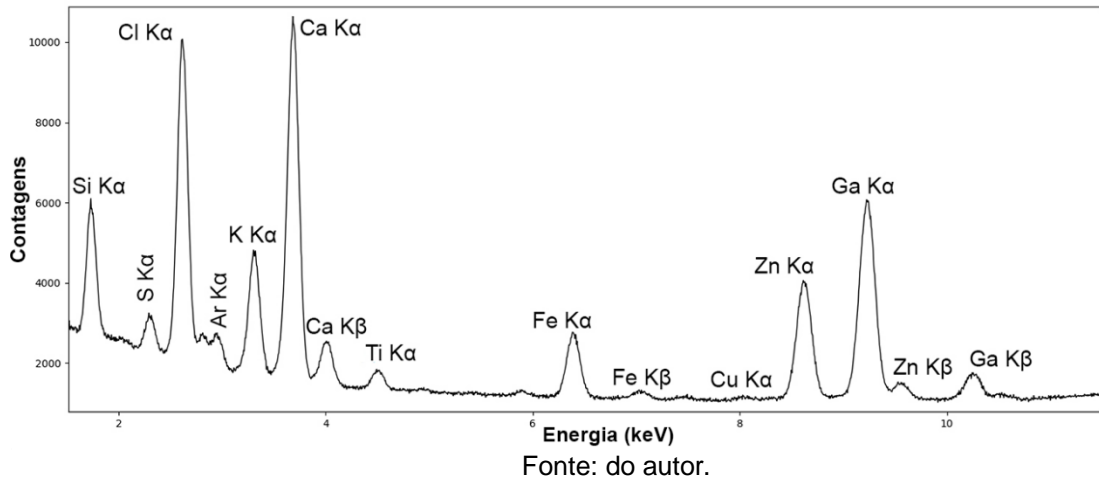
Fonte: do autor.

**Figura 17** - Espectro da água da primeira lavagem da amostra 2B.



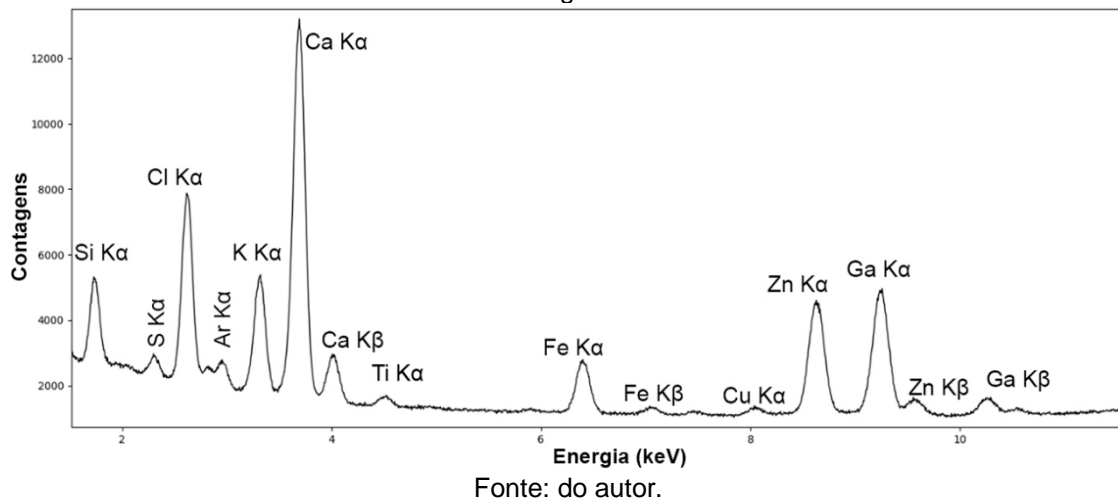
Fonte: do autor.

**Figura 18** - Espectro da água da segunda lavagem da amostra 3B.

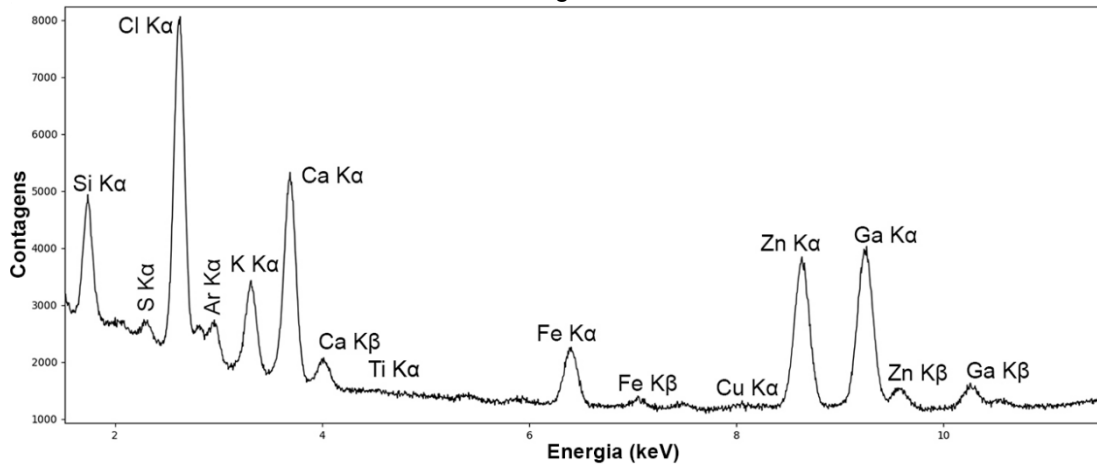


A figura 19 e 20 apresentam espectros das amostras de água 2A e 3A, a maior e menor liberação de Ti, respectivamente.

**Figura 19** - Espectro da amostra 2A após 10 lavagens. Maior liberação entre as amostras após 10 lavagens.



**Figura 20** - Espectro da amostra 3A após 10 lavagens. Menor liberação entre as amostras após 10 lavagens.



Fonte: do autor.

## 5.1 SENSIBILIDADE

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos pelo software Spectra, versão 7.2.5.0, e pelo software PyMca, versão 5.3.1, (SOLÉ, 2007) para todas as amostras medidas, com seus respectivos desvios. Das 100 amostras de água analisadas, o software Spectra não foi capaz de identificar e calcular a concentração de Ti em 48 delas, enquanto o software PyMca determinou o número de contagens para todas amostras.

**Tabela 3** - Área líquida do pico (em contagens) e concentração de Ti (em mg/L), obtidas pelos softwares PyMca e Spectra, respectivamente. Ambas com seus desvios correspondentes. Em negrito, as concentrações obtidas através da equação da figura 21.

PyMca		Spectra		PyMca		Spectra	
Área Líquida (cont.)	Desvio (cont.)	Conc. (mg/L)	Desvio (mg/L)	Área Líquida (cont.)	Desvio (cont.)	Conc. (mg/L)	Desvio (mg/L)
4.306	178	0,174	0,003	3.890	120	0,024	0,001
3.632	184	0,178	0,004	859	98	<b>0,008</b>	<b>0,001</b>
2.892	189	<b>0,145</b>	<b>0,009</b>	430	77	<b>0,044</b>	<b>0,008</b>
2.266	202	0,053	0,002	871	77	<b>0,009</b>	<b>0,001</b>
6.096	205	0,301	0,005	2.193	140	<b>0,007</b>	<b>0,001</b>
1.055	182	0,026	0,001	1.301	111	<b>0,036</b>	<b>0,003</b>
1.254	186	0,039	0,002	3.017	91	0,439	0,008
4.313	201	0,139	0,003	352	31	0,096	0,006
1.139	185	<b>0,046</b>	<b>0,007</b>	1.728	95	0,017	0,001
1.396	183	<b>0,062</b>	<b>0,008</b>	1.637	143	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>

Tabela 3 – Continuação.

PyMca		Spectra		PyMca		Spectra	
Área Líquida (cont.)	Desvio (cont.)	Conc. (mg/L)	Desvio (mg/L)	Área Líquida (cont.)	Desvio (cont.)	Conc. (mg/L)	Desvio (mg/L)
3.057	183	0,101	0,002	1.658	154	<b>0,005</b>	<b>0,001</b>
8.573	217	0,337	0,004	5.997	165	0,014	0,001
1.081	184	0,028	0,002	6.475	178	0,018	0,001
4.094	188	0,151	0,003	1.660	151	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>
2.480	198	0,057	0,002	3.358	168	<b>0,008</b>	<b>0,001</b>
1.819	183	0,040	0,001	780	138	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>
5.073	200	0,188	0,003	2.923	160	0,015	0,001
241	192	<b>0,000</b>	<b>0,009</b>	2.904	170	<b>0,013</b>	<b>0,001</b>
2.315	191	<b>0,093</b>	<b>0,008</b>	1.830	149	<b>0,007</b>	<b>0,001</b>
1.299	174	<b>0,046</b>	<b>0,006</b>	962	137	<b>0,003</b>	<b>0,001</b>
3.034	185	0,080	0,002	2.005	160	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>
13.669	231	0,410	0,004	3.670	156	0,008	0,001
1.135	196	0,022	0,002	1.994	147	<b>0,005</b>	<b>0,001</b>
2.517	179	0,103	0,003	2.398	154	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>
5.807	248	0,206	0,003	3.033	153	<b>0,008</b>	<b>0,001</b>
1.146	174	<b>0,050</b>	<b>0,008</b>	10.800	172	0,027	0,001
2.390	174	0,094	0,002	5.602	174	0,014	0,001
2.778	179	0,125	0,003	2.602	156	<b>0,007</b>	<b>0,001</b>
3.258	191	0,077	0,002	3.556	160	0,008	0,001
2.804	194	0,120	0,003	2.900	157	0,006	0,001
2.413	180	<b>0,007</b>	<b>0,001</b>	18.534	197	0,056	0,001
1.976	164	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>	1.508	148	<b>0,004</b>	<b>0,001</b>
8.403	185	0,031	0,001	1.798	152	<b>0,007</b>	<b>0,001</b>
800	150	<b>0,011</b>	<b>0,002</b>	942	133	<b>0,004</b>	<b>0,001</b>
24.142	212	0,070	0,001	11.256	189	0,039	0,001
11.692	167	0,047	0,001	4.409	163	0,011	0,001
1.557	166	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>	471	154	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>
2.371	137	0,033	0,001	3.240	152	0,007	0,001
1.038	126	<b>0,005</b>	<b>0,001</b>	6.434	165	0,017	0,001
1.586	144	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>	1.218	148	<b>0,005</b>	<b>0,001</b>
398	55	<b>0,032</b>	<b>0,004</b>	5.611	169	0,018	0,001
87	16	<b>0,227</b>	<b>0,041</b>	1.359	162	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>
823	144	<b>0,019</b>	<b>0,003</b>	9.933	183	0,032	0,001
2.199	146	<b>0,007</b>	<b>0,001</b>	1.704	150	<b>0,005</b>	<b>0,001</b>
119	23	<b>0,106</b>	<b>0,019</b>	3.678	150	0,006	0,001
2.176	148	0,010	0,001	3.010	156	0,007	0,001
74	31	<b>0,178</b>	<b>0,073</b>	3.334	153	0,010	0,001
88	172	<b>0,002</b>	<b>0,003</b>	1.754	168	<b>0,008</b>	<b>0,001</b>
229	145	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	1.660	150	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>

Tabela 3 – Continuação.

PyMca		Spectra		PyMca		Spectra	
Área Líquida (cont.)	Desvio (cont.)	Conc. (mg/L)	Desvio (mg/L)	Área Líquida (cont.)	Desvio (cont.)	Conc. (mg/L)	Desvio (mg/L)
146	144	0,001	0,001	1.093	179	0,004	0,001

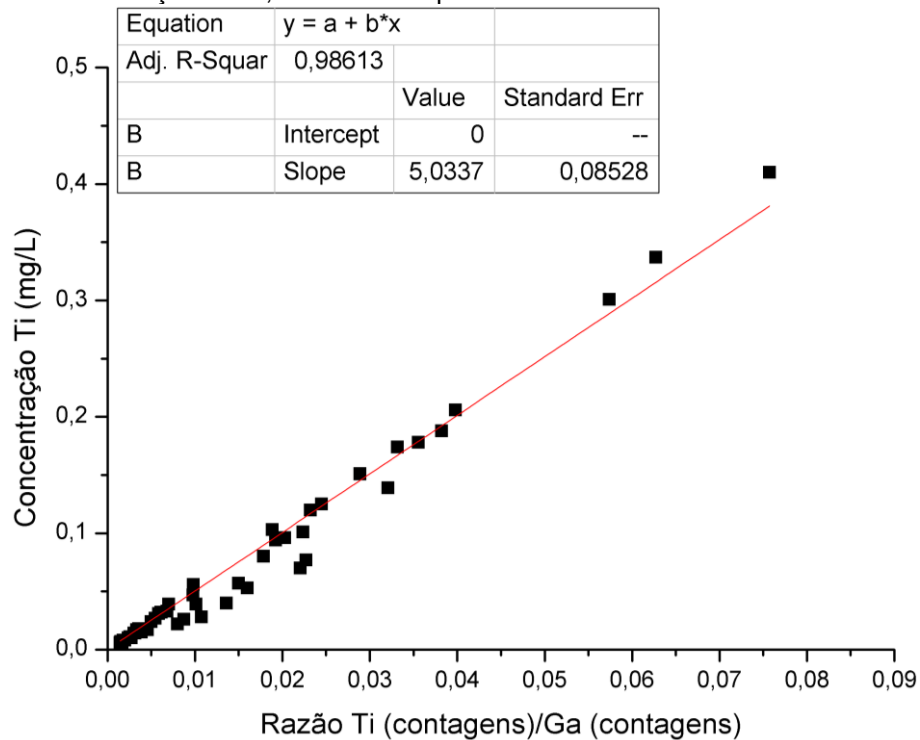
Fonte: do autor.

Utilizando a área do pico de Ti e do pico de Ga obtida com o software PyMca, a concentração de Ti obtida pelo software Spectra e a concentração do padrão interno de Ga (1 mg/L), e utilizando a equação:

$$\frac{I_{Ti}}{I_{Ga}} = S_R \cdot \frac{C_{Ti}}{C_{Ga}} \quad (14)$$

construiu-se uma reta de sensibilidade para o Ti, figura 21.

**Figura 21** - Ajuste relacionando a razão da intensidade Ti/Ga, obtida com PyMca, com a concentração de Ti, obtida com Spectra. O valor de b é o inverso de  $S_R$ .



Fonte: do autor.

Esta reta foi construída a partir das amostras quantificadas com ambos softwares, possibilitando a determinação da concentração das amostras não

quantificadas pelo *software* Spectra. A reta da figura 21 possui  $R^2=0,98613$  o que mostra que o ajuste está próximo dos pontos medidos, tanto com o *software* Spectra como com o *software* PyMca.

A tabela 3 mostra os valores de concentração de Ti para todas amostras, com destaque, em negrito, para os valores obtidos pela equação da figura 21. Em geral, essas concentrações são mais baixas e possuem desvios ligeiramente maiores que as outras amostras.

## 5.2 VALIDAÇÃO

Seis amostras padrões de água grade 3 (ISO3696) com diferentes concentrações de  $TiO_2$ NPs comerciais da Sigma Aldrich GmbH foram produzidas e medidas com o equipamento de TXRF para a validação da metodologia. As concentrações de nanopartículas de Ti utilizadas foram 0, 0,002, 0,004, 0,007, 0,008 e 0,010 mg/L, juntamente com a concentração de 1 mg/L do padrão interno de Ga. Após a medida por TXRF, a razão da intensidade Ti/Ga foi determinada com o *software* PyMca e esse valor foi utilizado para testar a reta da figura 21. A tabela 4 apresenta os valores nominais dos padrões e os valores obtidos a partir da reta da figura 21.

**Tabela 4** - Concentrações de Ti nominais e medidas dos padrões utilizados com seus respectivos desvios.

Concentração nominal (mg/L)	Desvio (mg/L)	Concentração medida (mg/L)	Desvio (mg/L)	Recuperação (%)
0,000	0,001	0,000	0,007	-
0,002	0,001	0,003	0,004	150%
0,004	0,001	0,001	0,006	25%
0,007	0,001	0,015	0,002	214%
0,008	0,001	0,008	0,003	100%
0,010	0,001	0,013	0,003	130%

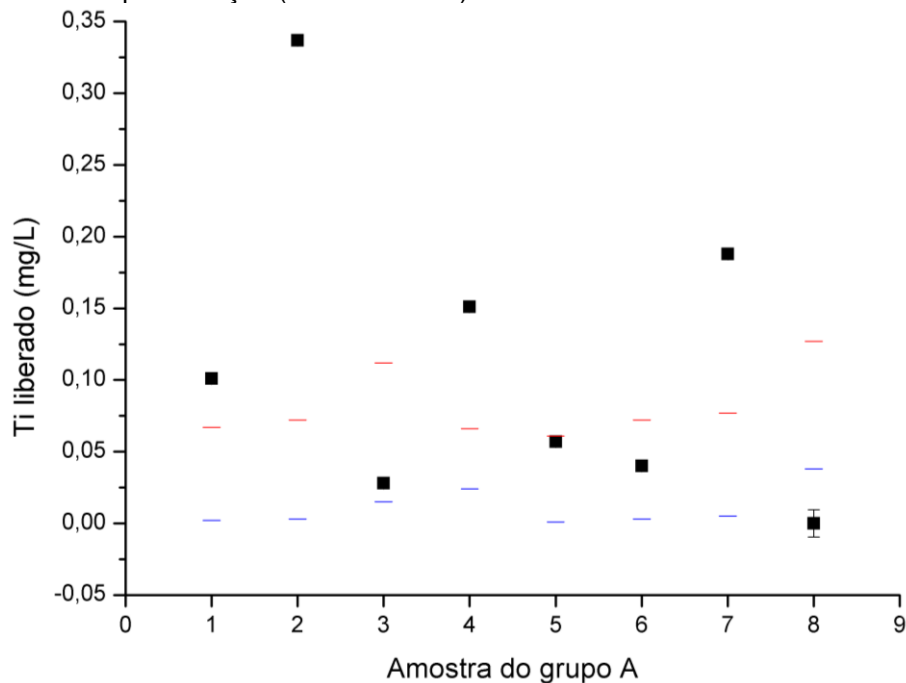
Fonte: do autor.

Observa-se que os valores obtidos estão próximos dos valores nominais para 4 padrões (0,000, 0,002, 0,008 e 0,010 mg/L) e mais distantes para 2 padrões (0,004 e 0,007 mg/L). Os valores obtidos têm diferenças de 2% a 113% do valor nominal. Essa diferença se deve às concentrações empregadas que são muito baixas, difíceis de alcançar durante a preparação e estão no limite de detecção da metodologia. Apesar disso, os resultados obtidos são positivos e corroboram com a qualidade da reta de sensibilidade e, conseqüentemente, desse trabalho.

### 5.3 LIBERAÇÃO DE TI NO GRUPO A

As amostras do grupo A foram lavadas segundo o protocolo da seção 3.3.1, preparadas segundo a seção 3.3.2 e medidas no equipamento de TXRF S2PICOFOX. As concentrações e seus respectivos desvios estão apresentados na figura 22 e na tabela 5 com o limite de detecção e o limite de quantificação.

**Figura 22** - Amostras do grupo A com seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha). A oitava amostra é a amostra branco.



Fonte: do autor.

**Tabela 5** - Concentrações e seus respectivos desvios para as amostras do grupo A. Os limites de detecção e quantificação para cada amostra também são apresentados.

Amostra	Concentração (mg/L)	Desvio (mg/L)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1A	0,101	0,002	0,002	0,067
2A	0,337	0,004	0,003	0,072
3A	0,028	0,002	0,015	0,112
4A	0,151	0,003	0,002	0,066
5A	0,057	0,002	0,001	0,061
6A	0,040	0,001	0,003	0,072
7A	0,188	0,003	0,005	0,077
Branco	0,000	0,009	0,038	0,127

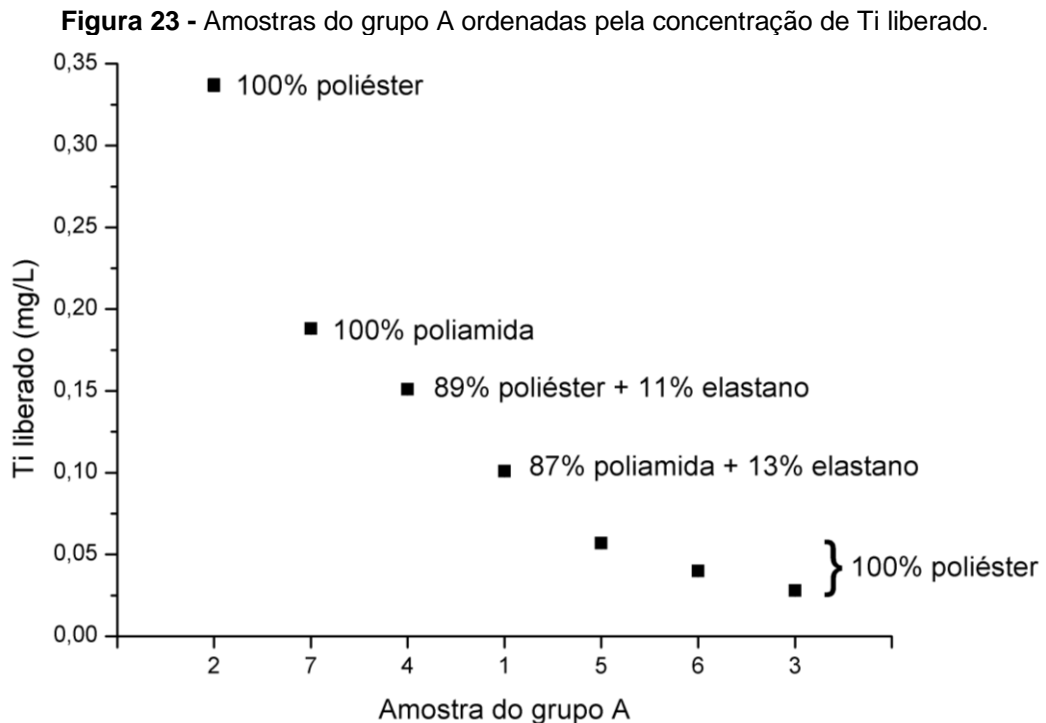
Fonte: do autor.

Observa-se, a partir da figura 22 e da tabela 5, a liberação de Ti de todas as amostras. Em todos os casos as concentrações obtidas superam o limite de detecção que é da ordem do desvio da medida de cada amostra, exceto para a amostra 3A. Apenas as amostras 3A, 5A e 6A não alcançaram o limite de quantificação. A detecção e a quantificação de Ti em água de lavagem é uma tarefa bastante complicada devido à pequena quantidade do elemento em questão. Em 2012, Windler *et al.* mostrou que das 6 amostras analisadas, apenas 1 superou o limite de quantificação, e outras 2 ficaram pouco acima do limite de detecção do método utilizado.

Com limite de detecção médio de 0,004 mg/L, uma ordem de grandeza menor que o limite de detecção de 0,01 mg/L apresentado por Windler *et al.* (2012), e com desvio médio de 3%, muito menor que o desvio médio de 53% apresentado nos resultados de Mackevica *et al.* (2018), a metodologia de TXRF mostrou-se uma vantajosa alternativa às metodologias de ICP-OES e ICP-MS apresentadas por Windler *et al.* (2012) e Mackevica *et al.* (2018).

As amostras 3A, 5A e 6A pertencem à mesma marca Z, mostrando uma relação entre marca e quantidade de Ti liberada. A única amostra da marca Z que superou tanto o limite de detecção quanto o limite de quantificação foi a amostra 4A, que possui uma composição diferente das outras amostras da marca, como pode ser visto na figura 23. A amostra 4A é constituída de 89% poliéster e 11%

elastano, enquanto as amostras 3A, 5A e 6A são compostas de 100% poliéster, o que foi um fator relevante para a maior liberação de Ti.



Fonte: do autor.

Apesar de terem a mesma composição (100% poliéster), as amostras 2A, 3A, 5A e 6A liberaram quantidades bastante distintas de Ti. As amostras 3A, 5A e 6A foram as que menos liberaram Ti após 10 lavagens, enquanto a amostra 2A liberou mais que o dobro da soma das outras três amostras após 10 lavagens. Essa diferença pode ser devido a um fator além da composição, como a marca e/ou qualidade dos fios do tecido.

Enquanto a presença de elastano em amostras de poliéster da mesma marca (amostras 3A, 5A, 6A e 4A) gerou um acréscimo na concentração de Ti liberado após 10 lavagens, a presença de elastano em uma amostra de poliamida diminuiu a concentração de Ti liberado após 10 lavagens, quando comparada a outra amostra, de outra marca, com apenas poliamida.

As concentrações de Ti liberadas ficaram entre 0,028 e 0,337 mg/L. Essas concentrações estão de acordo com os resultados obtidos por Windler *et al.* em 2012, que obteve concentrações de Ti liberadas entre 0 e 0,7 mg/L, após 10 lavagens. Os valores obtidos nesse trabalho são da ordem de  $10^2$  -  $10^3$  maiores que

os valores obtidos por Mackevica *et al.* para uma lavagem de 24h, o que indica que há liberação maior com a troca de água, devido a uma possível saturação da água em questão. Esses resultados mostram o potencial da TXRF em quantificar Ti em água de lavagem, sendo que essa é uma tarefa árdua até mesmo para métodos mais robustos e bem estabelecidos, como demonstrado por Windler *et al.*, em 2012, e Mackevica *et al.*, em 2018.

De acordo com esses resultados, se uma pessoa usa a sua peça de roupa com UPF 50+ e a lava 10 vezes em 2 semanas, a quantidade de Ti liberada por essas peças estaria entre 35 e 225 mg ( $\pm 0,72\%$  e  $0,12\%$ , respectivamente).

Um adulto médio ingere pela comida uma quantidade de 80 mg de Ti por dia (WEIR *et al.*, 2012), então, em duas semanas, esse adulto ingere uma quantidade de 1.120 mg de Ti, a qual é quase completamente evacuada para o esgoto (WINDLER *et al.*, 2012). Apesar da liberação de Ti a partir de roupas esportivas com proteção solar contribuir com a presença de Ti na água de esgoto, e conseqüentemente no meio ambiente, essa contribuição é de 5 a 32 vezes menor que a contribuição pelos alimentos. Menos de 40% da população brasileira pratica algum tipo de atividade física (IBGE, 2015)<sup>1</sup>, e considerando apenas os esportistas que utilizam roupas com proteção ultravioleta, isso é muito menor que o número de comensais do país, tornando esses valores para a liberação de Ti ainda menos ameaçadores. Dessa forma, a maior preocupação, do ponto de vista ambiental, deve ser na fase de fim de vida da peça com proteção ultravioleta (*i.e.* descarte ou reciclagem) (MACKEVICA *et al.*, 2018), e não na fase de uso e lavagem.

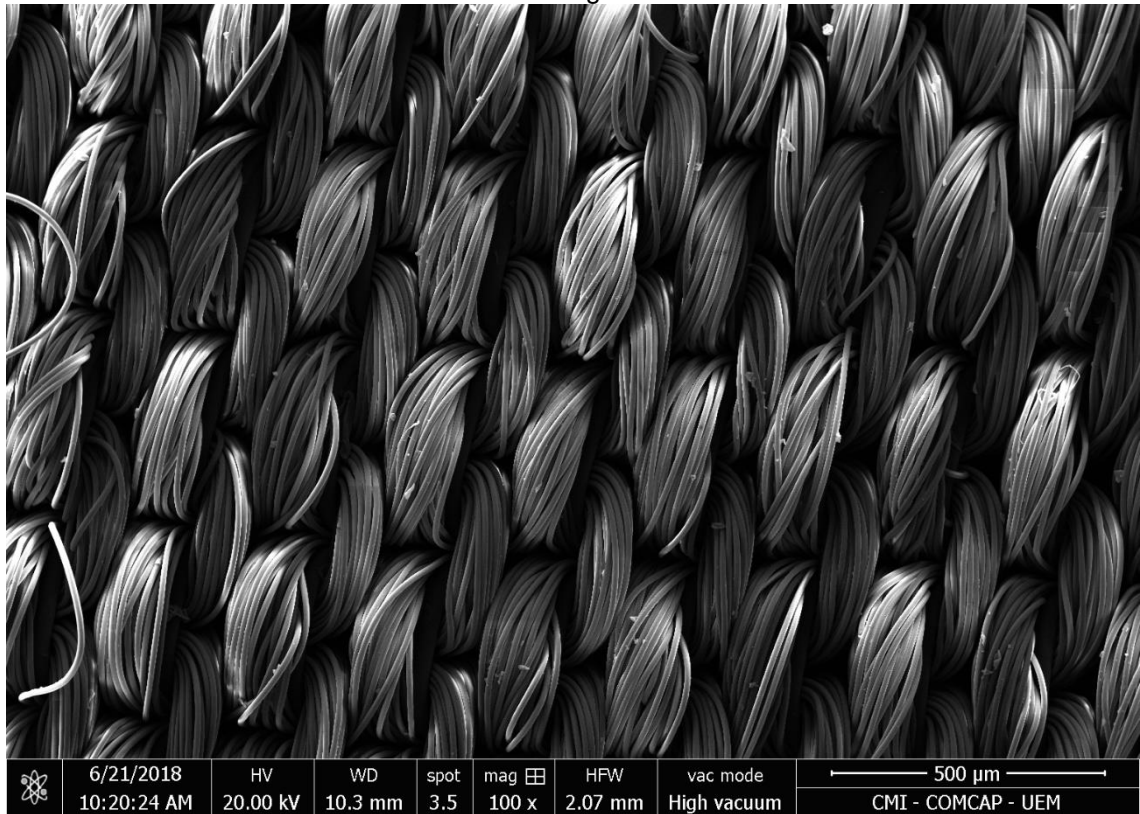
### 5.3.1 MEV-EDS na amostra 1

A amostra 1, composta por 87% de poliamida e 13% de elastano, é uma malha, caracterizada pelos fios tramados na mesma direção, como observa-se na figura 24 e 25.

---

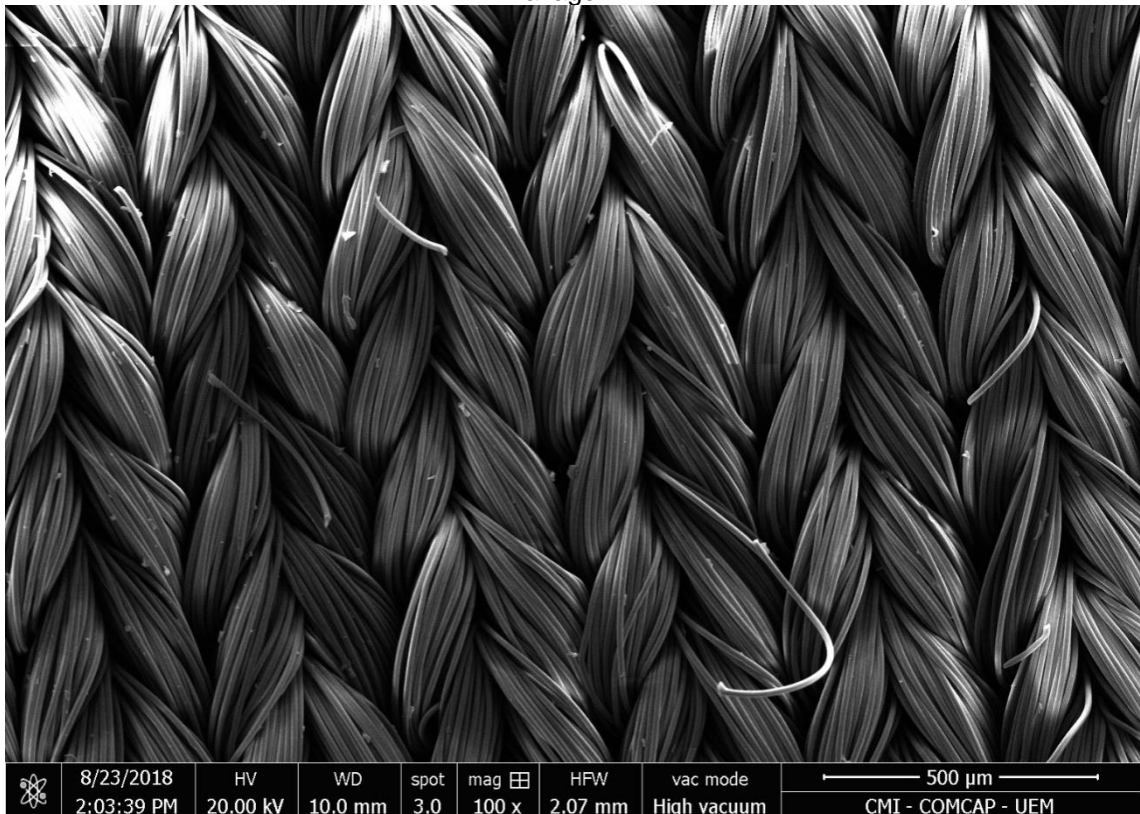
<sup>1</sup> Esse valor é de menos de 20% para a população estadunidense (WOODS, 2017).

**Figura 24** – Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 1 antes do processo de lavagem.



Fonte: do autor.

**Figura 25** - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 1 após o processo de lavagem.

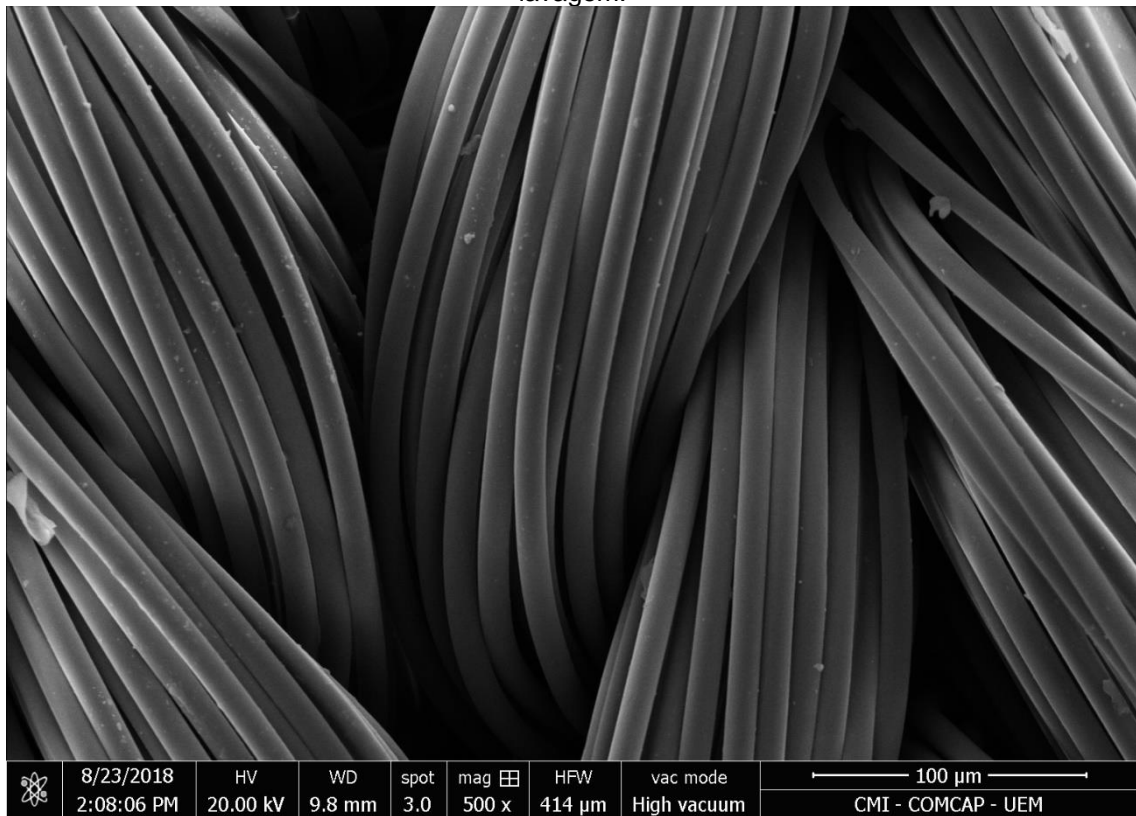


Fonte: do autor.

A partir das figuras 24 e 25, percebe-se que o entrançamento dos fios na figura 23 se dá de uma forma mais “relaxada”, mais frouxa. Enquanto, na figura 24, os fios apresentam-se mais tensionados, mais esticados, devido à tensão a qual foi submetida durante a lavagem. Essa elasticidade é característica da malha, proporcionada pelo entrelaçamento de laçada.

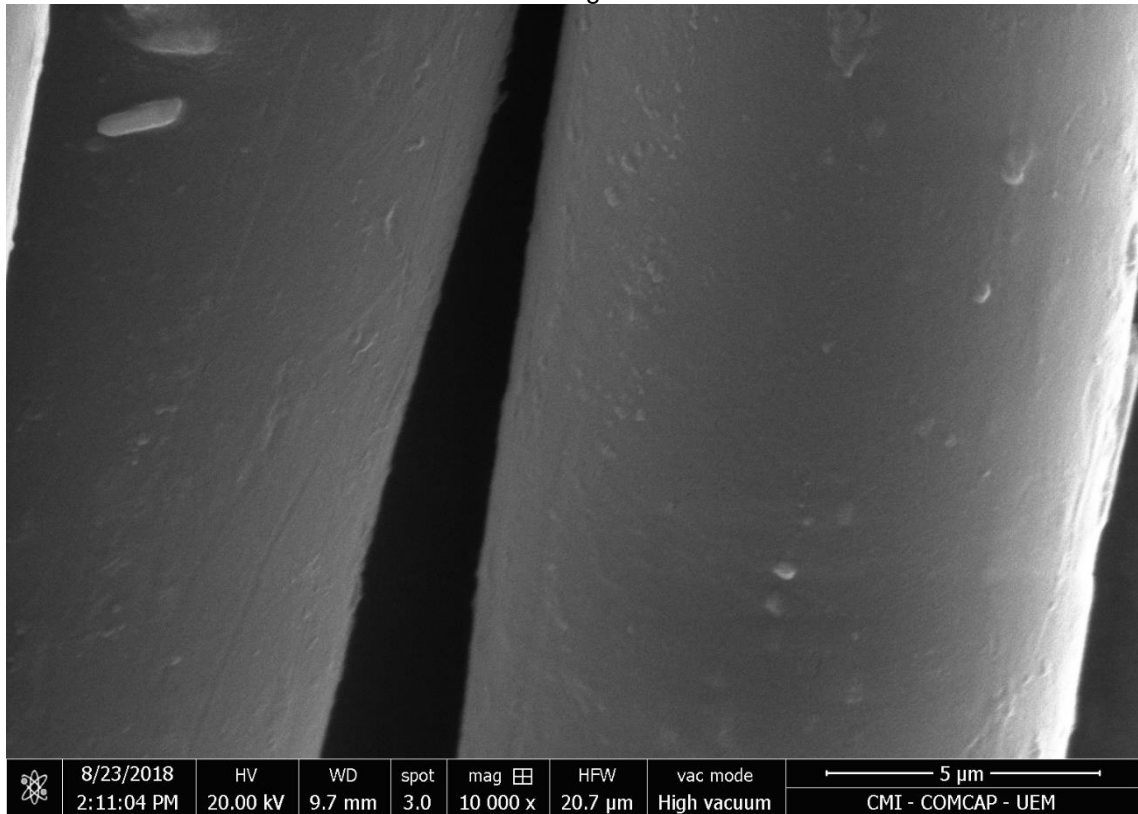
As figuras 26 e 27 mostram imagens com magnificações de 500x e 10.000x, onde nota-se que cada fio é formado por cerca de 20 fibras, cada fibra com largura em torno de 10  $\mu\text{m}$  e cada fio com largura entre 100  $\mu\text{m}$  e 120  $\mu\text{m}$ .

**Figura 26** - Imagem com magnificação de 500x obtida por MEV para a amostra 1 após o processo de lavagem.



Fonte: do autor.

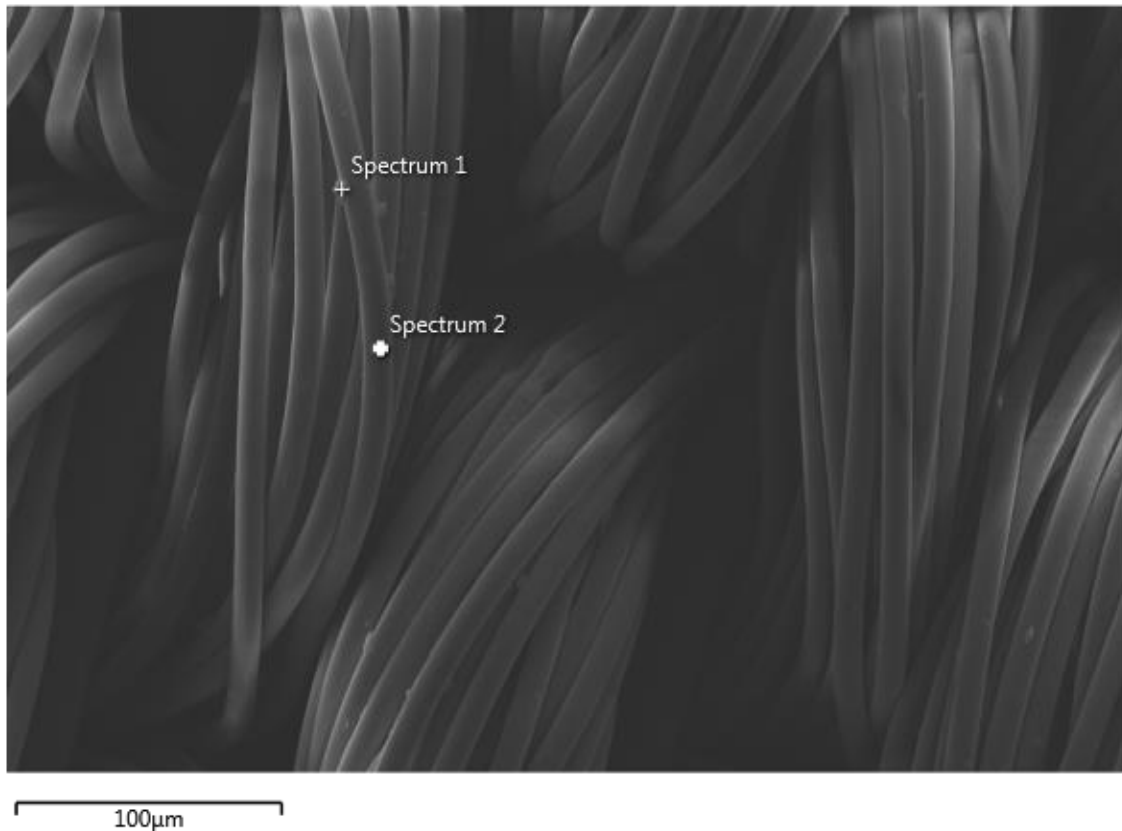
**Figura 27** - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 1 após o processo de lavagem.



Fonte: do autor.

Nas figuras 26 e 27, vemos pequenos pontos, como que agregados às fibras. Para entender melhor do que se trata, um espectro de EDS feito em um desses pontos e um espectro de EDS na fibra foram feitos, como mostrado na figura 28.

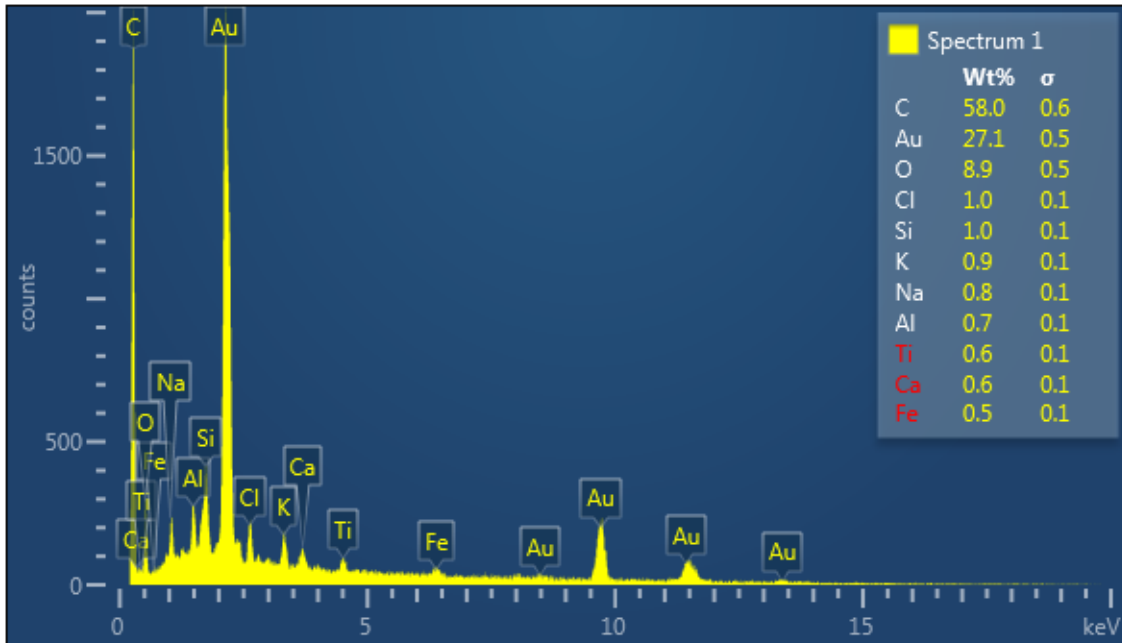
**Figura 28** - Imagem com magnificação de 500x obtida por MEV da amostra 1. O ponto “Spectrum 1” refere-se a um agregado, enquanto o ponto “Spectrum 2” à fibra. Ambos espectros são mostrados nas imagens subsequentes.



Fonte: do autor.

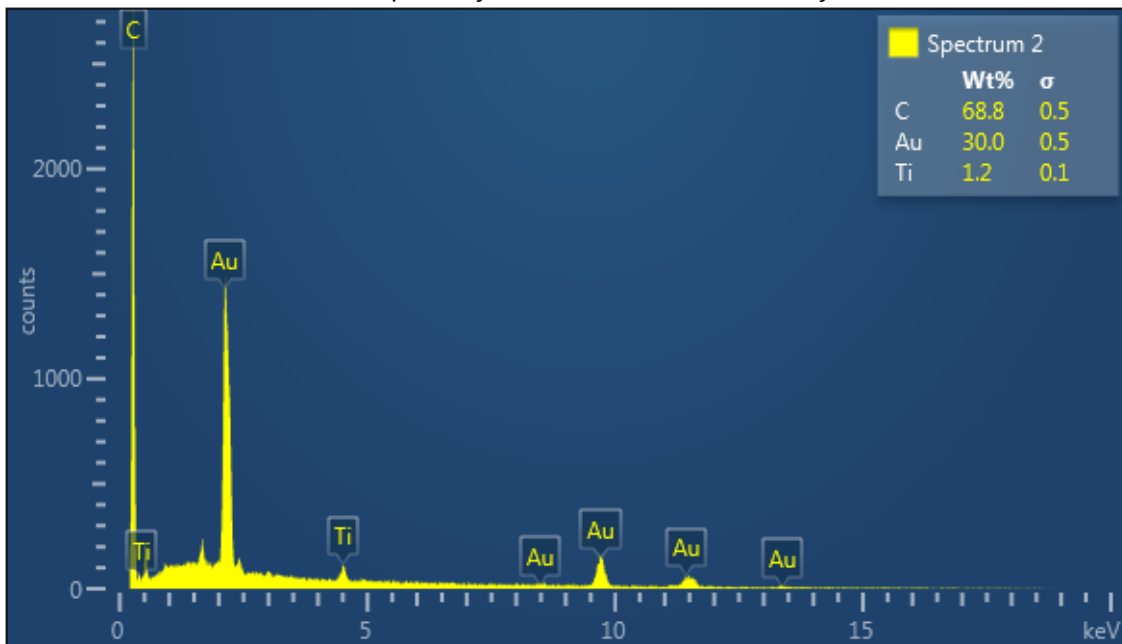
As figuras 29 e 30 mostram os espectros dos pontos indicados na figura 28. Observa-se, no espectro do ponto “Spectrum 1”, a presença de C, O, Cl, Si, K, Na, Al, Ti, Ca e Fe. Enquanto, no espectro do ponto “Spectrum 2”, tem-se apenas a presença de C e Ti. Com isso, a hipótese de que esses pontos fossem agregados de Ti à fibra é derrubada e entende-se que não passam de oligômeros. Esses oligômeros são pequenas partículas que se soltam durante o tingimento e após o resfriamento e esgotamento do banho se fixam na superfície do tecido e nas paredes do aparelho de tingimento.

**Figura 29** - Espectro do ponto “Spectrum 1” mostrado na figura 28. Nota-se a presença dos elementos C, O, Cl, Si, K, Na, Al, Ti, Ca e Fe. A presença de Au é devido a metalização realizada.



Fonte: do autor.

**Figura 30** - Espectro do ponto “Spectrum 2” mostrado na figura 28. Nota-se a presença dos elementos C e Ti. A presença de Au é devido a metalização realizada.

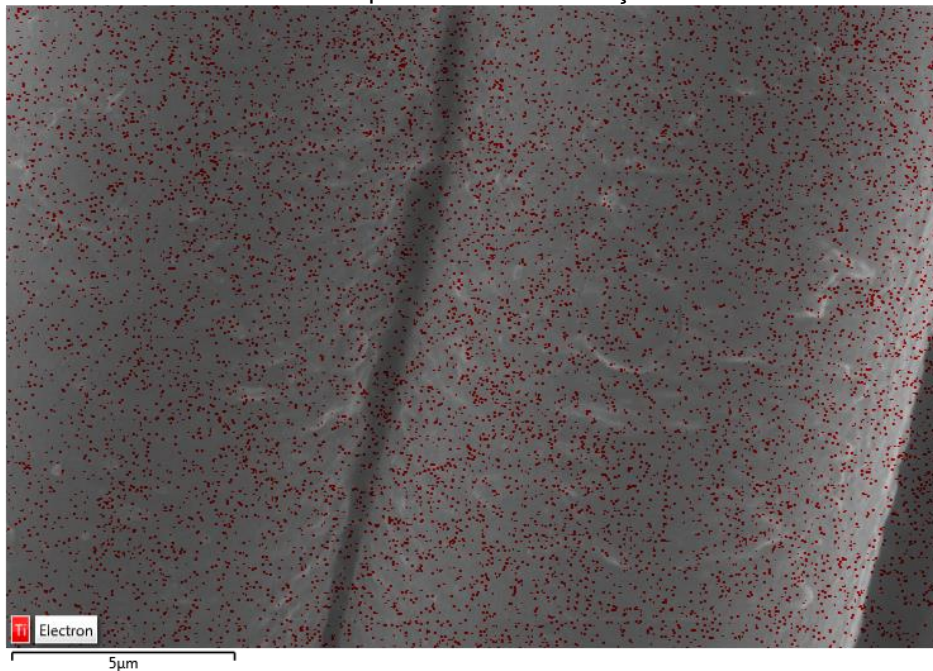


Fonte: do autor.

Utilizando-se o equipamento EDS acoplado ao MEV obteve-se espectros de vários pontos, varrendo uma certa região da amostra, possibilitando a construção de um mapa para a distribuição elementar, no caso o Ti. As figuras 31 e 32 mostram imagens da amostra 1 com magnificação de 10.000x, sobrepostas pelo mapa da distribuição de Ti. Vê-se que a distribuição é homogênea por toda a fibra, o

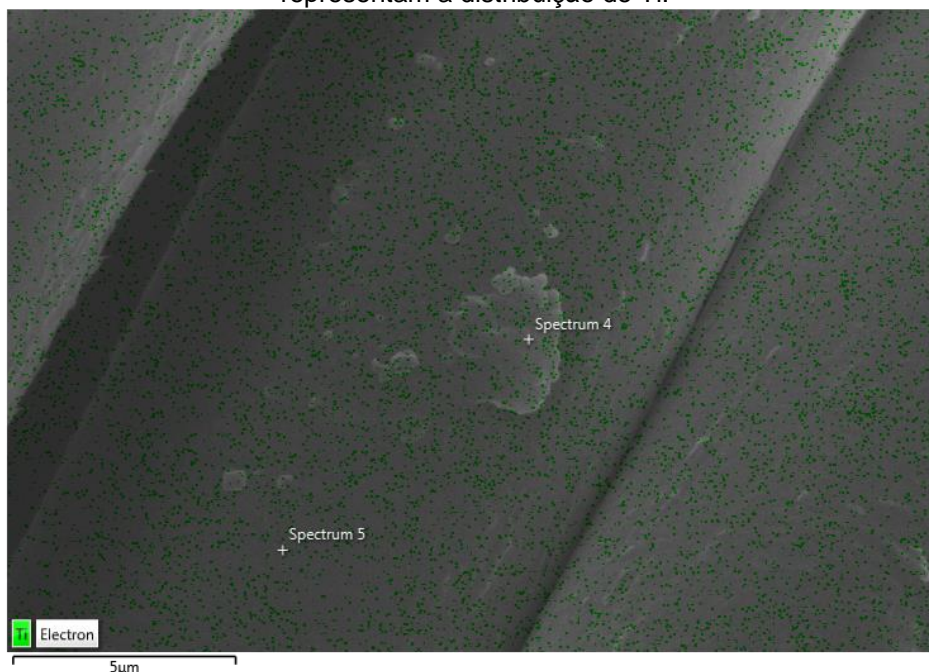
que leva a crer que o Ti está na composição da fibra e não é adicionado posteriormente na superfície. O mapa da figura 31 tem um tamanho de 738 px x 508 px (20,84  $\mu\text{m}$  x 14,35  $\mu\text{m}$ ) com pixels de 28,25 nm x 28,25 nm. As representações do Ti no mapa têm os formatos, em pixels, de 1x1, 2x1, 2x2, 3x1, 3x2 e raras aglomerações. Isso aponta para a presença de partículas com tamanhos de 30 a 100 nm em ao menos uma de suas dimensões, mostrando assim a utilização de nanopartículas de Ti para conceder FPU ao tecido da peça 1.

**Figura 31** - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV da amostra 1. Os pontos vermelhos representam a distribuição de Ti.



Fonte: do autor.

**Figura 32** - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV da amostra 1. Os pontos verdes representam a distribuição de Ti.



Fonte: do autor.

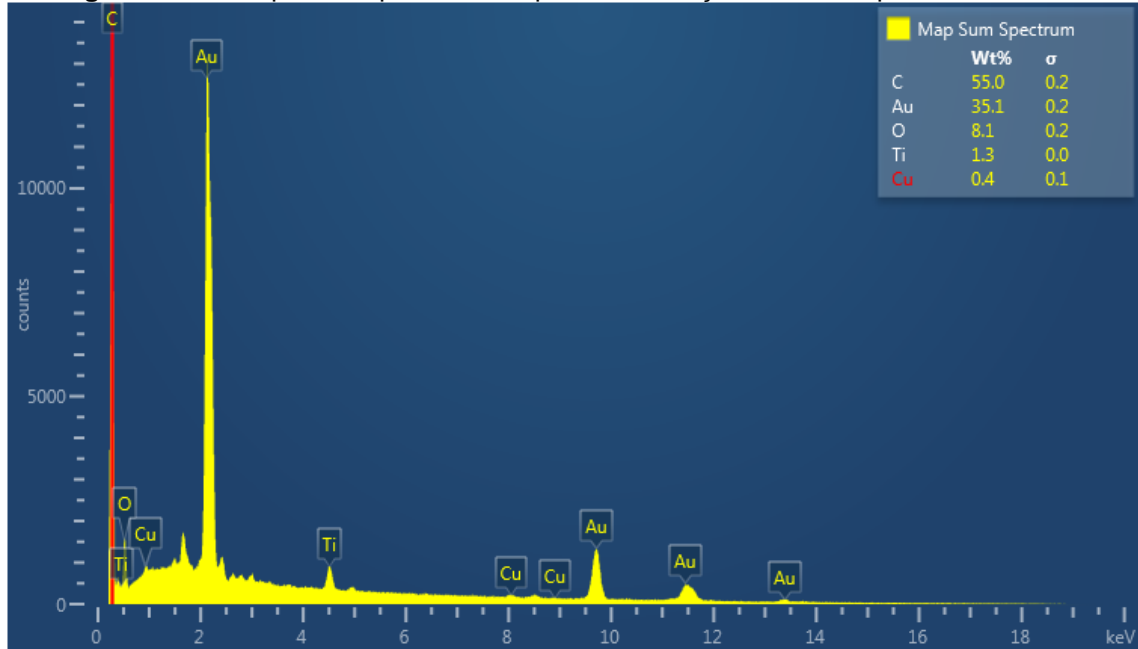
A figura 33 mostra o espectro soma de todos os pontos utilizados para construir o mapa de distribuição de Ti. A partir da quantidade percentual de massa obtida pela calibração interna do EDS acoplado ao microscópio e corrigindo-se a quantidade de Au e Cu, que não estão presentes na amostra, tem-se os seguintes valores de porcentagem de massa para a amostra 1:  $85,4 \pm 0,3\%$  para o C,  $12,6 \pm 0,3\%$  para o O e  $2,0 \pm 0,2\%$  para o Ti.

Levando-se em consideração que a concentração liberada pela amostra 1 após as 10 lavagens foi de 0,101 mg/L (tabela 4), calcula-se que a quantidade de Ti liberada nos 3,5 L de água foi então 0,353 mg. Sabendo-se que a amostra utilizada tem massa de 0,674 g, e que 2% dessa massa é referente a quantidade de Ti na amostra, tem-se que 0,013 g, ou 13 mg, é a massa de Ti presente na amostra utilizada. Logo, apenas 2,7% do Ti presente na amostra foi liberado durante as 10 lavagens, ou seja, 0,353 mg de 13 mg. Essa porcentagem está de acordo com os valores obtidos por Windler *et al.*, que ficaram entre 0,01% e 3,40%.

Extrapolando estes valores para a peça toda temos: 3,330 g de Ti em uma peça de massa 166,519 g, e uma liberação de 0,090 g (90 mg) de Ti após 10 lavagens. Essa quantidade de Ti liberada é considerada, por Mackevica *et al.*

(2018) e Von Goetz *et al.* (2013), bastante baixa e teria, indiscutivelmente, pouca contribuição na quantidade de Ti presente no esgoto e no meio ambiente.

**Figura 33** - Exemplo de espectro do mapa de distribuição elementar para a amostra 1.

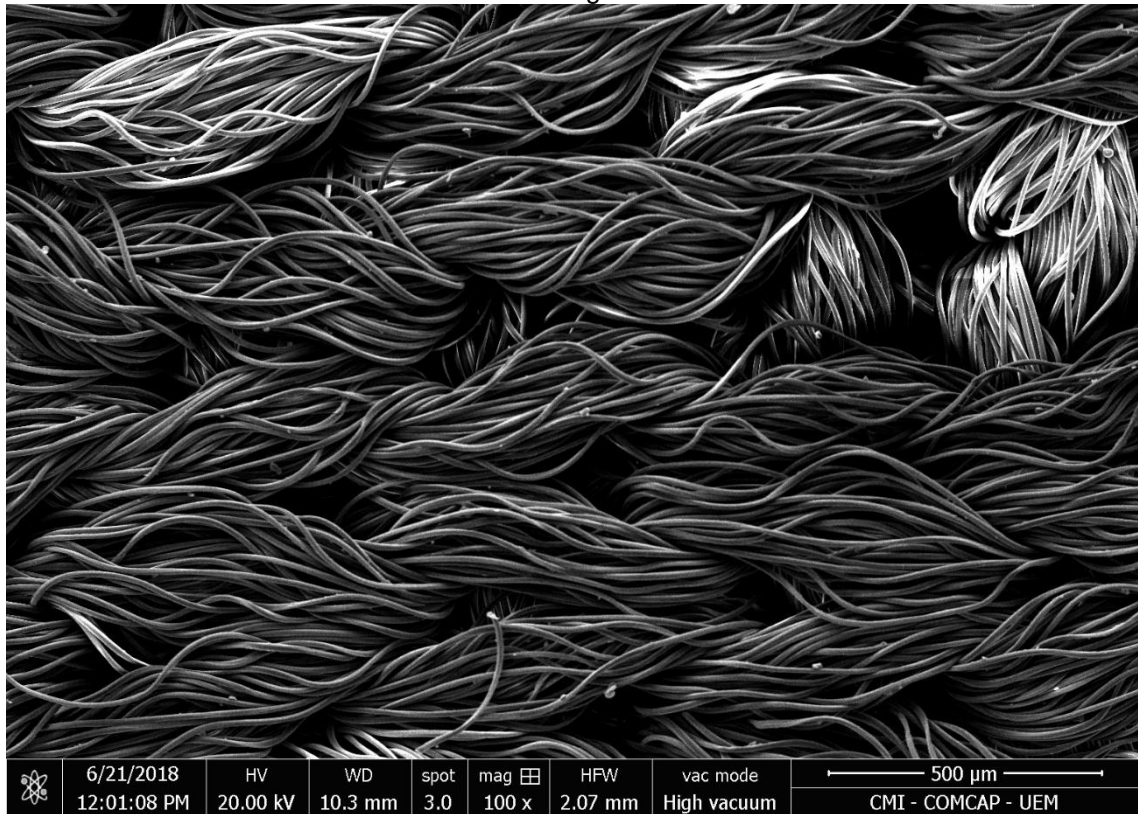


Fonte: do autor.

### 5.3.2 MEV-EDS na amostra 2

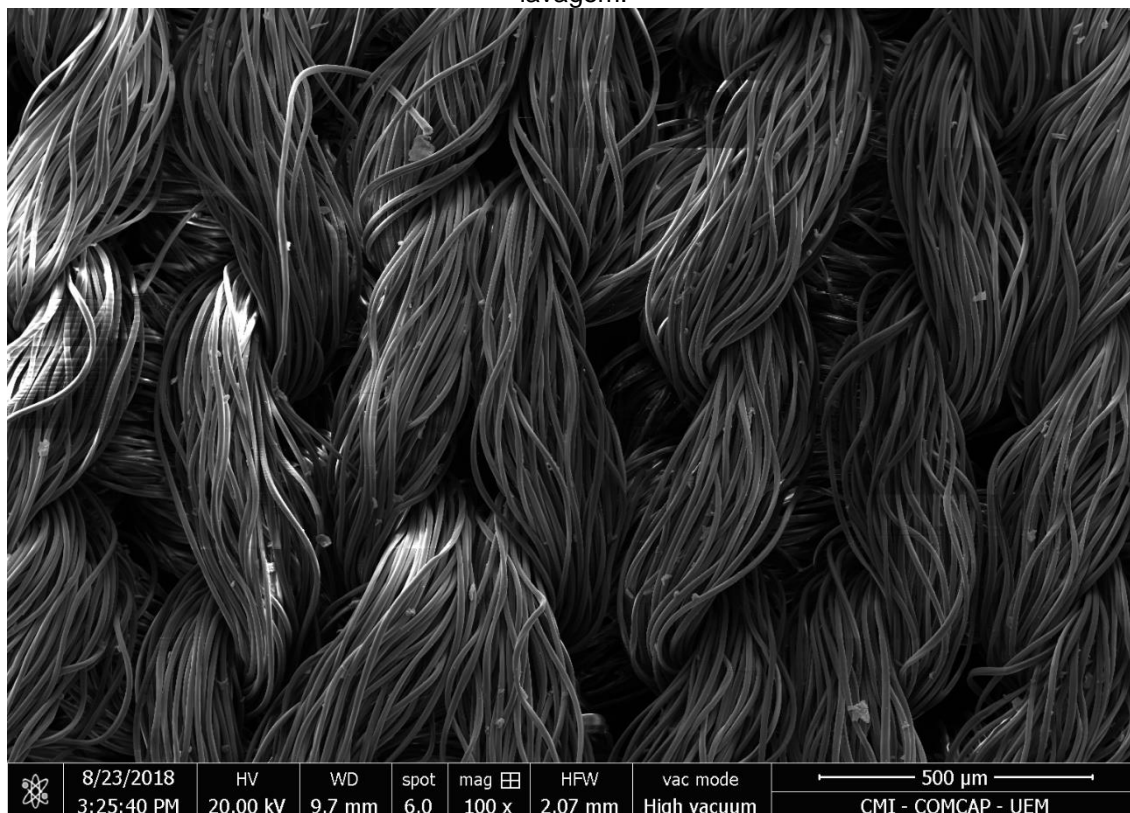
A amostra 2, composta por 100% de poliéster, é uma malha, caracterizada pelos fios tramados na mesma direção, como observa-se na figura 34 e 35.

**Figura 34** - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 2 antes do processo de lavagem.



Fonte: do autor.

**Figura 35** - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 2 após o processo de lavagem.



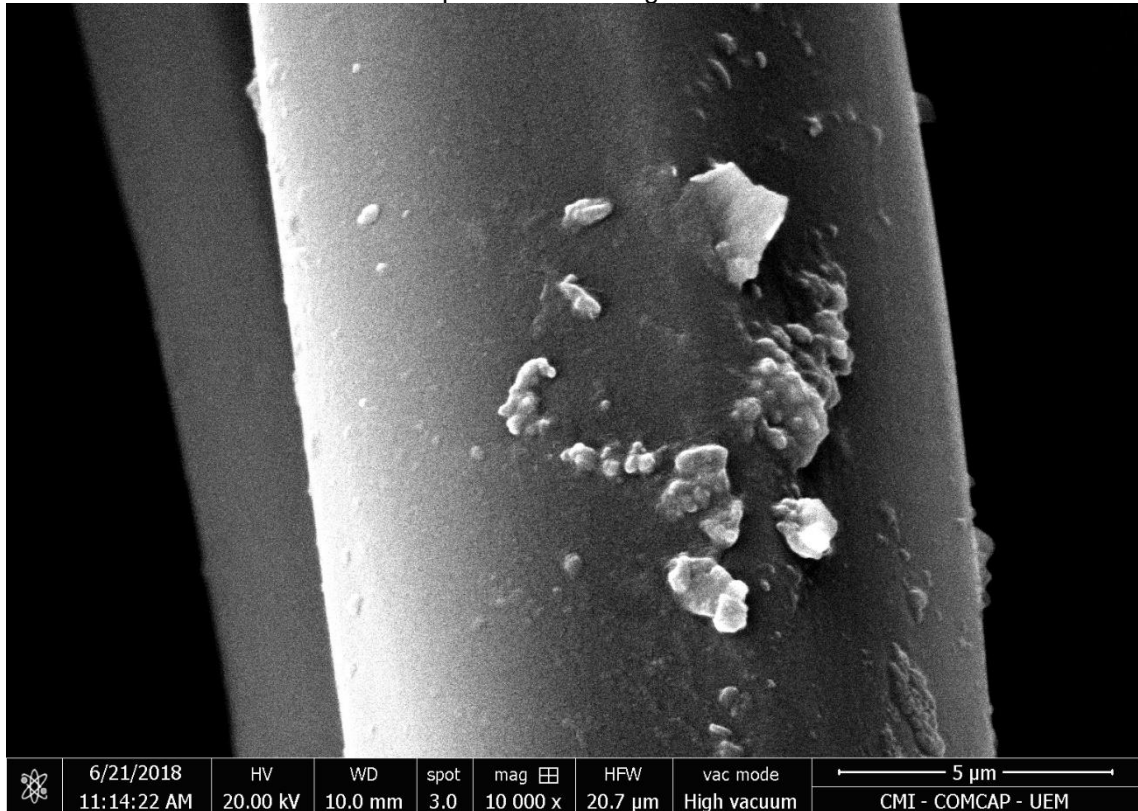
Fonte: do autor.

A partir das figuras 34 e 35, percebe-se que o entrançamento dos fios na figura 34 se dá de uma forma mais “relaxada”, mais frouxa. Enquanto, na figura 35, os fios apresentam-se mais tensionados, mais esticados, devido à tensão a qual foi submetida durante a lavagem. Essa elasticidade é característica da malha, proporcionada pelo entrelaçamento de laçada. Comparando-se a amostra 2 com a amostra 1, é perceptível que a amostra 1 tem uma mudança maior, entre o estado mais frouxo antes da lavagem e o estado mais tensionado após a lavagem. Percebia-se essa diferença já no manuseio das amostras.

As figuras 36 e 37 mostram imagens com magnificação de 10.000x, onde nota-se que cada fibra tem largura em torno de 12 µm. Nota-se também a presença de oligômeros agregados à fibra. Novamente, fez-se um mapa de distribuição de Ti da amostra, que está apresentada na figura 38. Vê-se que a distribuição é homogênea por toda a fibra, o que leva a crer que o Ti está na composição da fibra e não é adicionado posteriormente na superfície. O mapa da figura 38 tem um tamanho de 738 px x 508 px (20,84 µm x 14,35 µm) com pixels de 28,25 nm x 28,25 nm. As representações do Ti no mapa têm os formatos, em pixels,

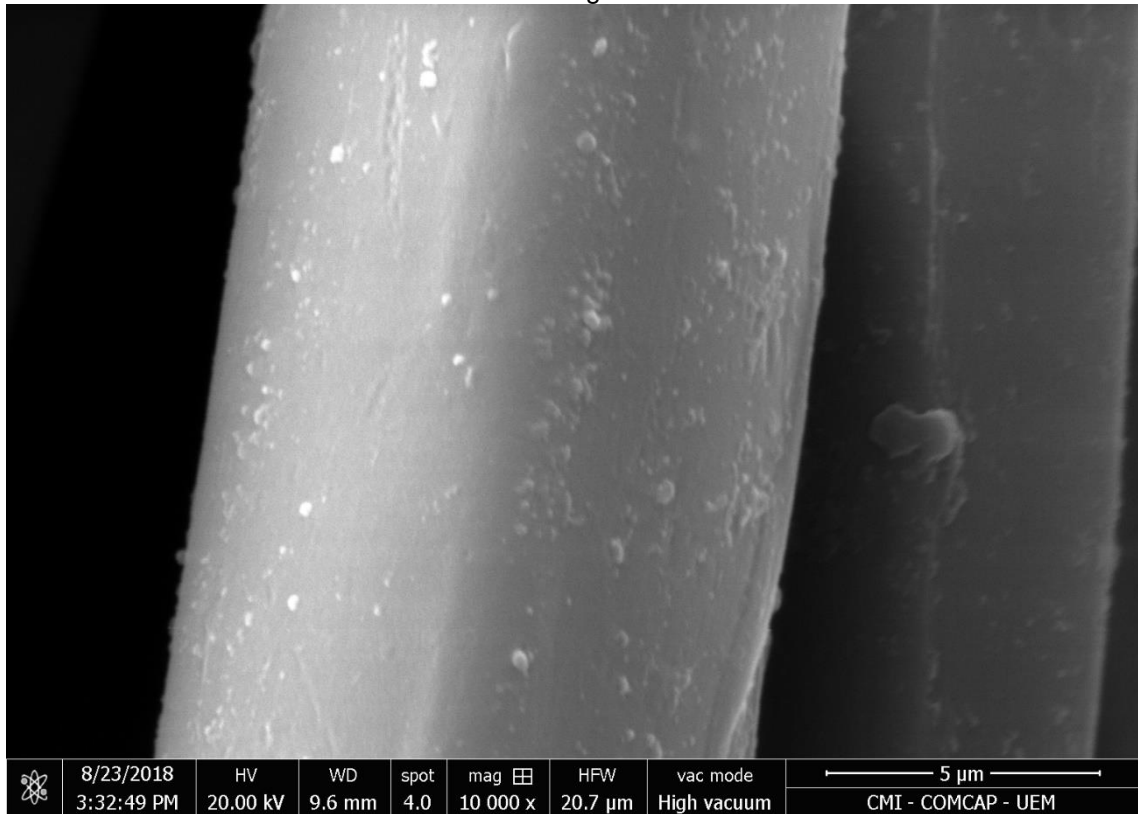
de 1x1, 2x1, 2x2, 3x1, 3x2 e raras aglomerações. Isso aponta para a presença de partículas com tamanhos de 30 a 100 nm em ao menos uma de suas dimensões, mostrando assim a utilização de nanopartículas de Ti para conceder FPU ao tecido da peça 2.

**Figura 36** - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 2 antes do processo de lavagem.



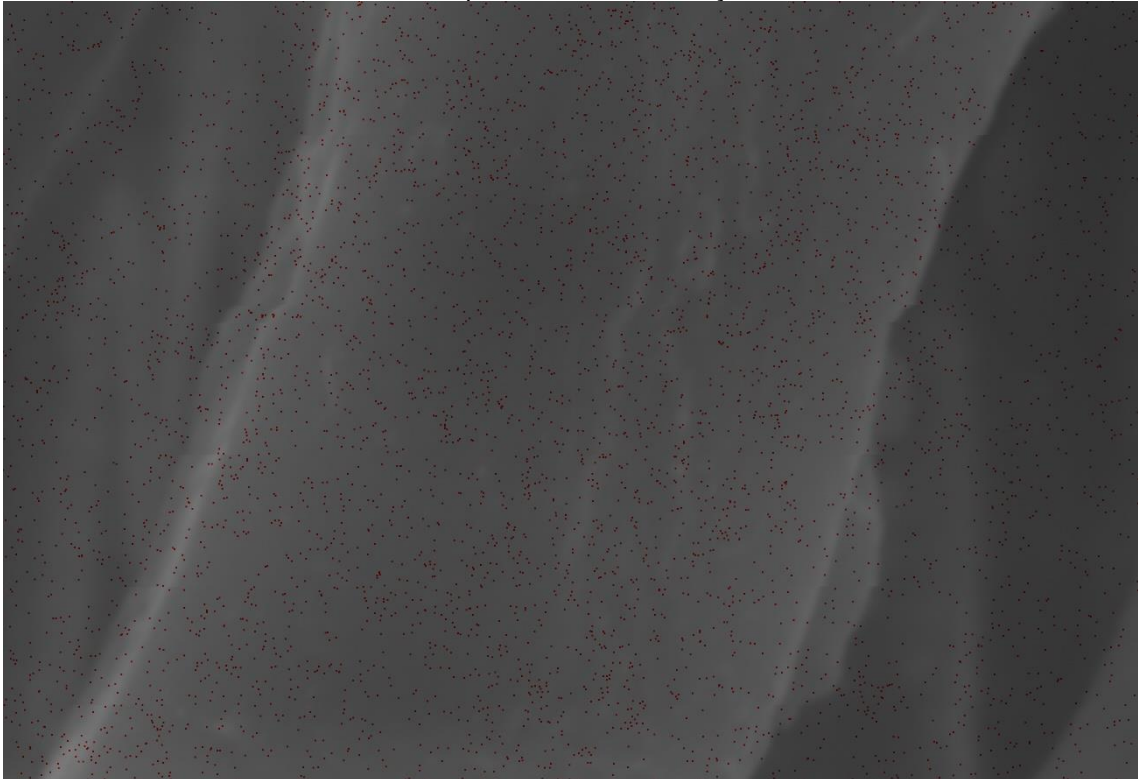
Fonte: do autor.

**Figura 37** - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 2 após o processo de lavagem.



Fonte: do autor.

**Figura 38** - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 2. Os pontos vermelhos representam a distribuição de Ti.



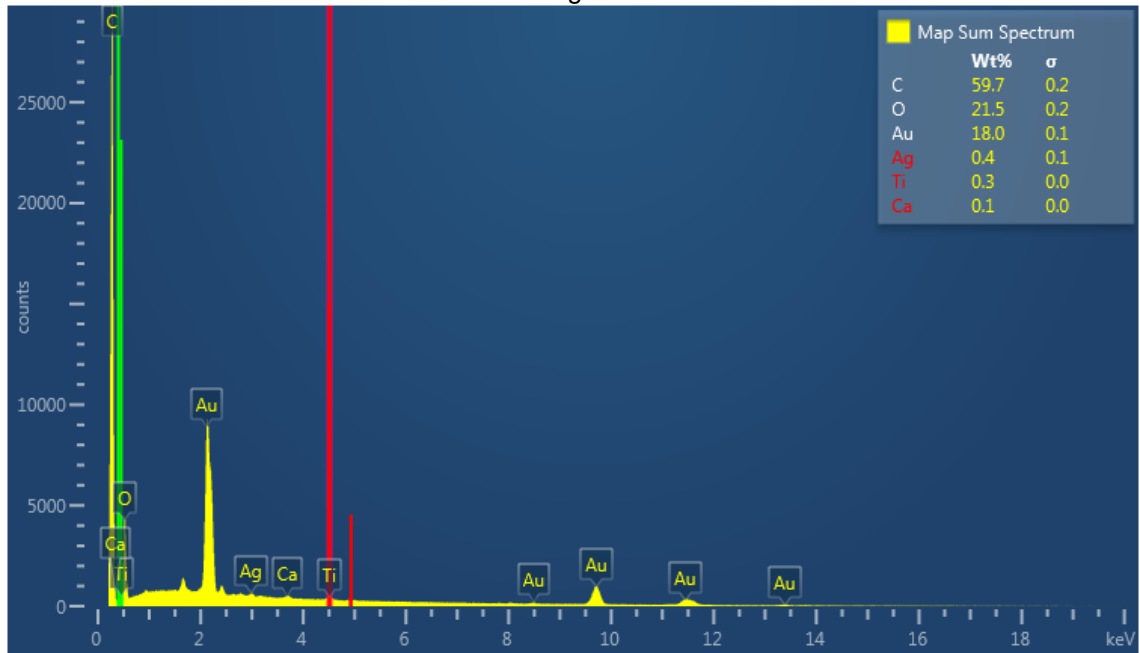
Fonte: do autor.

A figura 39 mostra o espectro soma de todos os pontos utilizados para construir o mapa de distribuição de Ti para a amostra 2. A partir da quantidade percentual de massa obtida pela calibração interna do EDS acoplado ao microscópio e corrigindo-se a quantidade de Au e Cu, que não estão presentes na amostra, tem-se os seguintes valores de porcentagem de massa para a amostra 2:  $72,80 \pm 0,24\%$  para o C,  $26,21 \pm 0,24\%$  para o O e  $0,36 \pm 0,12\%$  para o Ti.

Levando-se em consideração que a concentração liberada pela amostra 2 após as 10 lavagens foi de  $0,337 \text{ mg/L}$  (tabela 4), calcula-se que a quantidade de Ti liberada nos  $3,5 \text{ L}$  de água foi então  $1,179 \text{ mg}$ . Sabendo-se que a amostra utilizada tem massa de  $0,663 \text{ g}$ , e que  $0,36\%$  dessa massa é referente a quantidade de Ti na amostra, tem-se que  $0,00238 \text{ g}$ , ou  $2,387 \text{ mg}$ , é a massa de Ti presente na amostra utilizada. Logo,  $49,54\%$  do Ti presente na amostra foi liberado durante as 10 lavagens, ou seja,  $1,179 \text{ mg}$  de  $2,387 \text{ mg}$ . Esta porcentagem está muito acima dos valores encontrados por Windler *et al.* em 2012, que ficaram entre  $0,01\%$  e  $3,40\%$ .

Extrapolando estes valores para a peça toda temos:  $0,371 \text{ g}$  de Ti em uma peça de massa  $103,107 \text{ g}$ , e uma liberação de  $0,183 \text{ g}$  ( $183 \text{ mg}$ ) de Ti após 10 lavagens. Essa quantidade de Ti liberada é considerada, por Mackevica *et al.* e Von Goetz *et al.*, bastante baixa e teria, indiscutivelmente, pouca contribuição na quantidade de Ti presente no esgoto e no meio ambiente.

**Figura 39** - Exemplo de espectro do mapa de distribuição elementar para a amostra 2 antes da lavagem.

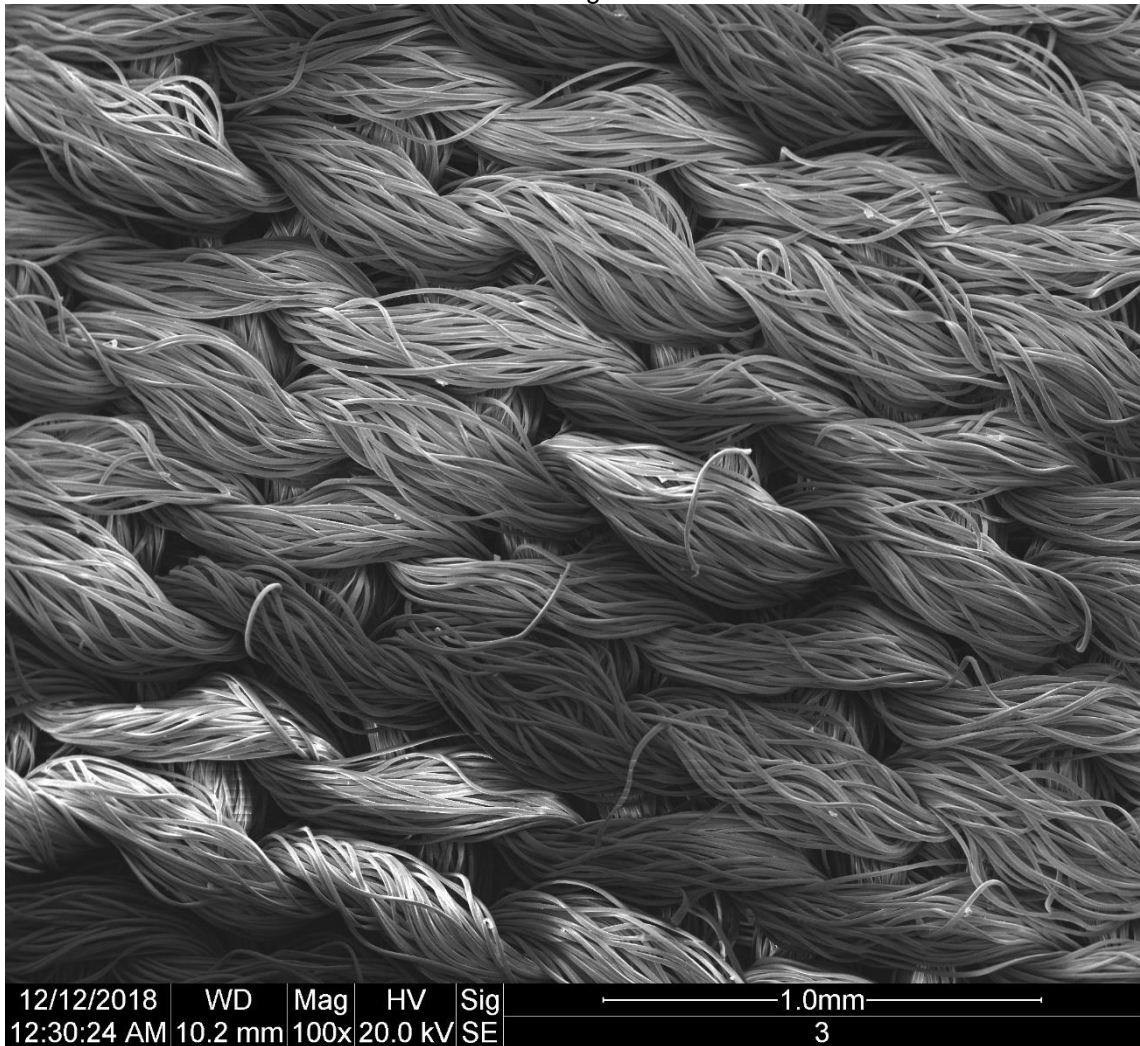


Fonte: do autor.

### 5.3.3 MEV-EDS na amostra 3

A amostra 3, composta por 100% de poliéster, é uma malha, caracterizada pelos fios tramados na mesma direção, como observa-se na figura 40.

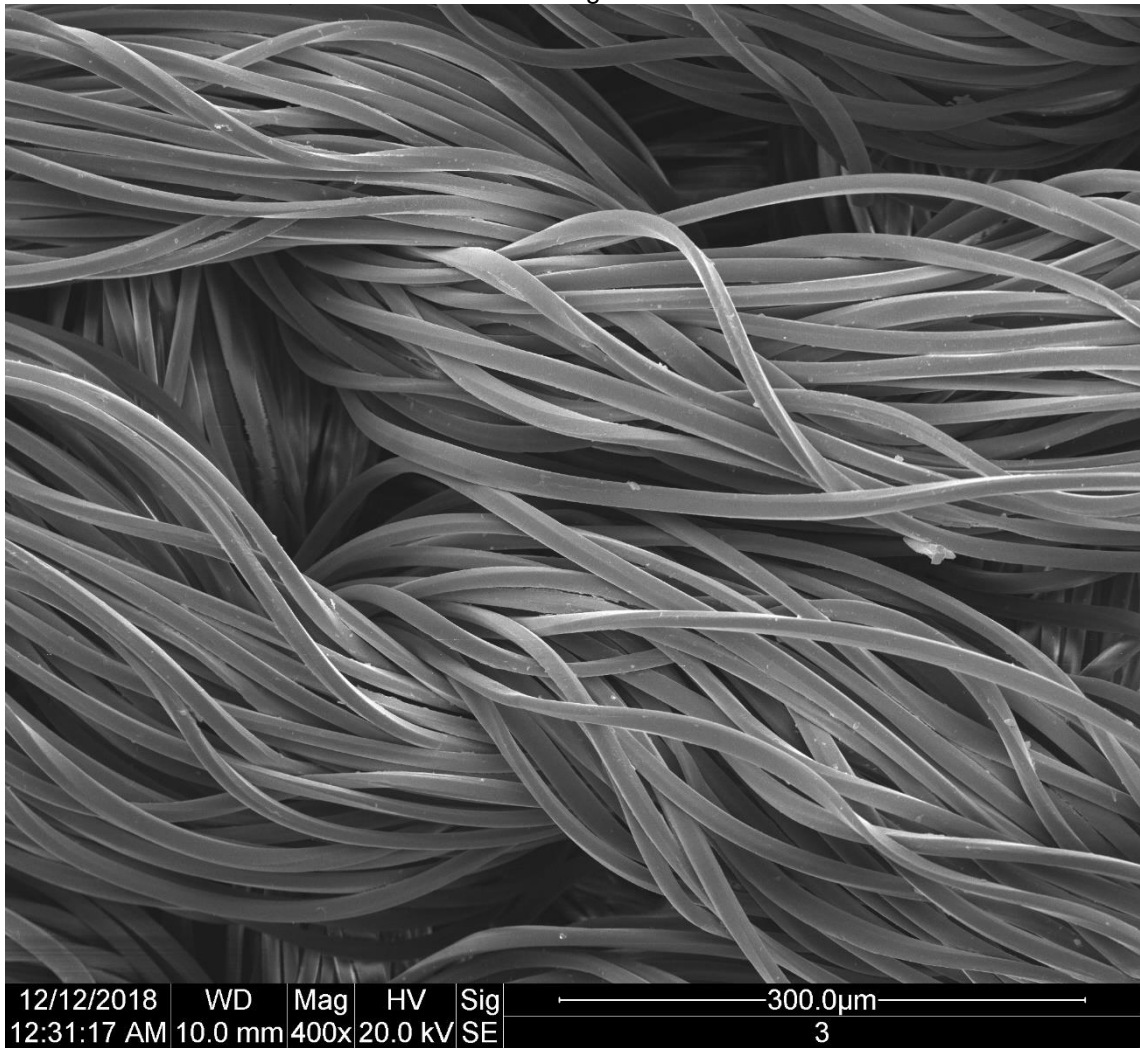
**Figura 40** - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 3 antes do processo de lavagem.



Fonte: do autor.

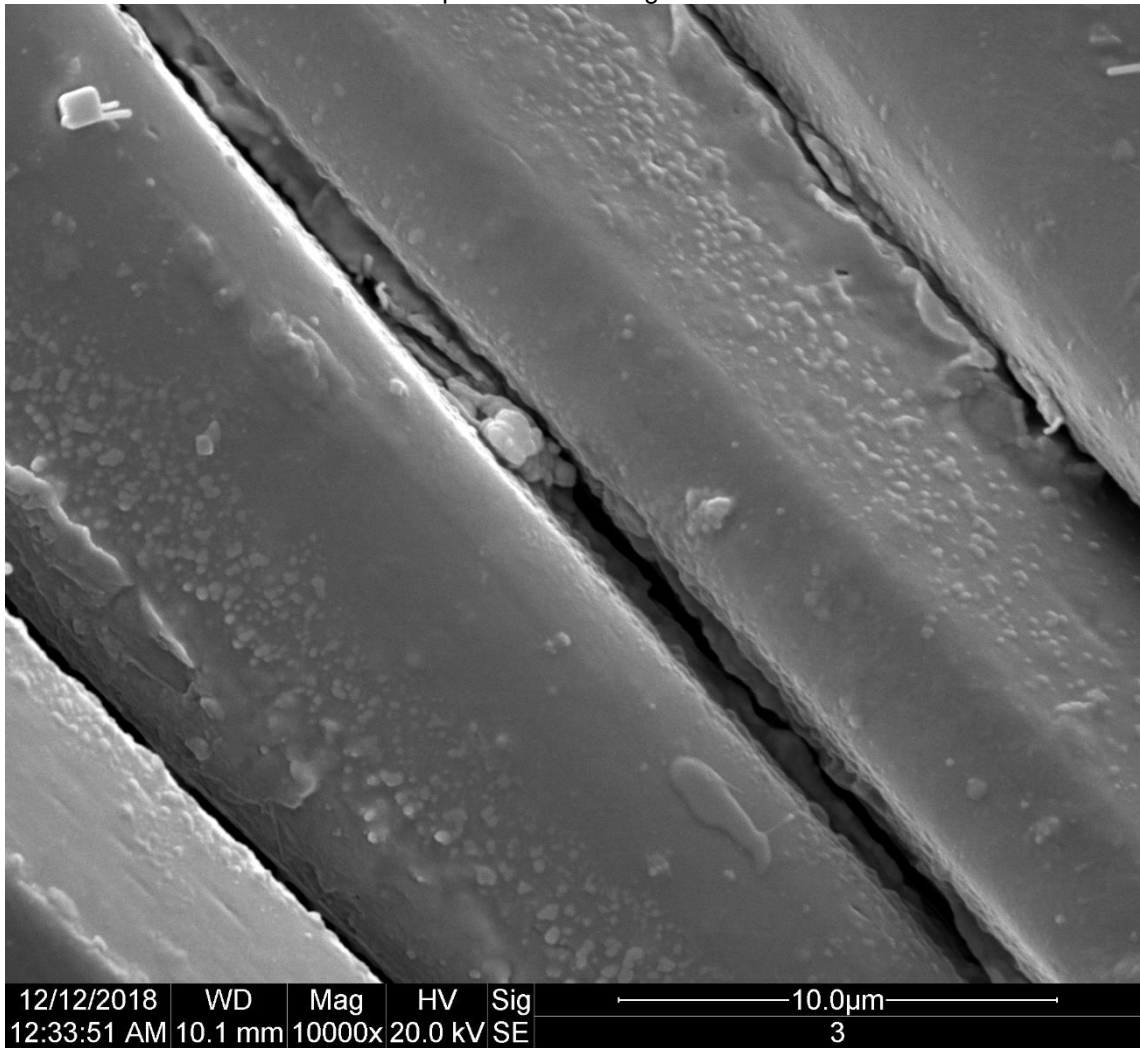
As figuras 41 e 42 mostram imagens com magnificação de 400x e 10.000x, respectivamente, onde nota-se que cada fio é formado por cerca de 20 fibras, e cada fibra tem largura em torno de 10  $\mu\text{m}$ . Nota-se também a presença de agregados à fibra. A figura 43 apresenta um espectro de EDS da amostra 3, onde o pico de Ti comprova a utilização de Ti como bloqueador ultravioleta do tecido.

**Figura 41** - Imagem com magnificação de 400x obtida por MEV para a amostra 3 antes do processo de lavagem.



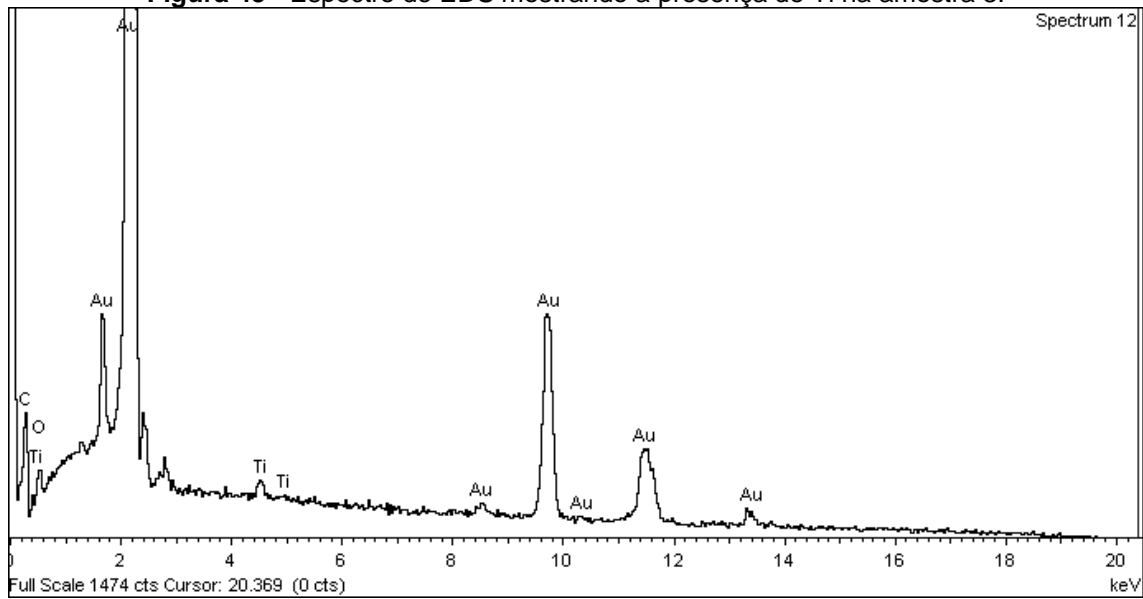
Fonte: do autor.

**Figura 42** - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 3 antes do processo de lavagem.



Fonte: do autor.

**Figura 43** - Espectro de EDS mostrando a presença de Ti na amostra 3.

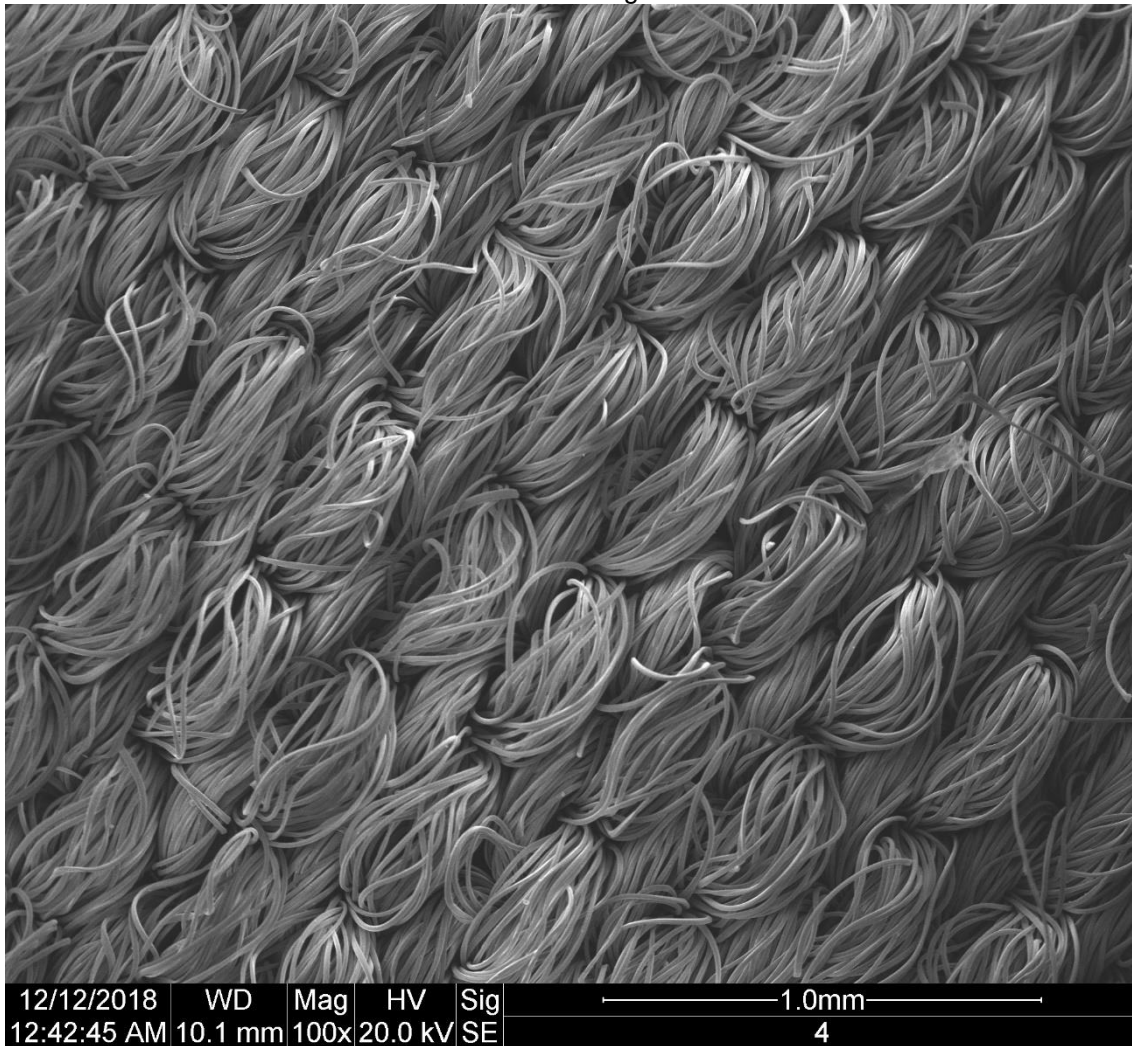


Fonte: do autor.

#### 5.3.4 MEV-EDS na amostra 4

A amostra 4, composta por 89% de poliéster e 11% de elastano, é uma malha, caracterizada pelos fios tramados na mesma direção, como observa-se na figura 44.

**Figura 44** - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 4 antes do processo de lavagem.

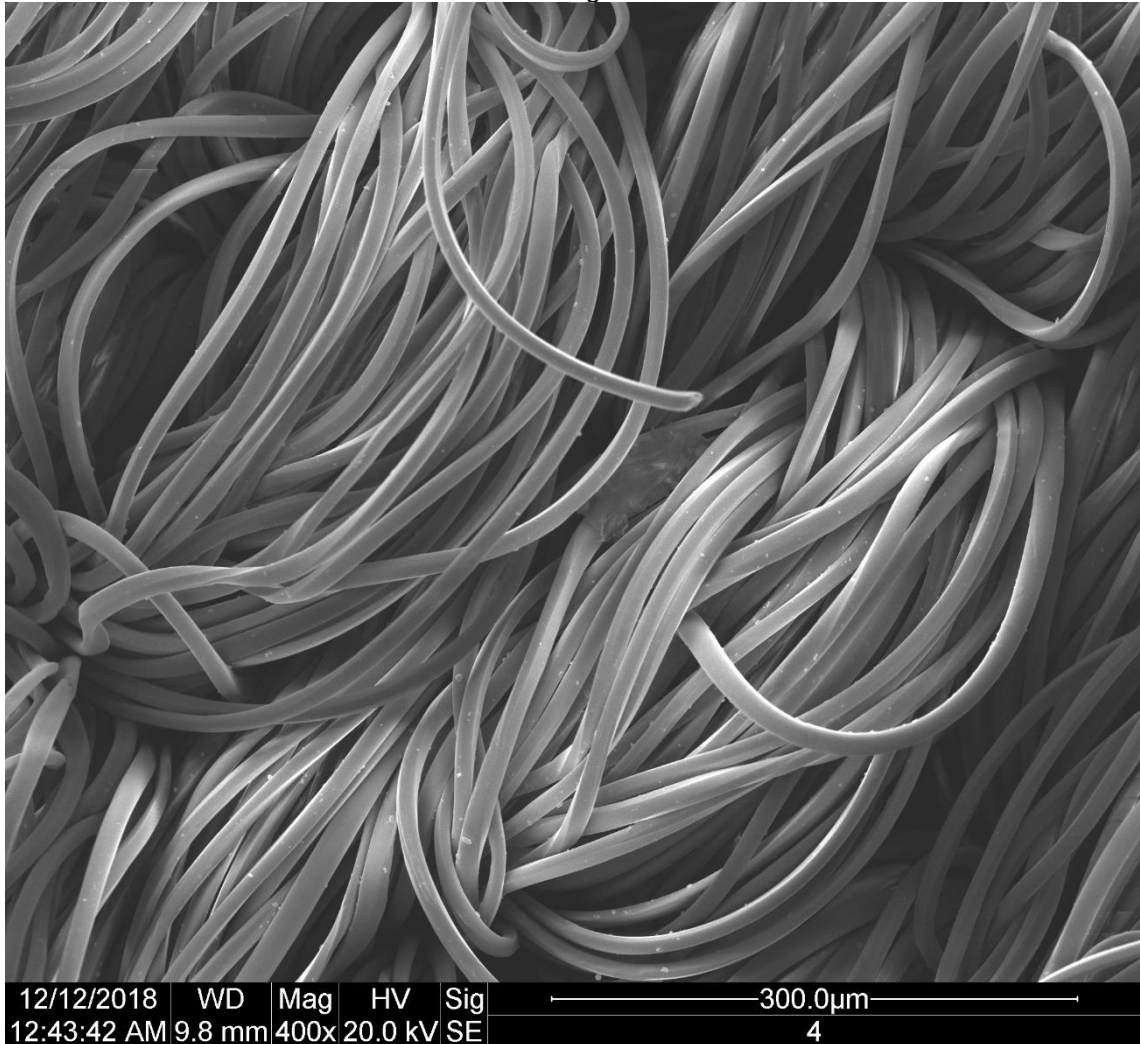


Fonte: do autor.

As figuras 45 e 46 mostram imagens com magnificação de 400x e 1.600x, respectivamente, onde nota-se que cada fio é formado por cerca de 20 fibras, e cada fibra tem largura em torno de 10  $\mu\text{m}$ . Nota-se também a presença de agregados à fibra, incluindo uma grande impureza de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  por 75  $\mu\text{m}$ . A figura 47 mostra um espectro de EDS medido na partícula de impureza presente na figura 46. Tem-se a presença dos picos de K, Ca e Fe que não estão presentes na figura 48, pois são próprios da impureza. A presença do pico de Ti, abaixo do limite de detecção do equipamento de EDS na figura 47 e na figura 48, sugere que a distribuição de Ti na amostra 4 não é homogênea. A figura 48 apresenta um espectro de EDS da amostra 4, a provável distribuição de Ti por todo o tecido deixa-o abaixo do limite de detecção do EDS, por a ausência do pico de Ti

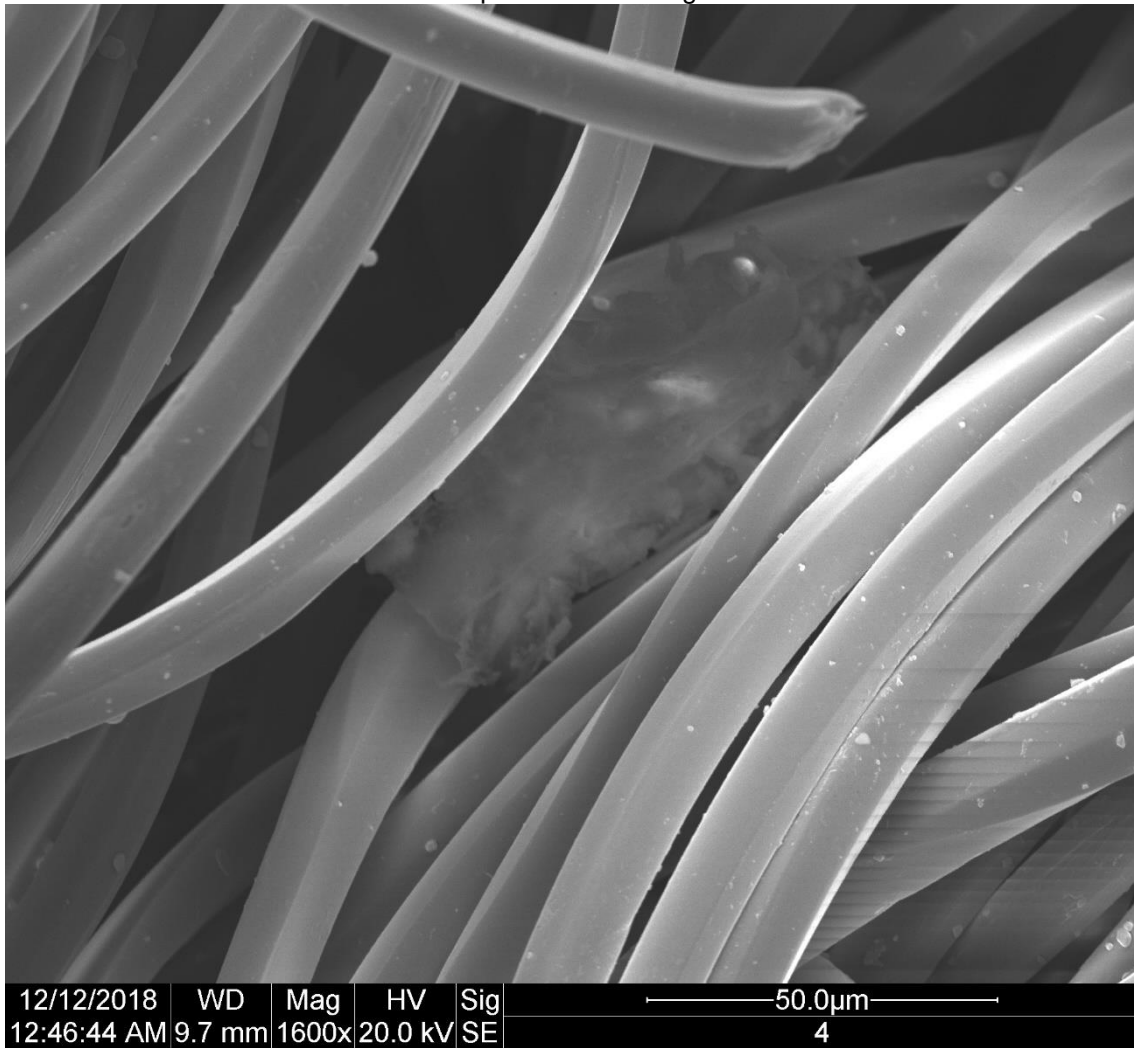
no espectro de EDS da amostra 4. Enquanto a quantidade de Ti detectada na amostra de água de lavagem da amostra 4 foi a terceira maior entre as amostras.

**Figura 45** - Imagem com magnificação de 400x obtida por MEV para a amostra 4 antes do processo de lavagem.



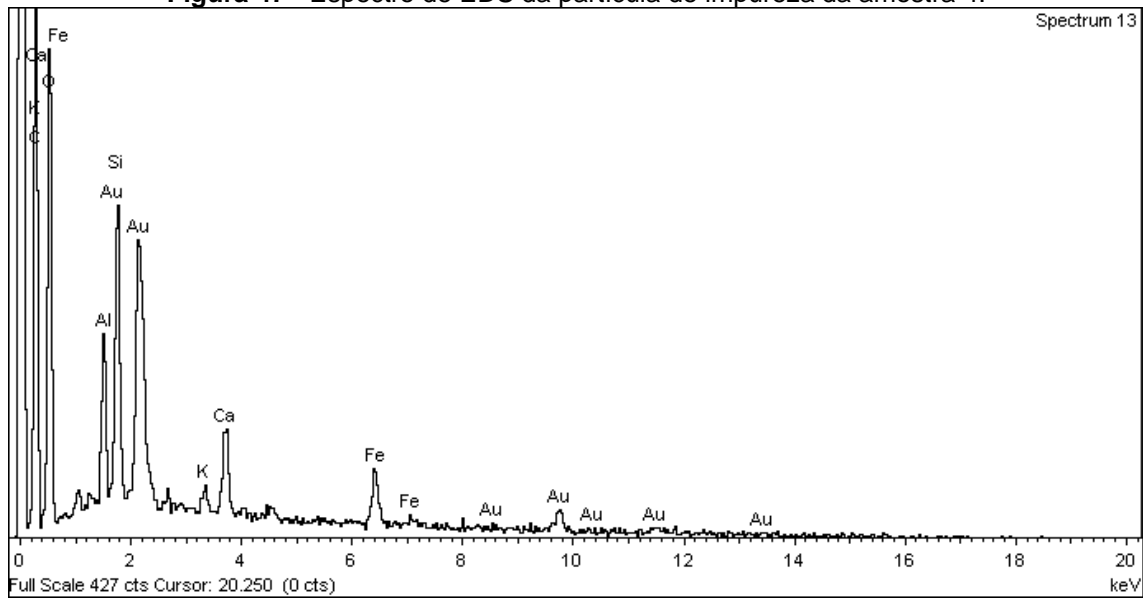
Fonte: do autor.

**Figura 46** - Imagem com magnificação de 1.600x obtida por MEV para a amostra 4 antes do processo de lavagem.



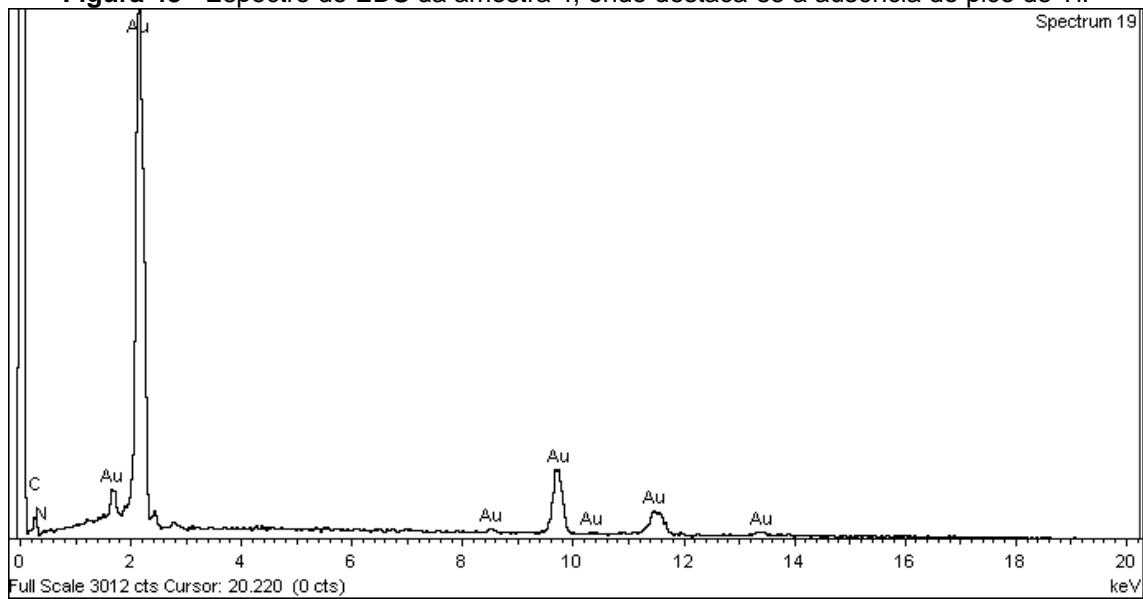
Fonte: do autor.

**Figura 47** - Espectro de EDS da partícula de impureza da amostra 4.



Fonte: do autor.

**Figura 48** - Espectro de EDS da amostra 4, onde destaca-se a ausência do pico de Ti.

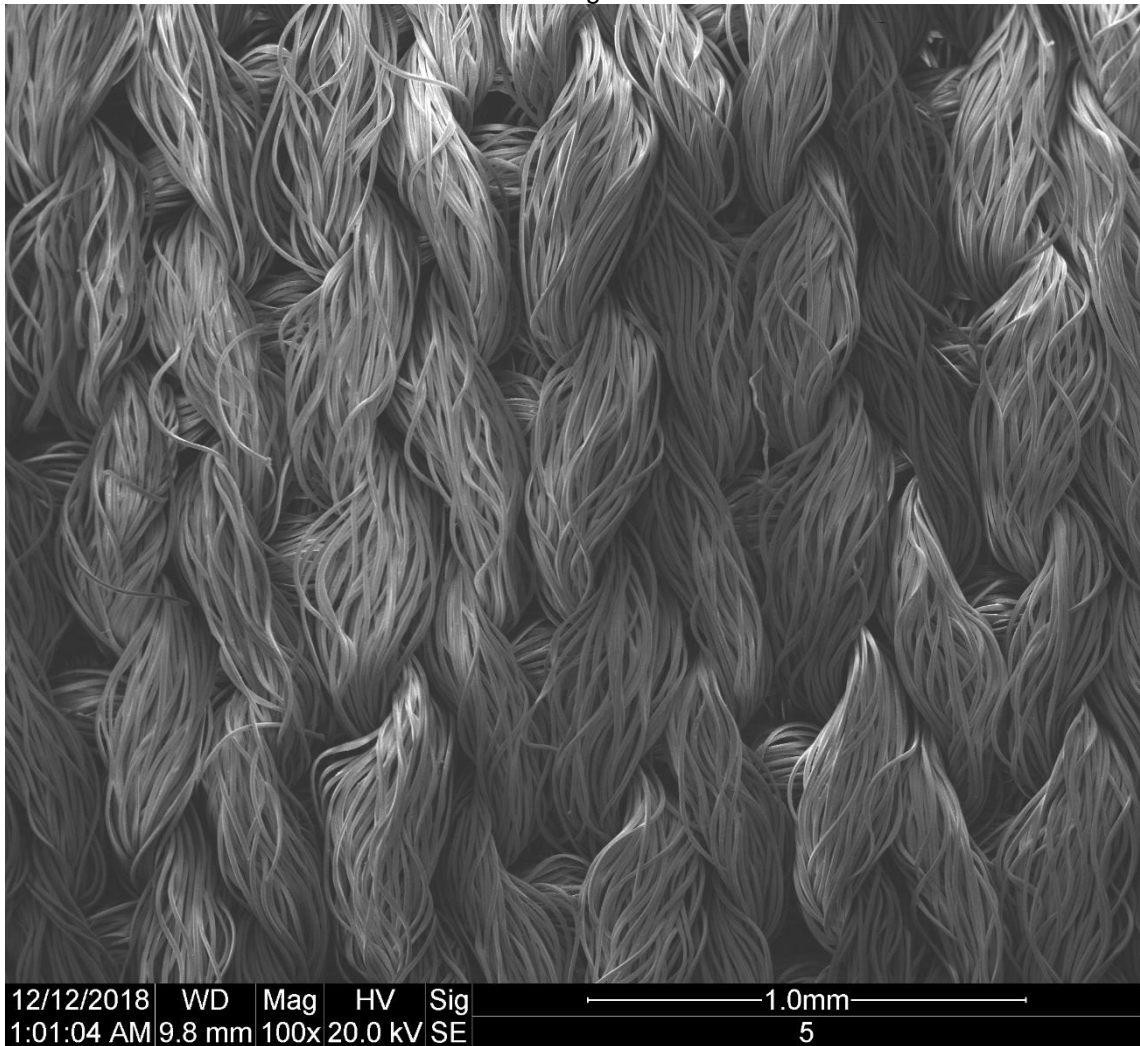


Fonte: do autor.

### 5.3.5 MEV-EDS na amostra 5

A amostra 5, composta por 100% de poliéster, é uma malha, caracterizada pelos fios tramados na mesma direção, como observa-se na figura 49.

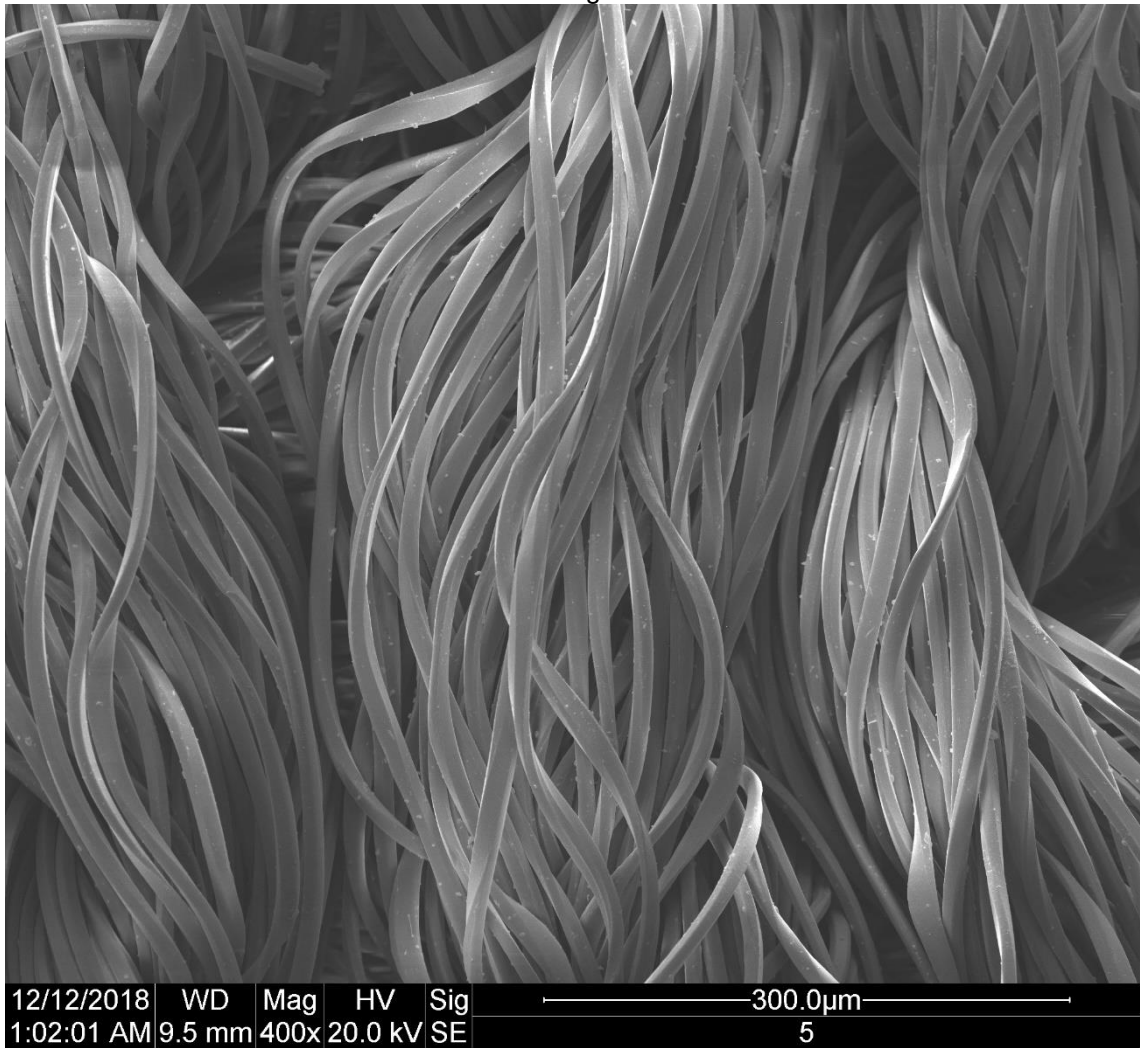
**Figura 49** - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 5 antes do processo de lavagem.



Fonte: do autor.

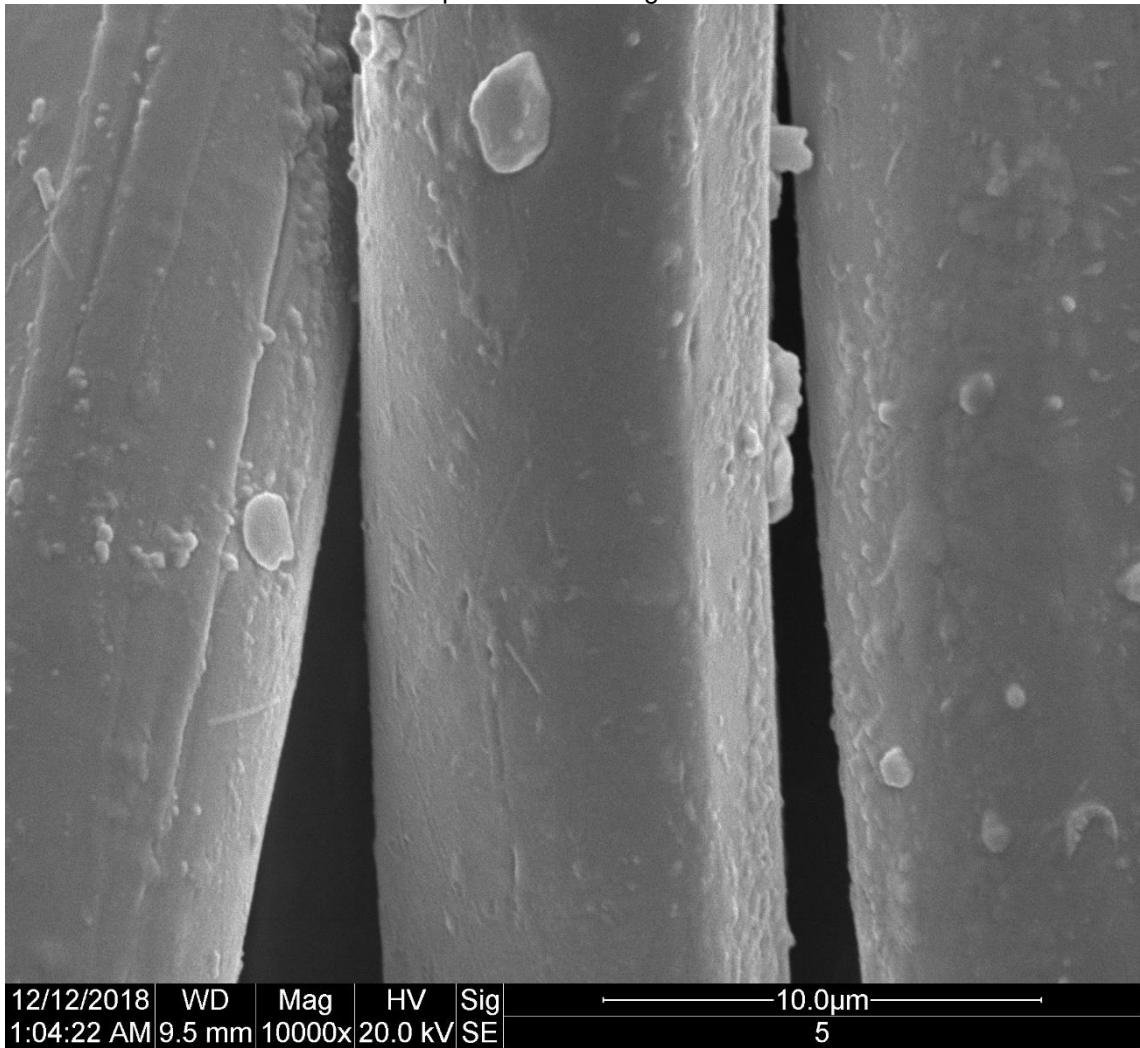
As figuras 50 e 51 mostram imagens com magnificação de 400x e 10.000x, respectivamente, onde nota-se que cada fio é formado por cerca de 20 fibras, e cada fibra tem largura em torno de 10  $\mu\text{m}$ . A figura 52 apresenta um espectro de EDS da amostra 5, no qual se destaca a presença de um pequeno pico de Ti, em corroboração com a quantidade de Ti detectada na amostra de água da amostra 5, terceira menor entre as amostras.

**Figura 50** - Imagem com magnificação de 400x obtida por MEV para a amostra 5 antes do processo de lavagem.



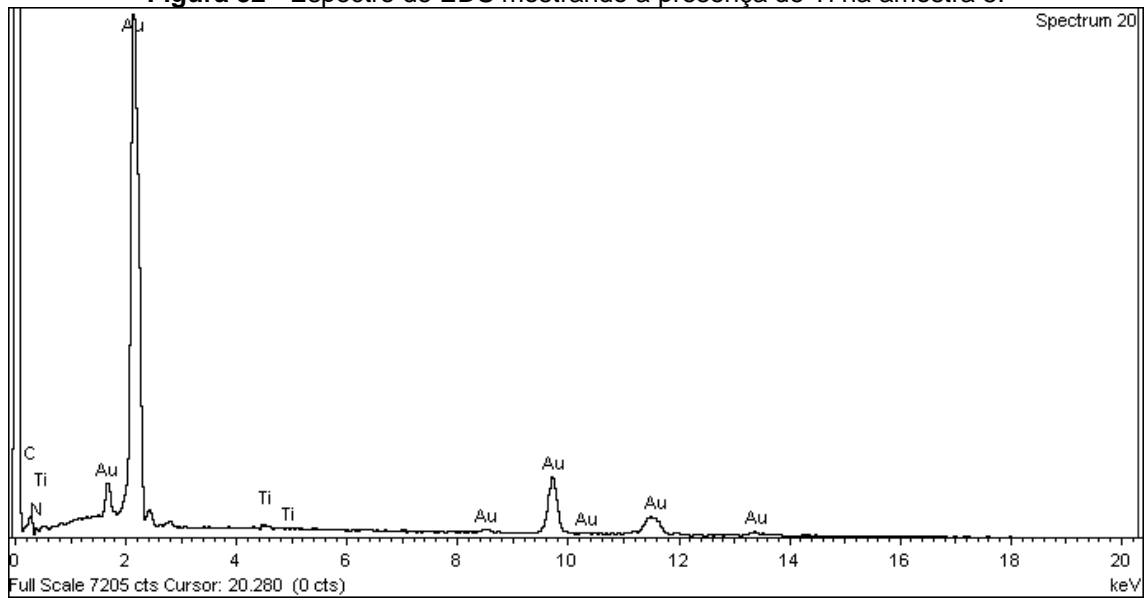
Fonte: do autor.

**Figura 51** - Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 5 antes do processo de lavagem.



Fonte: do autor.

**Figura 52** - Espectro de EDS mostrando a presença de Ti na amostra 5.

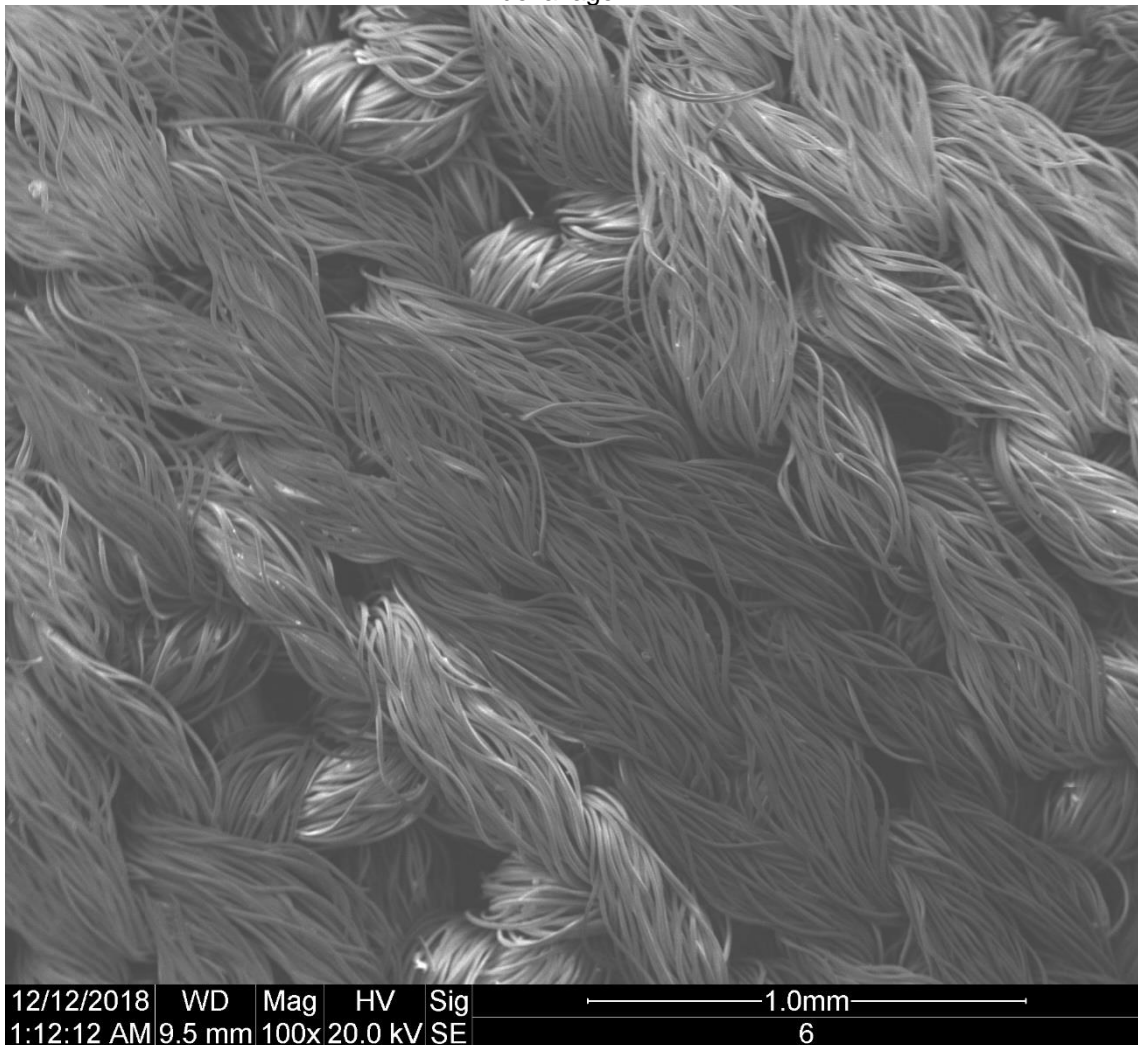


Fonte: do autor.

### 5.3.6 MEV-EDS na amostra 6

A amostra 6, composta por 100% de poliéster, é uma malha, caracterizada pelos fios tramados na mesma direção, como observa-se na figura 53.

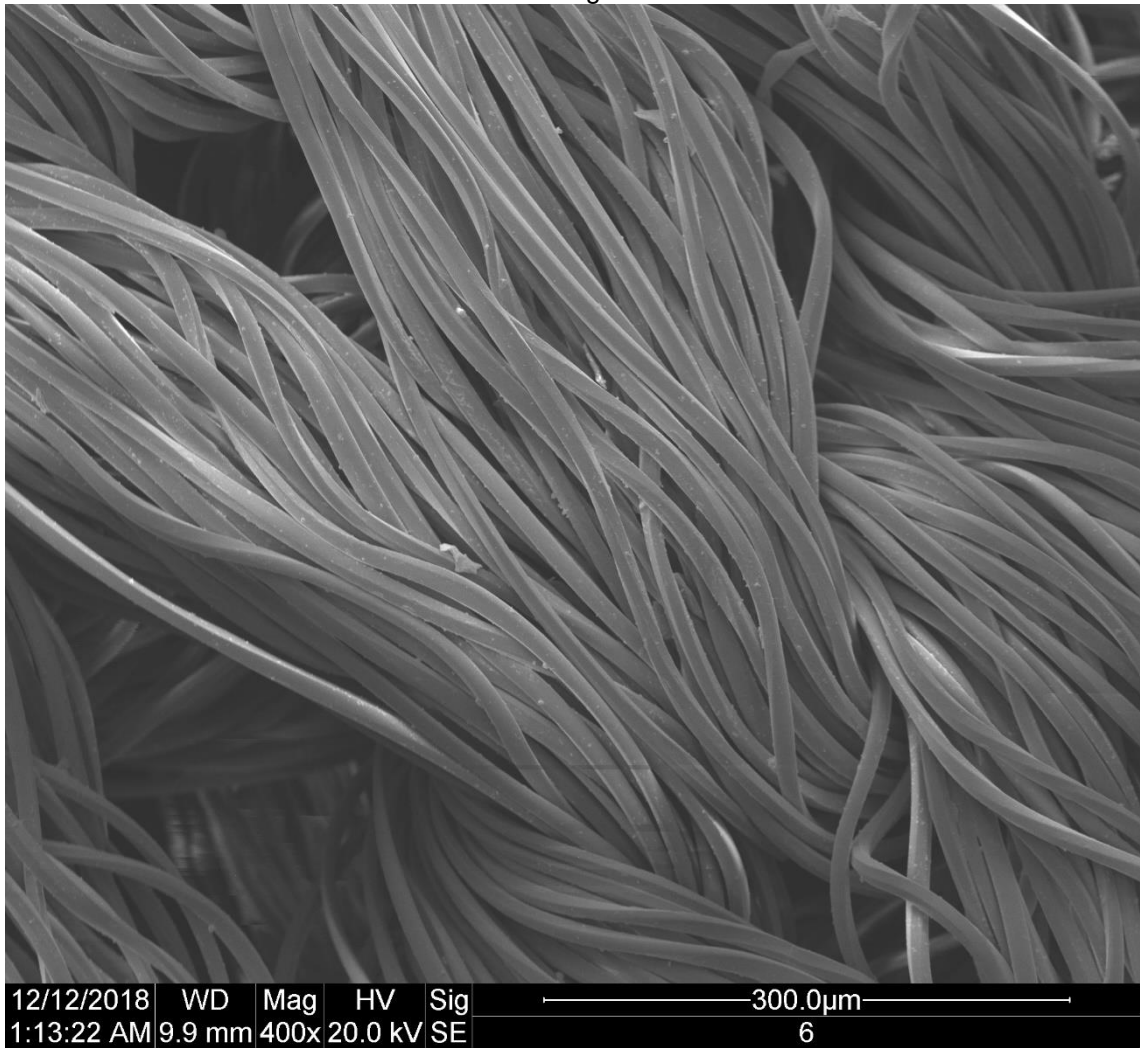
**Figura 53** - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 6 antes do processo de lavagem.



Fonte: do autor.

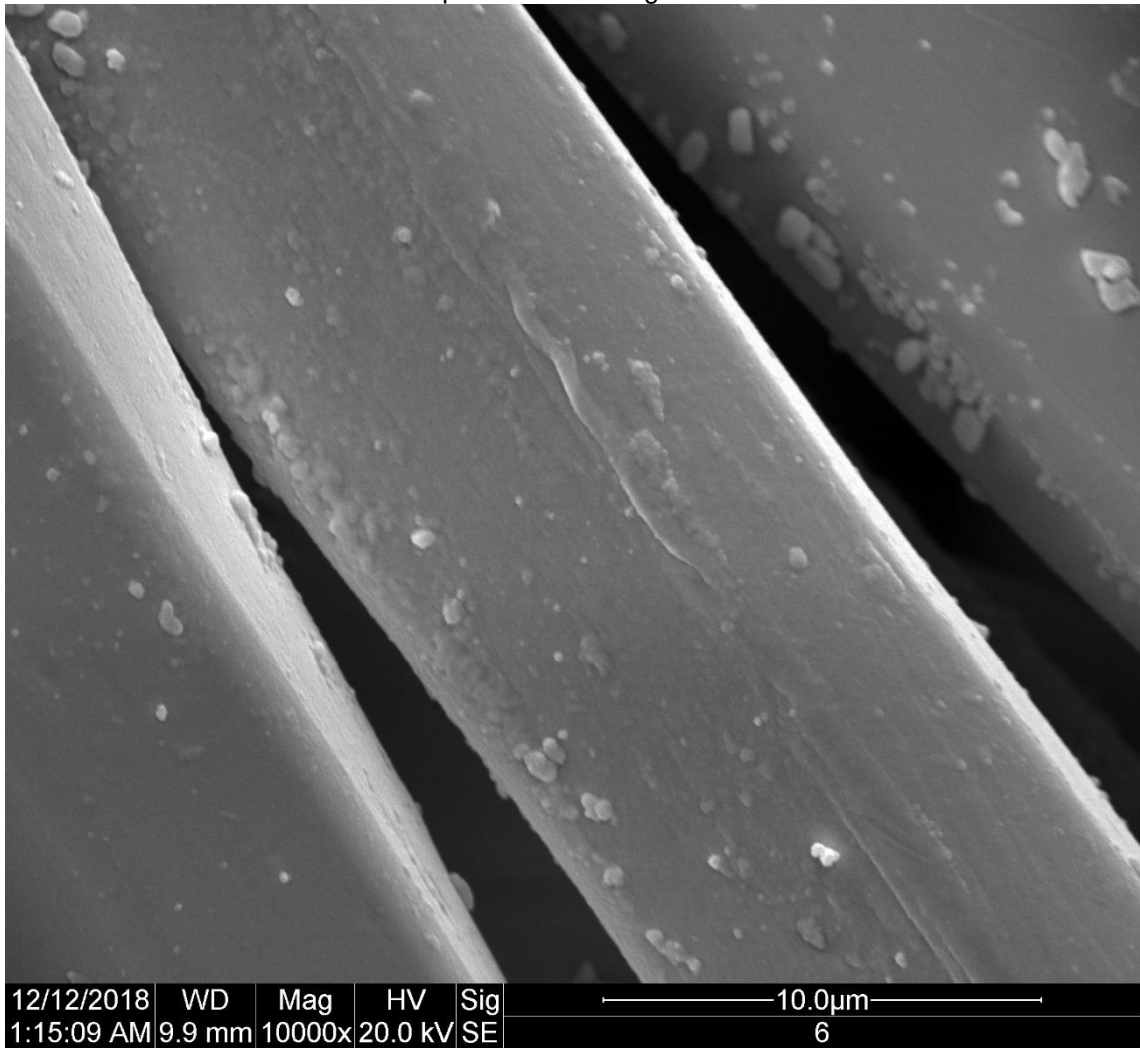
As figuras 54 e 55 mostram imagens com magnificação de 400x e 10.000x, respectivamente, onde nota-se que cada fio é formado por cerca de 20 fibras, e cada fibra tem largura em torno de 10  $\mu\text{m}$ . A figura 56 apresenta um espectro de EDS da amostra 6, a provável distribuição de Ti por todo o tecido deixa-o abaixo do limite de detecção do EDS, por a ausência do pico de Ti no espectro de EDS da amostra 4, corroborando com a quantidade de Ti detectada na amostra de água de lavagem da amostra 6, a segunda menor entre as amostras.

**Figura 54** - Imagem com magnificação de 400x obtida por MEV para a amostra 6 antes do processo de lavagem.



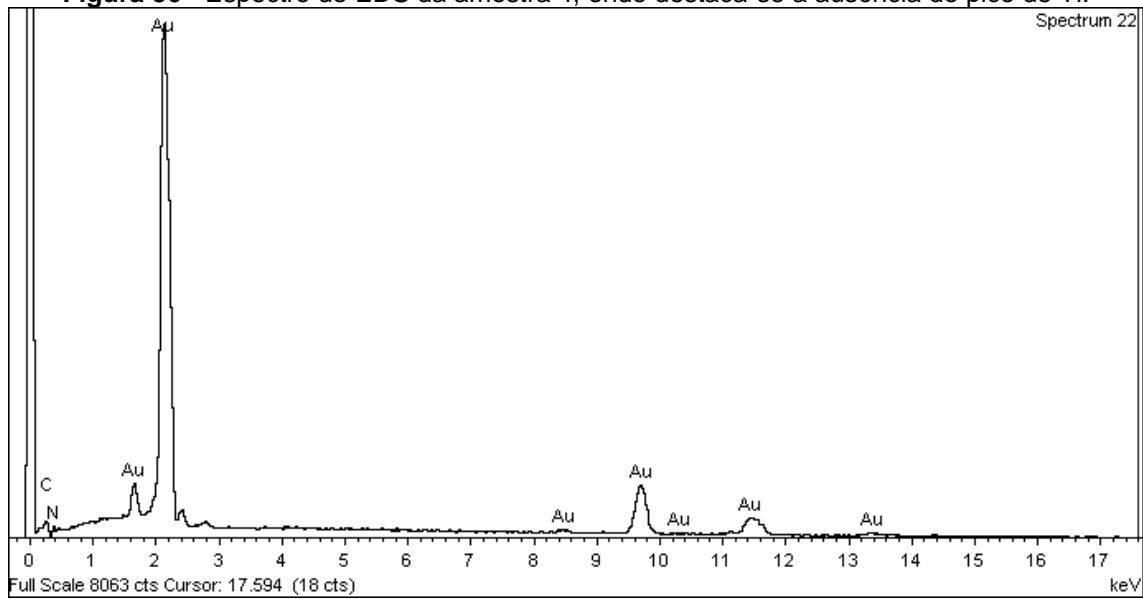
Fonte: do autor.

**Figura 55** – Imagem com magnificação de 10.000x obtida por MEV para a amostra 6 antes do processo de lavagem.



Fonte: do autor.

**Figura 56** - Espectro de EDS da amostra 4, onde destaca-se a ausência do pico de Ti.

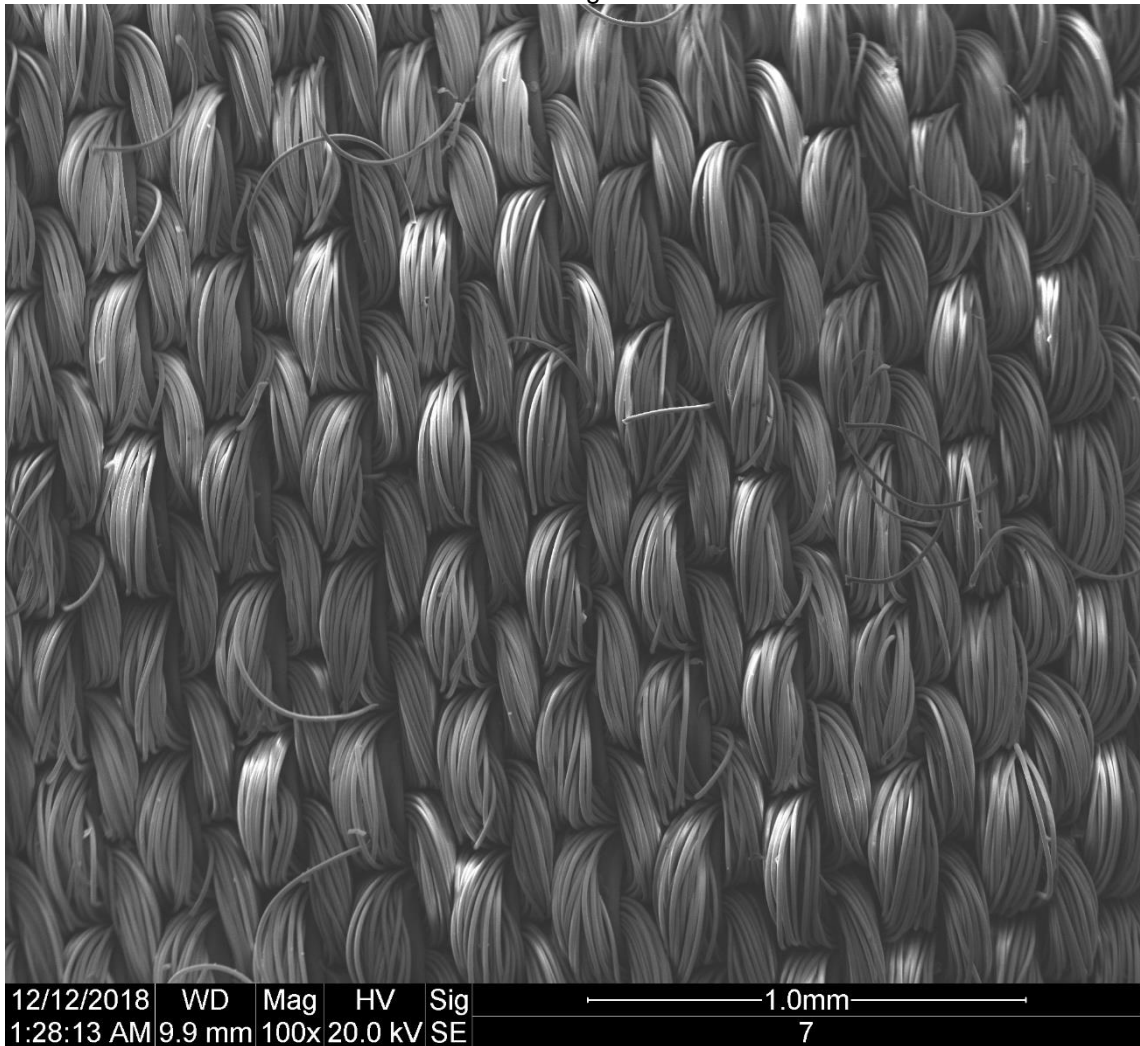


Fonte: do autor.

### 5.3.7 MEV-EDS na amostra 7

A amostra 7, composta por 100% de poliamida, é uma malha, caracterizada pelos fios tramados na mesma direção, como observa-se na figura 57.

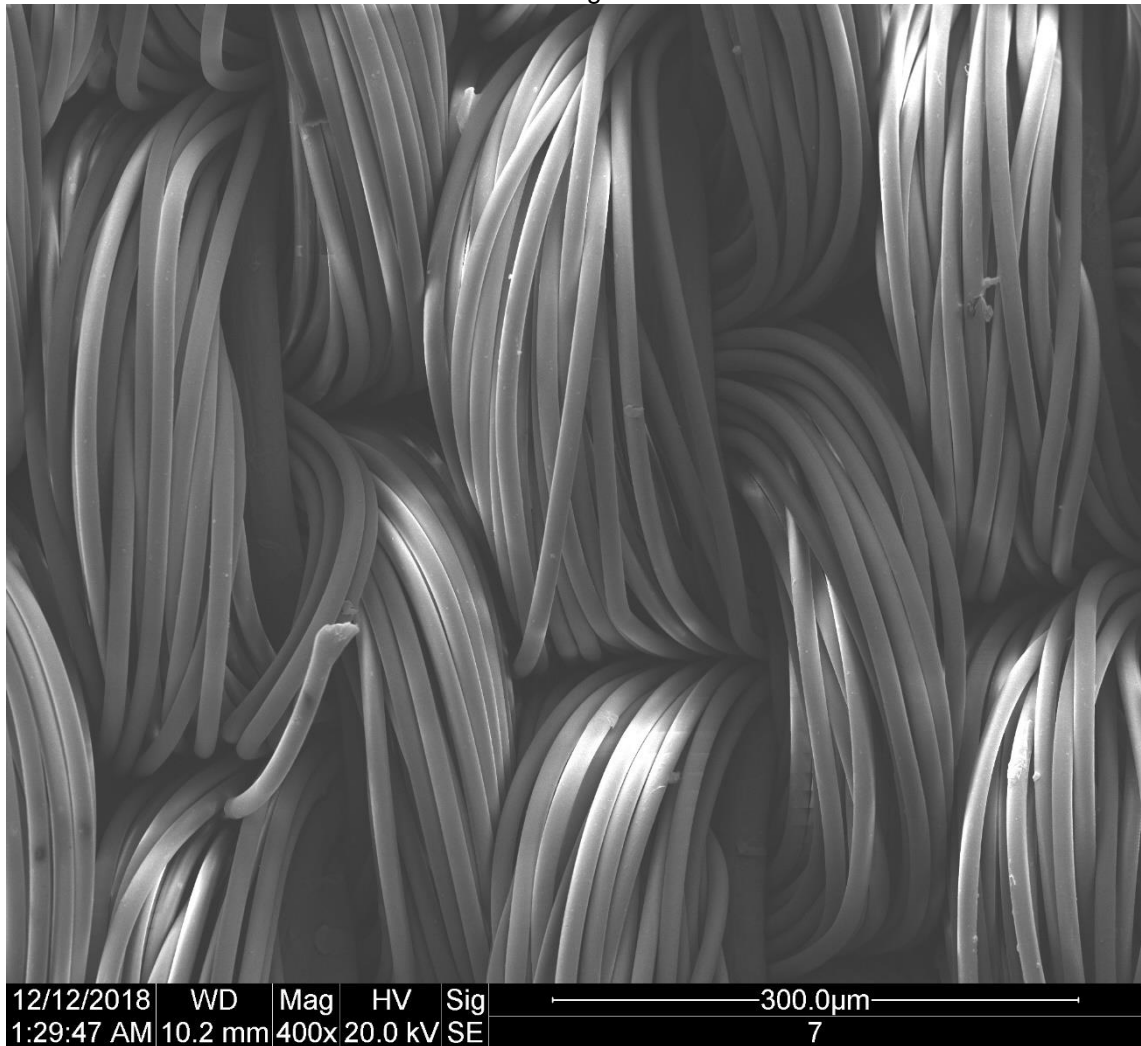
**Figura 57** - Imagem com magnificação de 100x obtida por MEV para a amostra 7 antes do processo de lavagem.



Fonte: do autor.

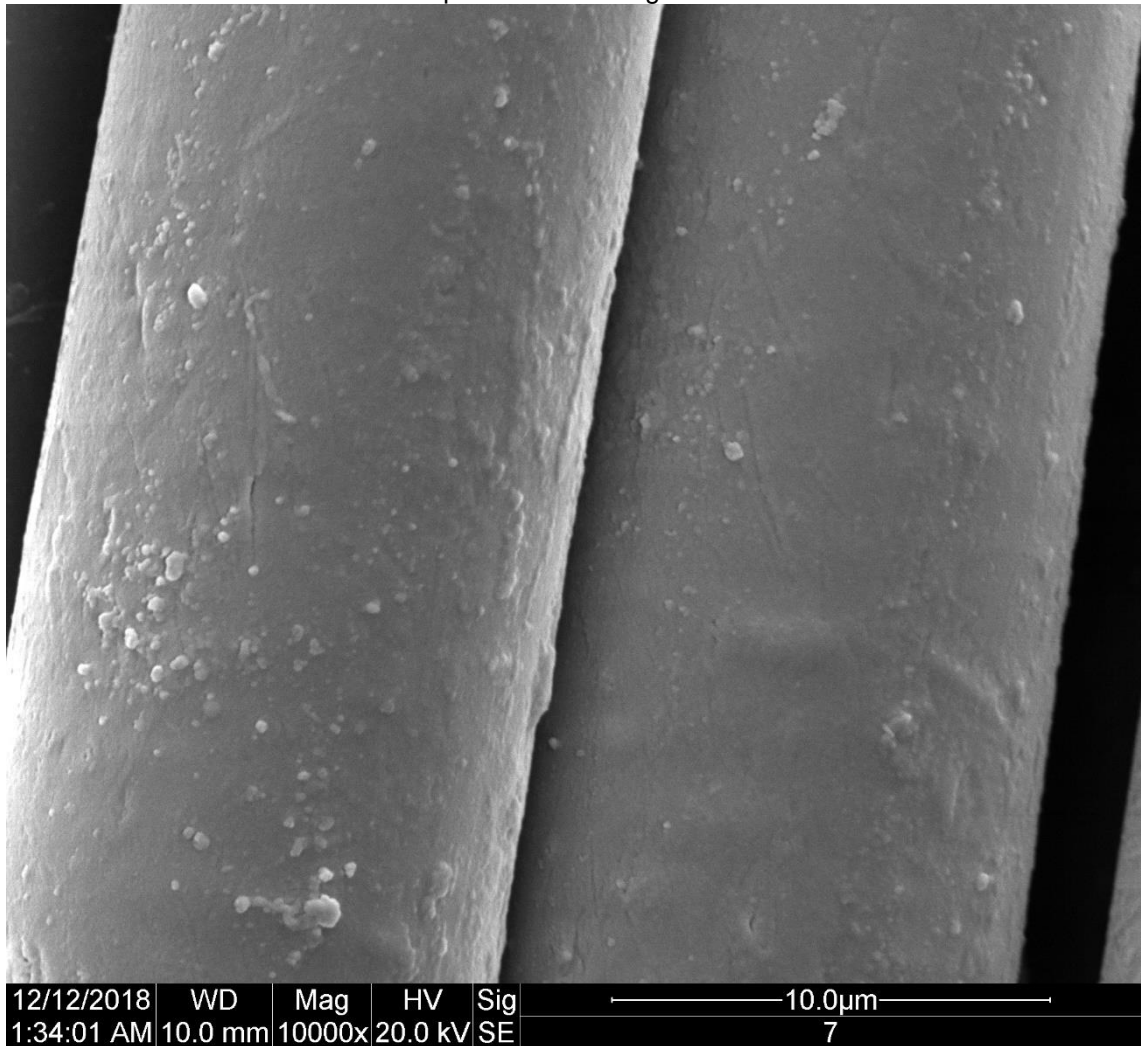
As figuras 58 e 59 mostram imagens com magnificação de 400x e 10.000x, respectivamente, onde nota-se que cada fio é formado por cerca de 20 fibras, e cada fibra tem largura em torno de 12  $\mu\text{m}$ . A figura 60 apresenta um espectro de EDS da amostra 7, no qual se destaca a presença do pico de Ti, em corroboração com a quantidade de Ti detectada na amostra de água da amostra 7, segunda maior entre as amostras.

**Figura 58** - Imagem com magnificação de 400x obtida por MEV para a amostra 7 antes do processo de lavagem.



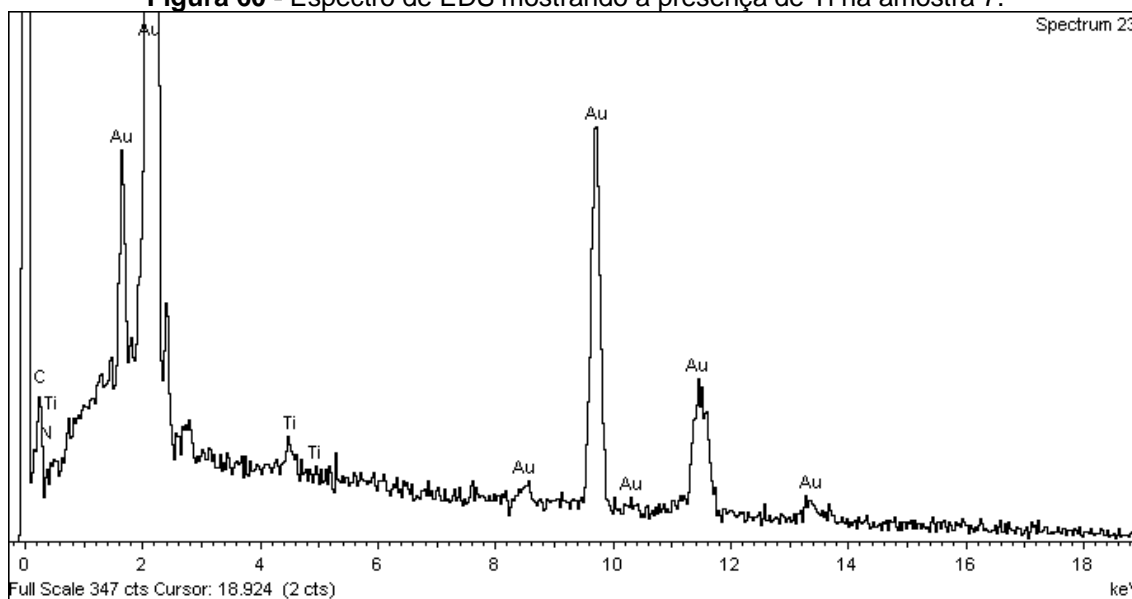
Fonte: do autor.

**Figura 59** - Imagem com magnificação de 10.00kx obtida por MEV para a amostra 7 antes do processo de lavagem.



Fonte: do autor.

**Figura 60** - Espectro de EDS mostrando a presença de Ti na amostra 7.



Fonte: do autor.

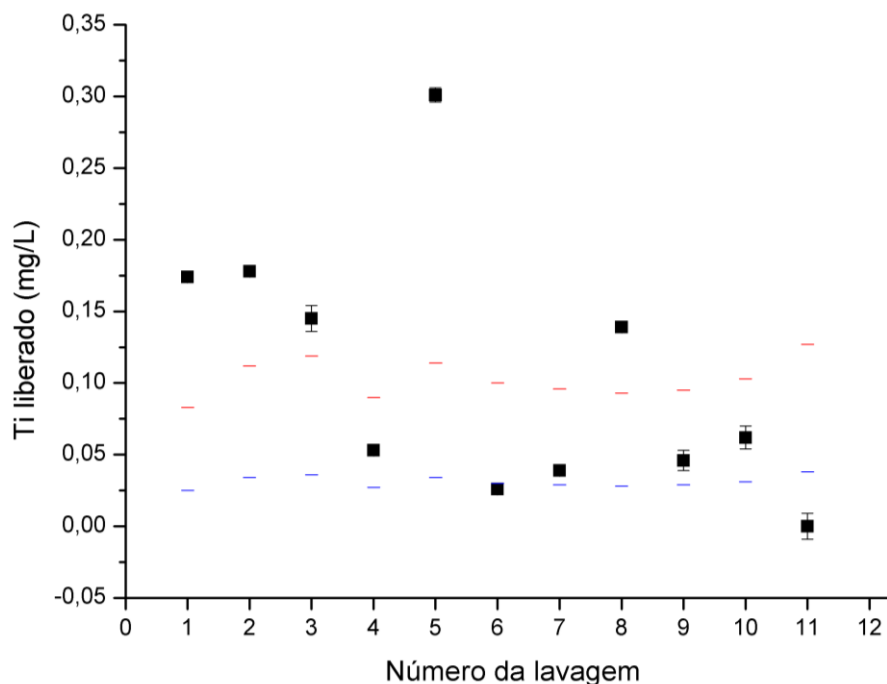
#### 5.4 LIBERAÇÃO DE TI NO GRUPO B

As amostras do grupo B foram lavadas segundo o protocolo da seção 3.3.1, preparadas segundo a seção 3.3.2 e medidas no equipamento de TXRF S2PICOFOX. A amostra 1 passou por 10 lavagens, enquanto as amostras de 2 a 7 passaram por 2 lavagens.

##### 5.4.1 Amostra 1

As concentrações de Ti liberadas em cada lavagem e seus respectivos desvios estão apresentados na figura 61 e na tabela 6 com os respectivos limites de detecção e de quantificação. Vê-se, a partir da figura 61, que duas das dez lavagens (*i.e.* 5 e 8) comportaram-se de maneira aparentemente anômala e foram retiradas para a construção do gráfico da figura 62.

**Figura 61** - Quantidade de Ti liberada pela amostra 1 do grupo B e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha). A décima primeira amostra é a amostra branco.



Fonte: do autor.

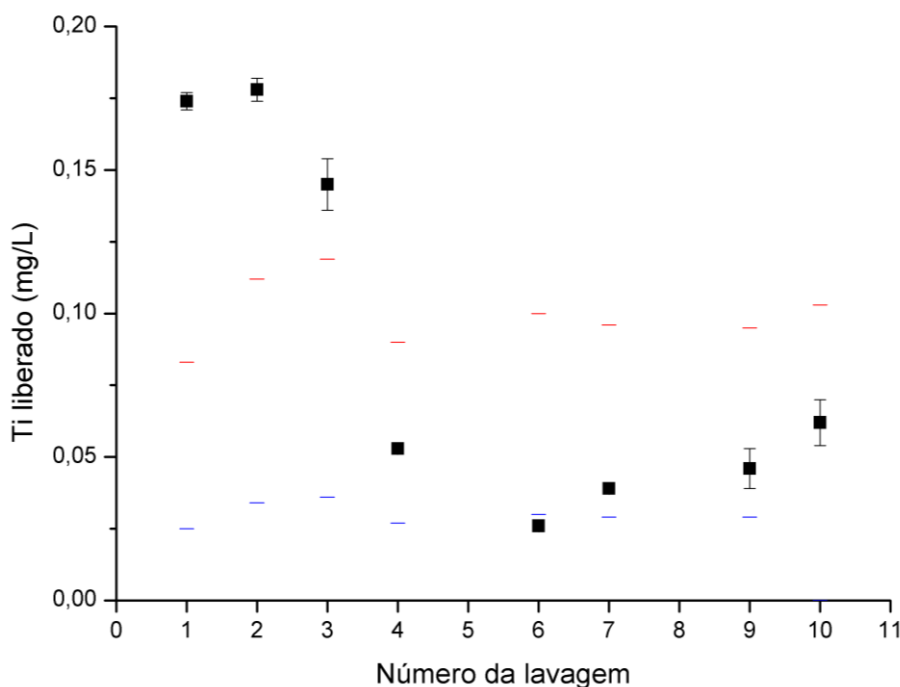
A tabela 6 mostra a presença de Ti em todas as amostras de água de lavagem. Todas as lavagens liberaram Ti acima do limite de detecção, exceto a lavagem 6. Para as lavagens 4, 7, 9 e 10 a concentração de Ti liberada não foi acima do limite de quantificação.

**Tabela 6** - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 1 do grupo B.

Lavagem	Concentração (mg/L)	Desvio (mg/L)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1	0,174	0,003	0,025	0,083
2	0,178	0,004	0,034	0,112
3	0,145	0,009	0,036	0,119
4	0,053	0,002	0,027	0,090
5	0,301	0,005	0,034	0,114
6	0,026	0,001	0,030	0,100
7	0,039	0,002	0,029	0,096
8	0,139	0,003	0,028	0,093
9	0,046	0,007	0,029	0,095
10	0,062	0,008	0,031	0,103
Branco	0,000	0,009	0,038	0,127

Fonte: do autor.

**Figura 62** - Quantidade de Ti liberada pela amostra 1 do grupo B e seus respectivos desvios, sem as amostras consideradas anômalas.



Fonte: do autor.

Nota-se claramente, a partir da figura 62, um comportamento decrescente para a liberação de Ti durante as lavagens. Uma maior liberação ocorre nas primeiras lavagens e, a partir da lavagem 4, a liberação se mantém, aproximadamente, constante até a última lavagem.

Porém, uma segunda hipótese também pode ser levantada baseada na figura 61, considerando que as lavagens 5 e 8 não são anômalas, e sim protagonistas na interpretação do comportamento da amostra 1B durante as lavagens. As lavagens foram classificadas em dois tipos: lavagens de retenção e lavagens de liberação. As lavagens de liberação são aquelas lavagens que liberam concentrações de Ti acima da lavagem anterior e da lavagem seguinte, enquanto as lavagens de retenção são todas as outras lavagens.

Assim, na figura 61, as lavagens de número 1, 2, 3 e 4 são as lavagens de retenção que precedem a lavagem 5, que é uma lavagem de liberação. O mesmo para as lavagens 6 e 7 que precedem a lavagem 8, e a lavagem 9 que precede a lavagem 10.

À soma das lavagens de retenção com a lavagem de liberação que as sucede é dado o nome de ciclo de lavagem. Tem-se então, na figura 61, três

ciclos de lavagens formados pelas lavagens 1, 2, 3, 4 e 5, outro pelas lavagens 6, 7 e 8, e outro pelas lavagens 9 e 10.

#### 5.4.2 Amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7

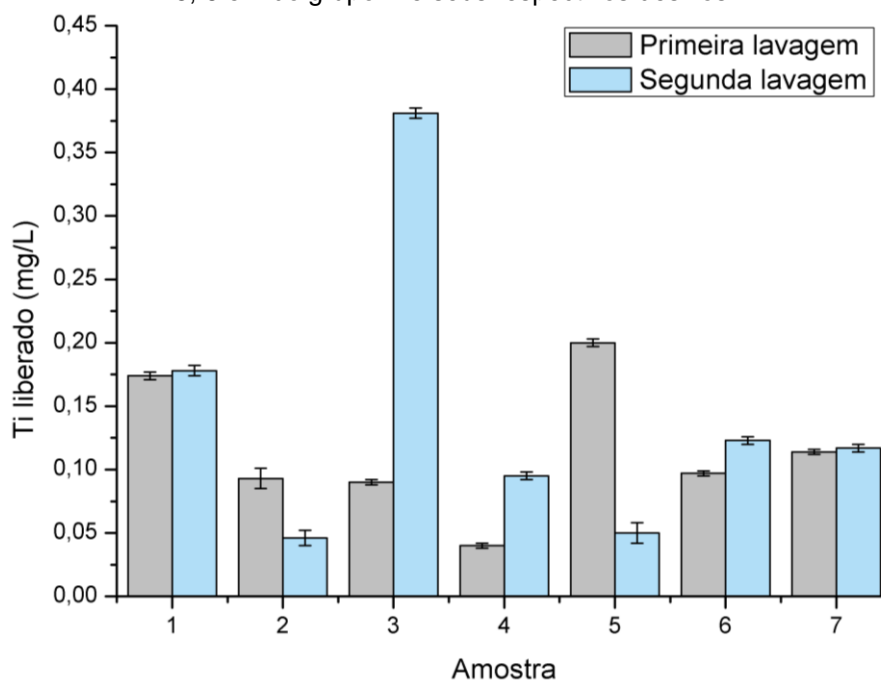
As concentrações de Ti liberadas na primeira e segunda lavagens das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, e seus respectivos desvios, estão apresentadas na figura 63 e na tabela 7 com o limite de detecção e o limite de quantificação.

**Tabela 7** - Concentração e seu respectivo desvio para a primeira e segunda lavagens das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 do grupo B. Limite de detecção e quantificação para cada amostra.

Amostra	Concentração (mg/L)	Desvio (mg/L)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1B1	0,174	0,003	0,002	0,069
1B2	0,178	0,004	0,012	0,102
2B1	0,093	0,008	0,008	0,086
2B2	0,046	0,006	0,001	0,065
3B1	0,090	0,002	0,003	0,052
3B2	0,381	0,004	0,004	0,048
4B1	0,040	0,002	0,005	0,076
4B2	0,095	0,003	0,003	0,070
5B1	0,200	0,003	0,003	0,072
5B2	0,050	0,008	0,007	0,085
6B1	0,097	0,002	0,004	0,074
6B2	0,123	0,003	0,008	0,086
7B1	0,114	0,002	0,003	0,072
7B2	0,117	0,003	0,009	0,090

Fonte: do autor.

**Figura 63** - Concentração de Ti liberada nas primeira e segunda lavagens pelas amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 do grupo B e seus respectivos desvios.

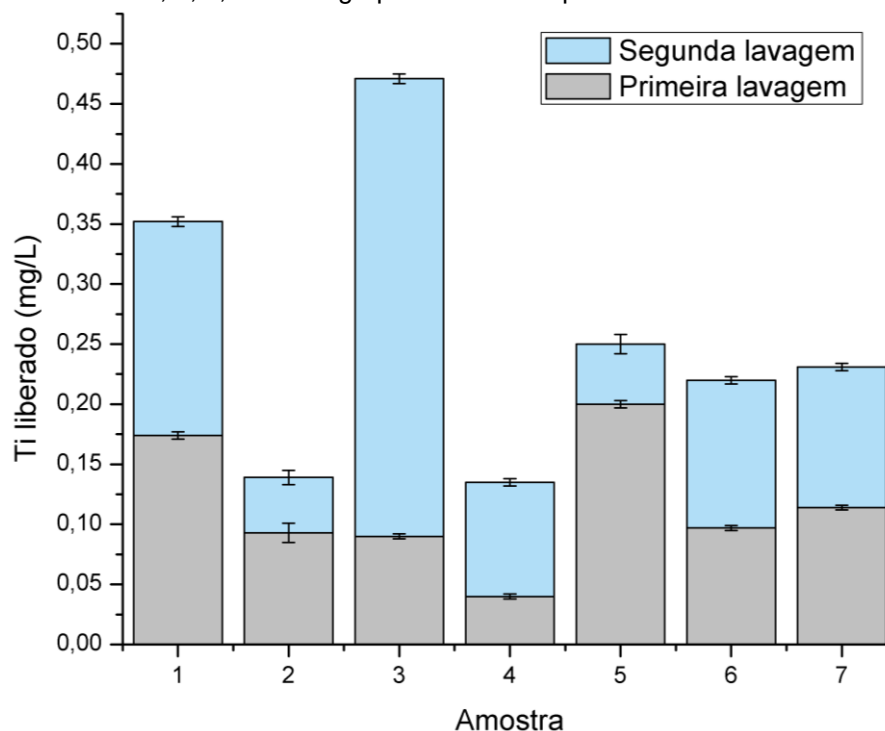


Fonte: do autor.

Nota-se, a partir da figura 63, que as amostras 3, 4 e 6 têm um aumento na concentração de Ti liberada da primeira lavagem para a segunda. Enquanto, para as amostras 2 e 5 existe uma diminuição da primeira para a segunda lavagem. As amostras 1 e 7 têm um aumento menor que o desvio das medidas, estatisticamente elas liberaram a mesma concentração de Ti na primeira e na segunda lavagem. A menor liberação em uma lavagem ocorreu na primeira lavagem da amostra 4, enquanto a maior ocorreu na segunda lavagem da amostra 3.

Percebe-se, a partir da figura 64 e da tabela 8, que a amostra 3 teve a maior liberação de Ti em duas lavagens, contribuição principalmente feita pela concentração de Ti liberada na segunda lavagem. A amostra 2 teve a menor liberação de Ti em 2 lavagens (junto com a amostra 4), contrastando com a liberação de Ti em 10 lavagens (figura 22), onde a amostra 2 foi a que mais liberou Ti. A amostra 3, por outro lado, teve a menor concentração de Ti liberada em 10 lavagens, enquanto nas duas primeiras lavagens foi a amostra que mais liberou Ti.

**Figura 64** - Concentração total de Ti liberada nas primeira e segunda lavagens pelas amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 do grupo B e seus respectivos desvios.



Fonte: do autor.

**Tabela 8** - Quantidade de Ti liberada nas duas primeiras lavagens, com seus respectivos desvios, para todas as amostras e quantidade de Ti liberada nas dez lavagens, com seus respectivos desvios, para todas as amostras.

Amostra	Duas lavagens		Dez lavagens	
	Quantidade (mg)	Desvio (mg)	Quantidade (mg)	Desvio (mg)
1	0,123	0,002	0,354	0,007
2	0,049	0,004	1,180	0,014
3	0,165	0,002	0,098	0,007
4	0,047	0,001	0,529	0,011
5	0,088	0,003	0,200	0,007
6	0,077	0,001	0,140	0,004
7	0,081	0,001	0,658	0,011

Fonte: do autor.

A amostra 1 liberou, nas duas primeiras lavagens, 35% do Ti total liberado em 10 lavagens, sugerindo que a quantidade de Ti liberada foi maior nas primeiras lavagens, diminuindo nas lavagens seguintes. Já a amostra 2 liberou, nas duas primeiras lavagens, apenas 4% da quantidade total de Ti liberada em 10 lavagens. A amostra 2 foi a amostra que se mostrou mais resistente à liberação de Ti nas primeiras lavagens, porém, foi a amostra que mais liberou Ti nas 10 lavagens.

A amostra 3 liberou, nas duas primeiras lavagens, quase duas vezes mais que em 10 lavagens. Isso pode ter ocorrido devido a uma enorme diminuição na quantidade de Ti liberada nas lavagens subsequentes, o que teria feito que cada lavagem apenas aumentasse a diluição do Ti liberado, dificultando a sua detecção por TXRF.

A amostra 4 liberou, nas duas primeiras lavagens, apenas 9% da quantidade total de Ti liberada nas 10 lavagens. Esse fato indica uma certa resistência inicial à liberação de Ti, o que, provavelmente, diminui com as lavagens.

A amostra 5 liberou, nas duas primeiras lavagens, 44%, aproximadamente metade, da quantidade total de Ti liberada em 10 lavagens. Mostrando um comportamento distinto da amostra 4, não oferecendo resistência à liberação de Ti, mesmo nas primeiras lavagens.

O mesmo aconteceu com a amostra 6 que, nas duas primeiras lavagens, liberou 55% da quantidade total de Ti liberada nas 10 lavagens. A amostra 6 foi a amostra que menos resistiu à liberação de Ti nas primeiras lavagens, mesmo tendo a segunda menor quantidade de Ti liberada em 10 lavagens.

A amostra 7 liberou, nas duas primeiras lavagens, apenas 12% da quantidade total de Ti liberada em 10 lavagens. Esse fato indica uma certa resistência inicial à liberação de Ti, o que, provavelmente, diminui com as lavagens.

## 5.5 LIBERAÇÃO DE TI NO GRUPO C

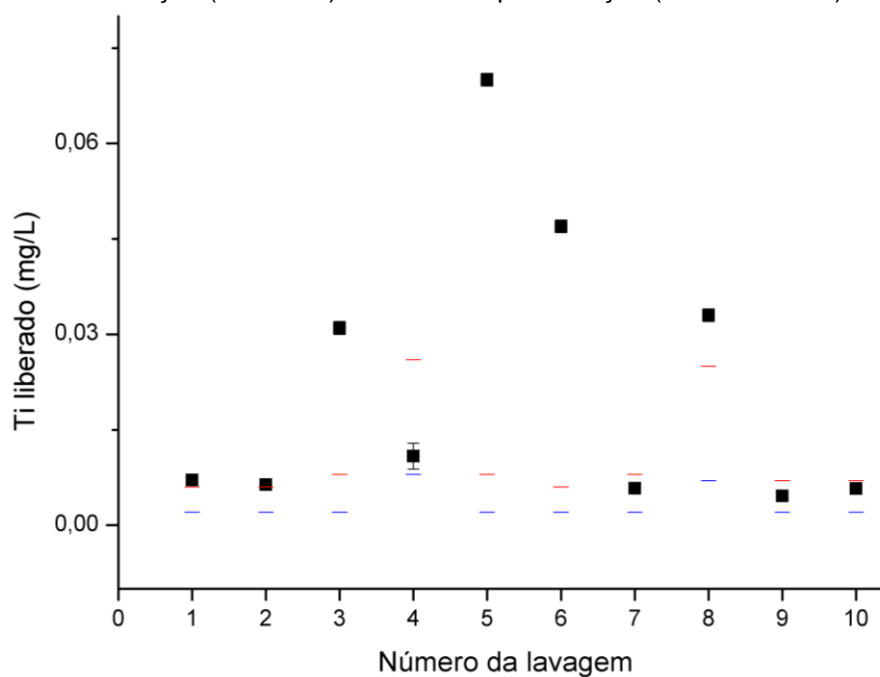
As amostras do grupo C foram lavadas segundo o protocolo da seção 3.3.1, preparadas segundo a seção 3.3.2 e medidas no equipamento de TXRF S2PICOFOX. As amostras passaram por 10 lavagens e a água de cada lavagem foi medida separadamente.

### 5.5.1 Amostra 1

As concentrações de Ti liberadas em cada lavagem da amostra 1 e seus respectivos desvios estão apresentados na figura 65 e na tabela 9, junto com o limite de detecção e o limite de quantificação. Todas as lavagens liberaram concentrações acima do limite de detecção e apenas as lavagens 4, 7, 9 e 10

ficaram abaixo do limite de quantificação. A lavagem 2 ficou, estatisticamente, no limite de quantificação. A amostra 1 teve o seu pico de liberação de Ti na lavagem 5.

**Figura 65** - Quantidade de Ti liberada pela amostra 1 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).



Fonte: do autor.

**Tabela 9** - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 1 do grupo C.

Lavagem	Concentração (mg/L)	Desvio (mg/L)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1	0,007	0,001	0,002	0,006
2	0,006	0,001	0,002	0,006
3	0,031	0,001	0,002	0,008
4	0,011	0,002	0,008	0,026
5	0,070	0,001	0,002	0,008
6	0,047	0,001	0,002	0,006
7	0,006	0,001	0,002	0,008
8	0,033	0,001	0,007	0,025
9	0,005	0,001	0,002	0,007
10	0,006	0,001	0,002	0,007

Fonte: do autor.

Nota-se, a partir da figura 65 e da tabela 9, a existência de lavagens de retenção e lavagens de liberação. As lavagens de liberação são aquelas em que a concentração de Ti liberado é maior que a concentração de Ti liberado pela lavagem anterior e pela lavagem seguinte.

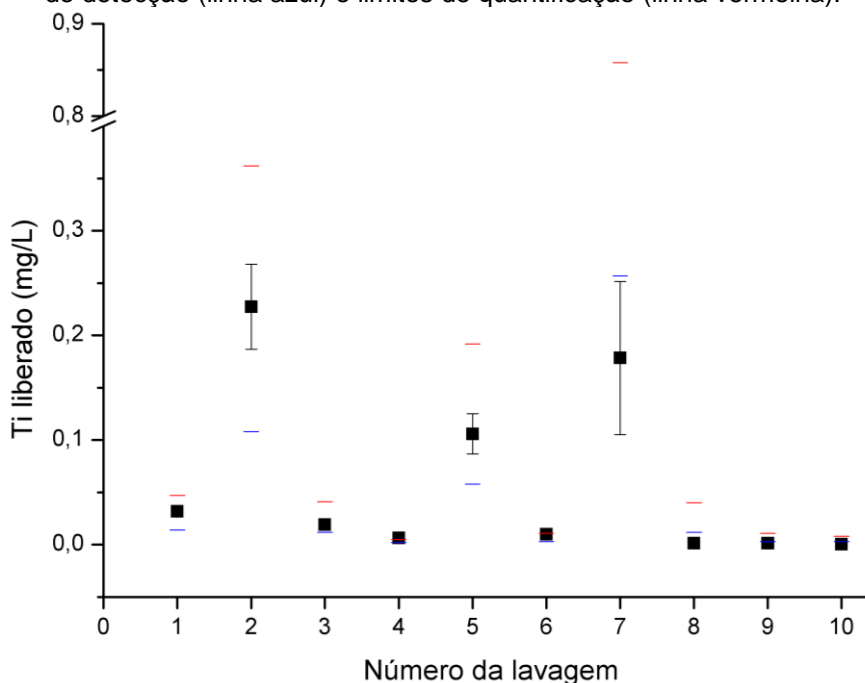
A lavagem de liberação encerra o ciclo de lavagem e outro ciclo se inicia na lavagem seguinte. As lavagens de retenção são as lavagens que precedem a lavagem de liberação.

Para a amostra 1, as lavagens 1, 2, 4, 6, 7, 9 e 10 foram lavagens de retenção e as lavagens 3, 5 e 8 foram lavagens de liberação.

### 5.5.2 Amostra 2

As concentrações de Ti liberadas em cada lavagem da amostra 2 e seus respectivos desvios estão apresentados na figura 66 e na tabela 10, junto com o limite de detecção e o limite de quantificação. As lavagens de 1 a 6 liberaram concentrações acima do limite de detecção e as lavagens de 7 a 10 ficaram abaixo do limite de detecção. A lavagem 4 foi a única amostra acima do limite de quantificação. A amostra 2 teve o seu pico de liberação de Ti na lavagem 2.

**Figura 66** - Quantidade de Ti liberada pela amostra 2 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).



Fonte: do autor.

**Tabela 10** - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 2 do grupo C.

Lavagem	Concentração (mg/L)	Desvio (mg/L)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1	0.032	0.004	0.014	0.047
2	0.227	0.041	0.108	0.362
3	0.019	0.003	0.012	0.041
4	0.007	0.001	0.002	0.005
5	0.106	0.019	0.058	0.192
6	0.010	0.001	0.003	0.011
7	0.178	0.073	0.257	0.858
8	0.002	0.003	0.012	0.040
9	0.001	0.001	0.003	0.011
10	0.001	0.001	0.003	0.008

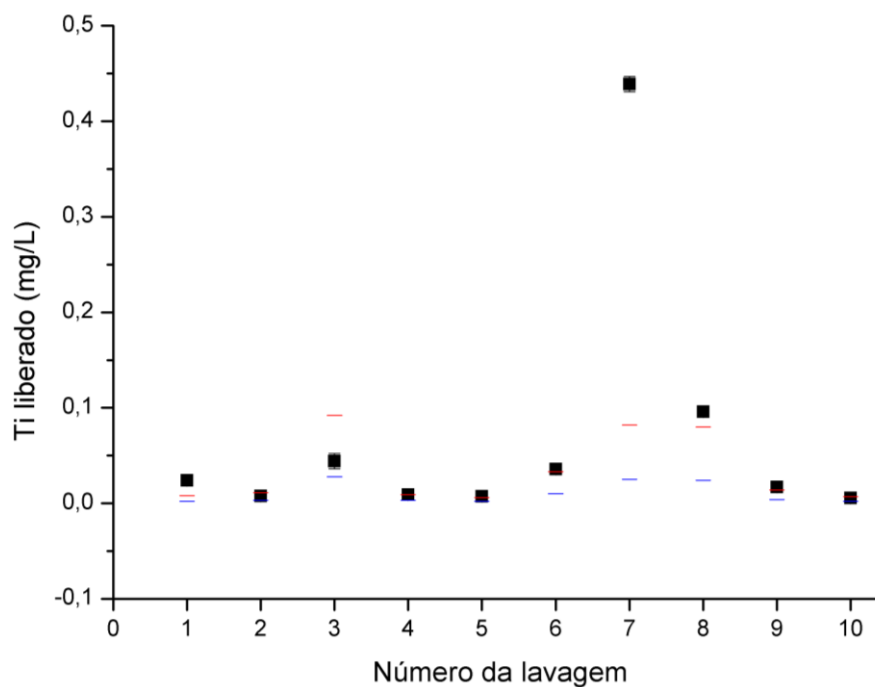
Fonte: do autor.

Nota-se, a partir da figura 66 e da tabela 10, ciclos de lavagem mais curtos, com as lavagens de liberação mais próximas entre si. Para a amostra 2, as lavagens 1, 3, 4, 6, 8, 9 e 10 foram lavagens de retenção e as lavagens 2, 5 e 7 foram lavagens de liberação.

### 5.5.3 Amostra 3

As concentrações de Ti liberadas em cada lavagem da amostra 3 e seus respectivos desvios estão apresentados na figura 67 e na tabela 11, junto com o limite de detecção e o limite de quantificação. Todas as lavagens liberaram concentrações acima do limite de detecção e apenas as lavagens 2 e 3 ficaram abaixo do limite de detecção. A lavagem 4 e 10 ficaram, estatisticamente, no limite de quantificação. A amostra 3 teve o seu pico de liberação de Ti na lavagem 7.

**Figura 67** - Quantidade de Ti liberada pela amostra 3 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).



Fonte: do autor.

**Tabela 11** - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 3 do grupo C.

Lavagem	Concentração (mg/L)	Desvio (mg/L)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1	0,024	0,001	0,002	0,008
2	0,008	0,001	0,003	0,011
3	0,044	0,008	0,028	0,092
4	0,009	0,001	0,003	0,009
5	0,007	0,001	0,002	0,006
6	0,036	0,003	0,010	0,033
7	0,439	0,008	0,025	0,082
8	0,096	0,006	0,024	0,080
9	0,017	0,001	0,004	0,014
10	0,006	0,001	0,002	0,007

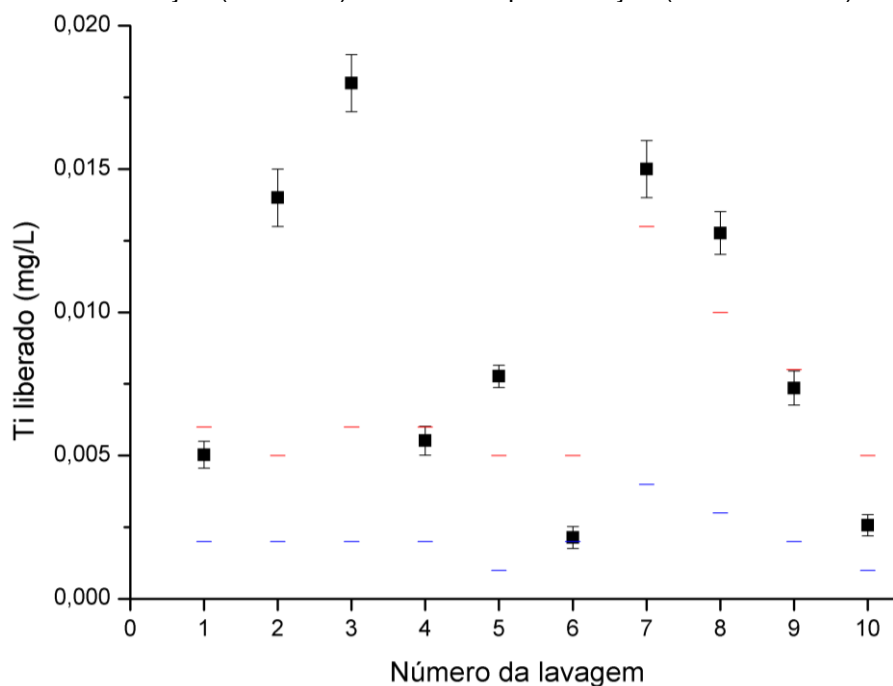
Fonte: do autor.

Nota-se, a partir da figura 67 e da tabela 11, apenas dois ciclos de lavagem, com as lavagens de liberação nas lavagens 3 e 7. Para a amostra 3, as lavagens 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9 e 10 foram lavagens de retenção.

#### 5.5.4 Amostra 4

As concentrações de Ti liberadas em cada lavagem da amostra 4, que é a amostra dedicada ao público infantil, e seus respectivos desvios estão apresentados na figura 68 e na tabela 12, junto com o limite de detecção e o limite de quantificação. Todas as lavagens liberaram concentrações acima do limite de detecção, exceto a lavagem 6. As lavagens 4, 6, 9 e 10 ficaram abaixo do limite de quantificação. A amostra 4 teve o seu pico de liberação de Ti na lavagem 3, seguido pela lavagem 7.

**Figura 68** - Quantidade de Ti liberada pela amostra 4 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).



Fonte: do autor.

Nota-se, a partir da figura 68 e da tabela 12, dois ciclos com liberações maiores e um ciclo com uma liberação de Ti menor. Para a amostra 4, as lavagens 1, 2, 4, 6, 8, 9 e 10 foram lavagens de retenção enquanto as lavagens 3, 5 e 7 foram lavagens de liberação.

**Tabela 12** - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 4 do grupo C.

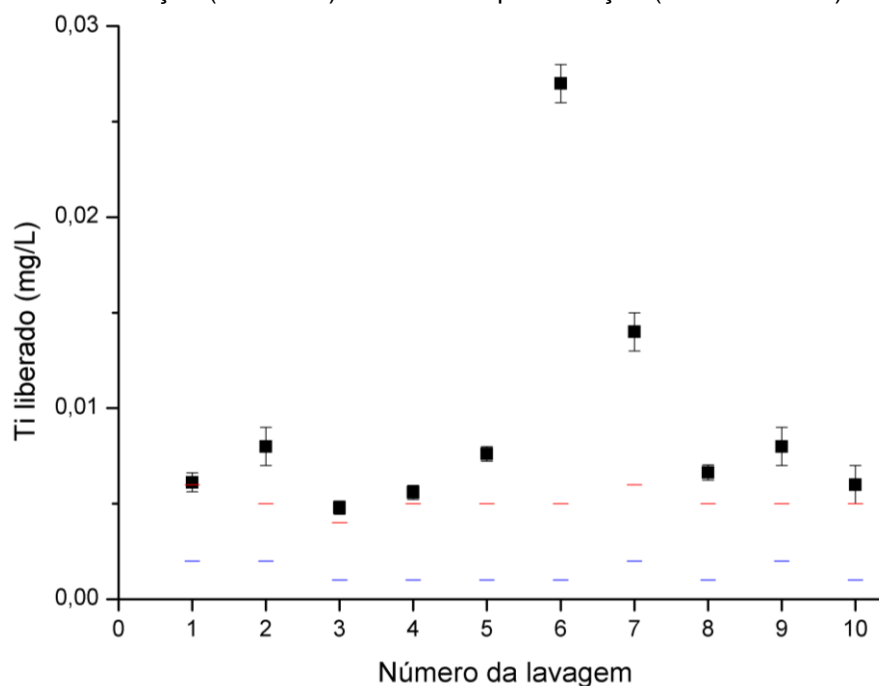
Lavagem	Concentração (mg/L)	Desvio (mg/L)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1	0,005	0,001	0,002	0,006
2	0,014	0,001	0,002	0,005
3	0,018	0,001	0,002	0,006
4	0,006	0,001	0,002	0,006
5	0,008	0,001	0,001	0,005
6	0,002	0,001	0,002	0,005
7	0,015	0,001	0,004	0,013
8	0,013	0,001	0,003	0,010
9	0,007	0,001	0,002	0,008
10	0,003	0,001	0,001	0,005

Fonte: do autor.

#### 5.5.5 Amostra 5

As concentrações de Ti liberadas em cada lavagem da amostra 5 e seus respectivos desvios estão apresentados na figura 69 e na tabela 13, junto com o limite de detecção e o limite de quantificação. Todas as lavagens liberaram concentrações acima do limite de detecção e do limite de quantificação, exceto a lavagem 1 e 10 que ficaram, estatisticamente, no limite de quantificação. A amostra 5 teve o seu pico de liberação de Ti na lavagem 3, seguido pela lavagem 6.

**Figura 69** - Quantidade de Ti liberada pela amostra 5 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).



Fonte: do autor.

**Tabela 13** - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 5 do grupo C.

Lavagem	Concentração (mg/L)	Desvio (mg/L)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1	0,006	0,001	0,002	0,006
2	0,008	0,001	0,002	0,005
3	0,005	0,001	0,001	0,004
4	0,006	0,001	0,001	0,005
5	0,008	0,001	0,001	0,005
6	0,027	0,001	0,001	0,005
7	0,014	0,001	0,002	0,006
8	0,007	0,001	0,001	0,005
9	0,008	0,001	0,002	0,005
10	0,006	0,001	0,001	0,005

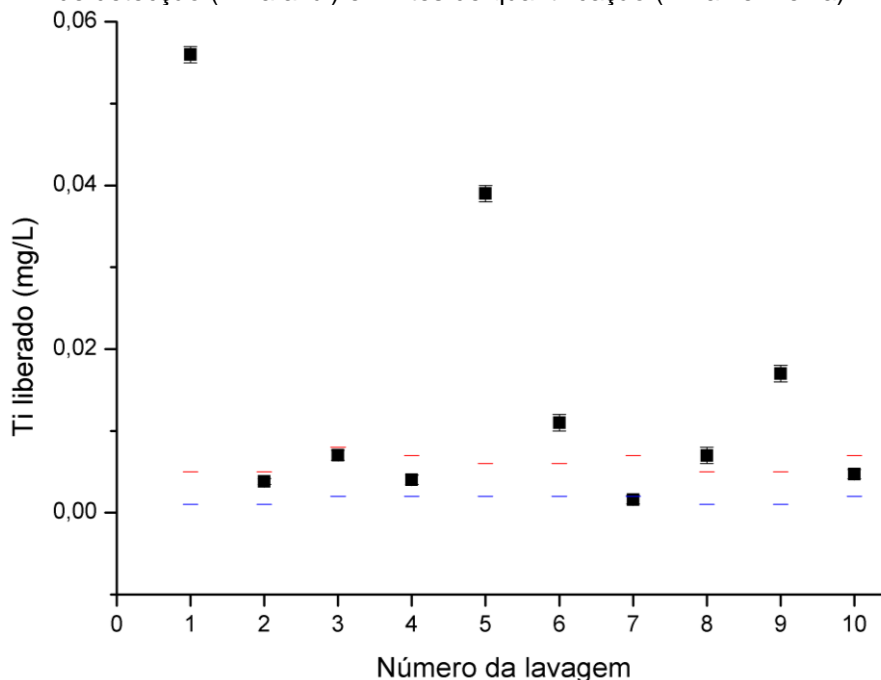
Fonte: do autor.

Nota-se, a partir da figura 69 e da tabela 13, a presença de 3 ciclos de lavagem com liberação nas lavagens 2, 6 e 9. Para a amostra 5, as lavagens 1, 3, 4, 5, 7, 8 e 10 foram lavagens de retenção.

### 5.5.6 Amostra 6

As concentrações de Ti liberadas em cada lavagem da amostra 6 e seus respectivos desvios estão apresentados na figura 70 e na tabela 14, junto com o limite de detecção e o limite de quantificação. Todas as lavagens liberaram concentrações acima do limite de detecção, exceto a lavagem 7. As lavagens 2, 3, 4 e 10 ficaram abaixo do limite de quantificação. A amostra 6 teve o seu pico de liberação de Ti na lavagem 1, seguido pela lavagem 5.

**Figura 70** - Quantidade de Ti liberada pela amostra 6 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).



Fonte: do autor.

Nota-se, a partir da figura 70 e da tabela 14, a presença de três ciclos de lavagem, sendo o que o primeiro tem a lavagem de liberação já na primeira lavagem. Os outros 2 ciclos são formados por 3 lavagens de retenção e uma de liberação. Para a amostra 6, as lavagens 2, 4, 6, 7, 8 e 10 foram lavagens de retenção e as lavagens 1, 3, 5 e 9 foram lavagens de liberação. A lavagem 1 foi considerada lavagem de liberação por ter sido a lavagem da amostra 6 com maior liberação, mesmo não se encaixando na regra descrita na seção 4.4.1.

**Tabela 14** - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 6 do grupo C.

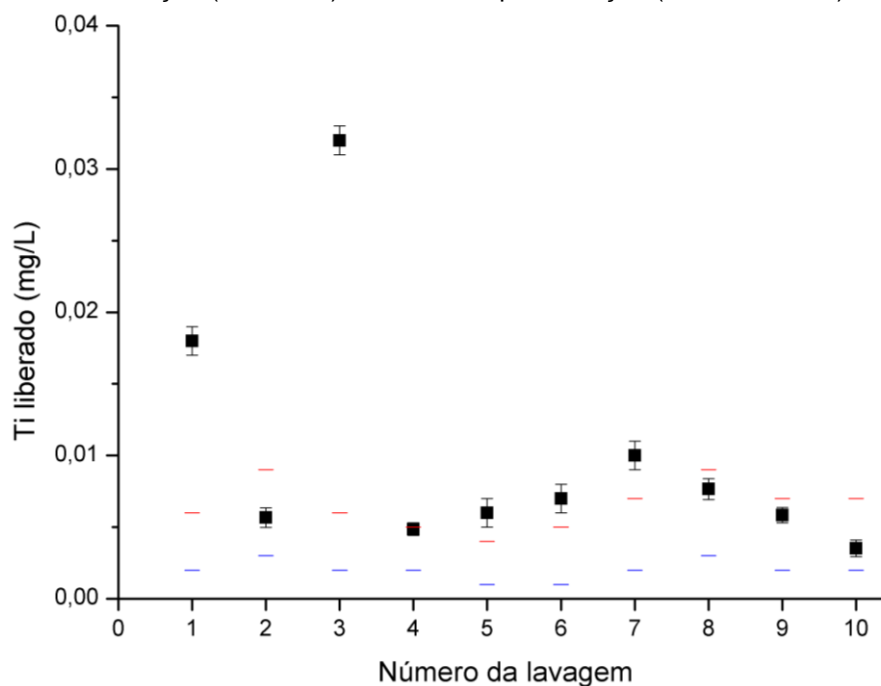
Lavagem	Concentração (mg/L)	Desvio (mg/L)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1	0,056	0,001	0,001	0,005
2	0,004	0,001	0,001	0,005
3	0,007	0,001	0,002	0,008
4	0,004	0,001	0,002	0,007
5	0,039	0,001	0,002	0,006
6	0,011	0,001	0,002	0,006
7	0,002	0,001	0,002	0,007
8	0,007	0,001	0,001	0,005
9	0,017	0,001	0,001	0,005
10	0,005	0,001	0,002	0,007

Fonte: do autor.

#### 5.5.7 Amostra 7

As concentrações de Ti liberadas em cada lavagem da amostra 7 e seus respectivos desvios estão apresentados na figura 71 e na tabela 15, junto com o limite de detecção e o limite de quantificação. Todas as lavagens liberaram concentrações acima do limite de detecção. As lavagens 2, 4, 8, 9 e 10 ficaram abaixo do limite de quantificação. A amostra 7 teve o seu pico de liberação de Ti na lavagem 3, seguido pela lavagem 1.

**Figura 71** - Quantidade de Ti liberada pela amostra 7 do grupo C e seus respectivos desvios, limites de detecção (linha azul) e limites de quantificação (linha vermelha).



Fonte: do autor.

**Tabela 15** - Concentrações e seus respectivos desvios, limite de detecção e limite de quantificação para as lavagens da amostra 7 do grupo C.

Lavagem	Concentração (mg/L)	Desvio (mg/L)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1	0,018	0,001	0,002	0,006
2	0,006	0,001	0,003	0,009
3	0,032	0,001	0,002	0,006
4	0,005	0,001	0,002	0,005
5	0,006	0,001	0,001	0,004
6	0,007	0,001	0,001	0,005
7	0,010	0,001	0,002	0,007
8	0,008	0,001	0,003	0,009
9	0,006	0,001	0,002	0,007
10	0,004	0,001	0,002	0,007

Fonte: do autor.

Nota-se, a partir da figura 71 e da tabela 15, a existência de três ciclos de lavagem, sendo o que o primeiro tem a lavagem de liberação já na primeira lavagem. Para a amostra 7, as lavagens 2, 4, 5, 6, 8, 9 e 10 foram lavagens de retenção e as lavagens 1, 3 e 7 foram lavagens de liberação. A lavagem 1 foi considerada lavagem de liberação por ter sido uma das lavagens da amostra 7 com maior liberação, abaixo apenas da terceira lavagem, mesmo não se encaixando na regra descrita na seção 4.4.1.

### 5.5.8 Ciclos de Lavagem

As sete amostras têm suas lavagens de liberação e suas lavagens de retenção apresentadas na tabela 16. Todas as amostras tiveram 3 ciclos de lavagem, exceto a amostra 3, com 2 ciclos, e a amostra 6, com 4 ciclos.

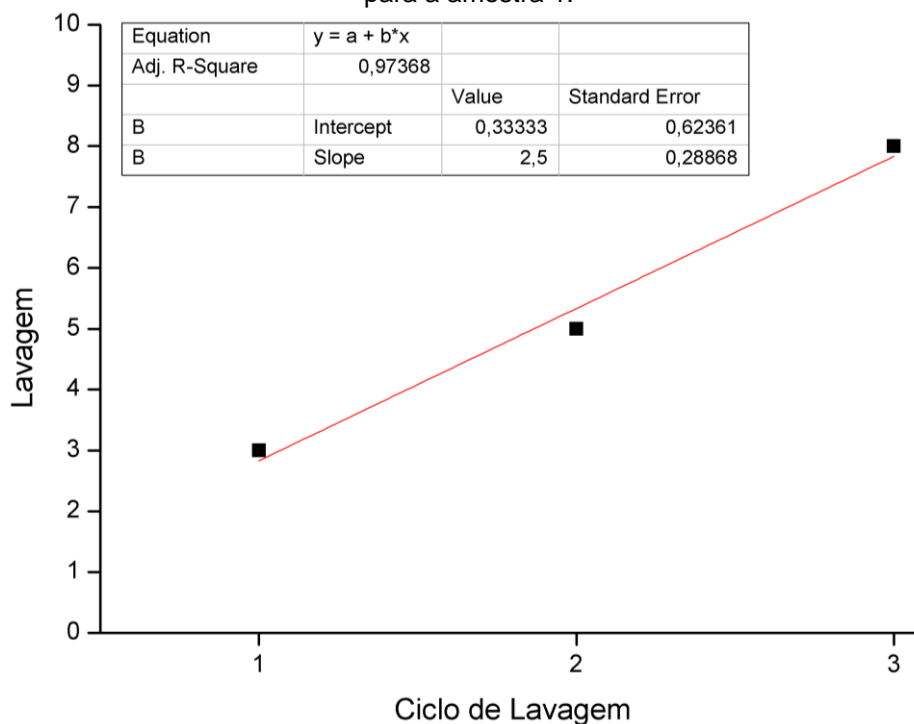
**Tabela 16** - Identificação das lavagens de todas as amostras.

Amostra	Lavagens de retenção	Lavagens de liberação
1	1, 2, 4, 6, 7, 9 e 10	3, 5 e 8
2	1, 3, 4, 6, 8, 9 e 10	2, 5 e 7
3	1, 2, 4, 5, 6, 8, 9 e 10	3 e 7
4	1, 2, 4, 6, 8, 9 e 10	3, 5 e 7
5	1, 3, 4, 5, 7, 8 e 10	2, 6 e 9
6	2, 4, 6, 7, 8 e 10	1, 3, 5 e 9
7	2, 4, 5, 6, 8, 9 e 10	1, 3 e 7

Fonte: do autor.

A figura 72 apresenta o gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 1. Os gráficos para as outras amostras estão no apêndice A. Desses gráficos, temos as equações de reta apresentadas na tabela 17. A partir delas sabemos em qual lavagem aconteceu a lavagem de liberação do primeiro, segundo e terceiro ciclos de lavagem.

**Figura 72** – Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 1.



Fonte: do autor.

**Tabela 17** - Número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem.

Amostra	Função <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>
1	$y = 2,5x + 0,333$	0,974
2	$y = 2,5x - 0,333$	0,974
3	$y = 4x - 1$	1
4	$y = 2x + 1$	1
5	$y = 3,5x - 1,333$	0,986
6	$y = -2,6x - 2$	0,948
7	$y = 3x - 2,333$	0,928

<sup>a</sup> Onde x é o número do ciclo e y o número da lavagem na qual esse ciclo terminou (lavagem de liberação). Fonte: do autor.

O coeficiente angular de cada reta está relacionado com a distância entre as lavagens de liberação (*i.e.* fim do ciclo de lavagem) de cada amostra. Ordenando as amostras a partir do coeficiente angular de cada reta, ou seja, a partir das distâncias entre os ciclos de lavagem de cada amostra, temos a sequência apresentada na tabela 18. Essa sequência separa as amostras com menor distância entre os ciclos de lavagem das amostras com maior distância entre os ciclos de lavagem. As amostras de 100% poliéster da marca Z têm os seus ciclos de lavagem mais espaçados, enquanto as amostras com elastano têm ciclos de lavagem mais próximos comparadas com as amostras sem elastano.

**Tabela 18** - Amostras ordenadas segundo o coeficiente angular, com composição e marca.

Função	Amostra	Composição	Marca
$y = 2x + 1$	4	89% poliéster + 11% elastano	Z <sub>1</sub>
$y = 2,5x + 0,333$	1	87% poliamida + 13% elastano	X
$y = 2,5x - 0,333$	2	100% poliéster	Y
$y = 2,6 - 2$	6	100% poliéster	Z <sub>2</sub>
$y = 3x - 2,333$	7	100% poliamida	K
$y = 3,5x - 1,333$	5	100% poliéster	Z <sub>1</sub>
$y = 4x - 1$	3	100% poliéster	Z <sub>1</sub>

Fonte: do autor.

Essa separação das amostras de 100% poliéster da marca Z e as outras amostras também ocorreu na figura 23 quando ordenadas pela concentração de Ti liberado. Essas informações estão condensadas na tabela 19.

**Tabela 19** - Amostras ordenadas pelo coeficiente angular e pela concentração de Ti liberado após 10 lavagens.

Ordenado pelo coeficiente angular				Ordenado pela concentração de Ti liberado			
Coef. angular	Marca	Comp.	Amostra	Coef. angular	Marca	Comp.	Ti liberado (mg/L)
2	Z <sub>1</sub>	89% PE + 11% E	4	2	Y	100% PE	0,337
2,5	X	87% PA + 13% E	1	7	K	100% PA	0,188
2,5	Y	100% PE	2	4	Z <sub>1</sub>	89% PE + 11% E	0,151
2,6	Z <sub>2</sub>	100% PE	6	1	X	87% PA + 13% E	0,101
3	K	100% PA	7	5	Z <sub>1</sub>	100% PE	0,057
3,5	Z <sub>1</sub>	100% PE	5	6	Z <sub>2</sub>	100% PE	0,040
4	Z <sub>1</sub>	100% PE	3	3	Z <sub>1</sub>	100% PE	0,028

Fonte: do autor.

Vê-se, na tabela 19, que as amostras com 100% poliéster da marca Z são as amostras com os maiores espaçamentos entre ciclos de lavagem e são também as amostras com menor liberação de Ti após 10 lavagens. Já a presença de elastano nas amostras 1 e 4 diminui a distância entre um ciclo de lavagem e outro, mas também diminui a quantidade de Ti liberado, se comparado com as amostras sem elastano. As amostras 2 e 7 têm comportamentos semelhantes nos dois quesitos, assim também como as amostras 1 e 4. Assim, nota-se uma relação entre composição/marca com a quantidade liberada de Ti e o espaçamento entre os ciclos de lavagem, indicando uma resistência maior para os tecidos com ciclos de lavagem mais espaçados.

## 6 CONCLUSÕES

A metodologia de TXRF empregada mostrou seu potencial em determinar Ti em águas de lavagem. Apesar de ser uma tarefa árdua até para técnicas bem estabelecidas, como ICP-OES e ICP-MS, a TXRF foi capaz cumpri-la com méritos, com limite de detecção em torno de uma ordem de grandeza menor que os apresentados por Windler *et al.* (2012) e com desvios muito pequenos comparados aos apresentados por Mackevica *et al.* (2018). A metodologia de TXRF mostrou-se uma vantajosa alternativa às metodologias de ICP-OES e ICP-MS, apresentadas por Windler *et al.* (2012) e Mackevica *et al.* (2018), pelos resultados mostrados e pelas questões levantadas neste trabalho.

O tecido de cada peça foi classificado segundo seu tipo, todos foram classificadas como malhas e nenhuma como tecido ou não tecido.

As fibras de todas amostras tiveram sua espessura medida em torno de 10  $\mu\text{m}$ , e os fios entre 100  $\mu\text{m}$  e 120  $\mu\text{m}$ .

Foi determinada, após 10 lavagens, a liberação de Ti de tecidos sintéticos com proteção UV durante a lavagem para as 7 amostras. Em todos casos a concentração liberada ficou acima do limite de detecção e do limite de quantificação do equipamento, exceto para as amostras 3, 5 e 6 que ficaram abaixo do limite de quantificação. As concentrações liberadas de Ti ficaram entre 0,028 e 0,337 mg/L. Essas concentrações apontam no mesmo sentido dos resultados obtidos por Windler *et al.* em seu trabalho de 2012, onde obteve concentrações entre 0 e 0,7 mg/L.

A porcentagem de Ti liberada pelas amostras 1 e 2, após 10 lavagens, foi de 2,72% e 49,54%, respectivamente. A porcentagem liberada pela amostra 1 está de acordo com os resultados obtidos por Windler *et al.*, que ficaram entre 0,01% e 3,40%, porém, a porcentagem liberada pela amostra 2 está muito acima. As quantidades de Ti liberadas encontradas neste estudo são consideradas, por Mackevica *et al.* e Von Goetz *et al.*, bastante baixas e teriam, indiscutivelmente, pouca contribuição na quantidade de Ti presente no esgoto e no meio ambiente.

A composição e a marca do tecido estão diretamente relacionadas com a quantidade de Ti liberado após 10 lavagens. Há também a influência do elastano no tecido, liberando mais Ti quando junto do poliéster, e menos quando junto da poliamida.

A concentração de Ti liberada nas duas primeiras lavagens de todas as amostras foi determinada, possibilitando um leve entendimento do comportamento da liberação de Ti. As amostras 3, 4 e 6 têm um aumento na concentração de Ti liberada da primeira lavagem para a segunda. Enquanto, para as amostras 2 e 5 existe uma diminuição da primeira para a segunda lavagem. A amostra 1 e 7 tem um aumento menor que o desvio das medidas, estatisticamente ela liberou a mesma concentração de Ti na primeira e na segunda lavagem.

A concentração de Ti liberado nas 10 lavagens para a amostra 1 do grupo B foi determinada, proporcionando uma melhor compreensão do comportamento da liberação de Ti desta amostra. Duas hipóteses foram levantadas, as quais possibilitaram um entendimento mais profundo das amostras do grupo B.

Foi determinada a concentração de Ti liberado nas 10 lavagens para as 7 amostras do grupo C, proporcionando a compreensão do comportamento da liberação de Ti de cada amostra. Verificou-se a existência de ciclos de lavagem, compostos por lavagens de retenção e lavagem de liberação.

A composição do tecido e também a marca do tecido influenciam na distribuição desses ciclos de lavagem pelas lavagens, indicando uma resistência maior para algumas amostras e menor para outras.

A quantidade de Ti liberada no meio ambiente pela lavagem de roupas com proteção UV é, no mínimo, 5 a 32 vezes menor que a quantidade de Ti que chega ao meio ambiente a partir da ingestão de comida por um adulto médio. Assim, a maior preocupação, do ponto de vista ambiental, está na fase de fim de vida das peças, descarte ou reciclagem, e não na fase de uso e lavagem.

## REFERÊNCIAS

APPOLONI, C. R. **Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria** – Texto Experimental para a Disciplina de Física Nuclear. Notas de aula, 2006.

AVILA, A. G. e HINESTROZA, J. P. Smart textiles: tough cotton. **Nature Nanotechnology**, 3, 458-459, 2008.

BENN, T.M. e WESTERHOFF, P. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. **Environ. Sci. Technol.** 42(18), 7025-6, 2008.

BIRKS, L. S. **X-Ray Spectrochemical Analysis**. In: ELVING, P. J. & KOLTOFF, I. M. – Chemical Analysis – A series of monographs on Analytical Chemistry and its applications. New York, Interscience Publishers, v. 11, p. 143, 1969.

CARBONELL, E. *et al.* The TD6 level lithic industry from Gran Dolina, Atapuerca (Burgos, Spain): production and use. **Journal of Human Evolution**, 37, 653-693, 1999.

CHATAIGNIER, G. **Fio a fio: tecidos, moda e linguagem**. São Paulo: Estação das Letras, 2006.

CURIE, L. A. Limits for quantitative detection and quantitative determination. **Analytical Chemistry**, 40, 586-593, 1968.

DELSON, E. *et al.* **Encyclopedia of human evolution and prehistory**. New York: Garland Press, 2000.

ELLENBECKER, M. J. e TSAI, C. S. **Exposure Assessment and Safety Considerations for Working with Engineered Nanoparticles**. Wiley, 2015.

EPICA Community Members. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. **Nature**, 429, 623-628, 2004.

FEYNMAN, R. There's plenty of room at the bottom. **Engineering and Science**, 22-36, 1960.

GERANIO, L. *et al.* The behavior of silver nanotextiles during washing. **Environ. Sci. Technol.** 43(21), 8113-8, 2009.

GILLIGAN, I. The prehistoric development of clothing: archeological implications of a thermal model. **Journal of Archaeological Method and Theory**. 17:15–80, 2010.

GUZMAN, K. A. D., *et al.* Environmental risks of nanotechnology: national nanotechnology initiative funding, 2000 - 2004. **Environ. Sci. Technol.** v. 40, p. 1401-1407, 2006.

HELLAND, A., *et al.* Nanoparticulate materials and regulatory policy in Europe: an analysis of stakeholder perspectives. **J. Nanopart. Res**, 8, 709-719, 2006.

HINESTROZA, J. P. Can nanotechnology be fashionable? **Material Today**, 10, 64, 2007.

HU, L. e CUI, Y. Energy and environmental nanotechnology in conductive paper and textiles, **Energy Environmental Science**, 5, 6423-6435, 2012.

**IBGE. Falta de tempo e de interesse são os principais motivos para não se praticar esportes no Brasil.** Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/15128-falta-de-tempo-e-de-interesse-sao-os-principais-motivos-para-nao-se-praticar-esportes-no-brasil>. Acesso em: 19 jan. 2020.

ISO 105-C06. Textiles – Tests for colour fastness – Part C06: Colour fastness to domestic and commercial laundering. **International Organization for Standardization**, 2010.

ISO 3696. Water for analytical laboratory use -- Specification and test methods. **International Organization for Standardization**, 1987.

JORDÃO, L. **Tecido plano x malha**. Disponível em: <http://lilianjordao.com.br/tecido-plano-x-malha/>. Acesso em: 19 jan. 2020.

KAPLAN, I. **Física nuclear**, 2º ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983, 633p.

KLOCKEMKÄMPER, R. e BOHLEN, A. Elemental Analysis of Enviromental Samples by Total Reflection Fluorescent. **X-Ray Spectrometry**, v. 25, p. 156-162, 1996.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. 3º ed. Michigan. J. Wiley & Sons, INC, 2000, 802p.

LEO, W. R. **Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments**. 2º ed. Revised, 1994, 378p.

LORENZ, C. *et al.* Characterization of silver release from commercially available functional (nano)textiles. **Chemosphere**, 89, 817-824, 2012.

MACKEVICA, A. *et al.* Quantitative characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticle release from textiles by conventional and single particle ICP-MS. **Journal of Nanoparticles Research**. 20, 6, 2018.

MOREIRA, A. C. **Caracterização da Microestrutura de Materiais Porosos por Microtomografia de Raios X e Transmissão de Raios Gama**. Dissertação (Mestrado) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina - PR, 2006.

MURPHY, B. E. **The physico-chemical properties of fullerenes and porphyrin derivatives deposited on conducting surfaces**. Tese (Doutorado) – Trinity College Dublin, Dublin, Irlanda, 2014.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia e por Reflexão Total**. CENA – USP, 1999.

PARREIRA, P. S. **Metodologia de ED-XRF e aplicações com um sistema portátil**. Publicação Técnica, 2007. Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

PEZZOLO, D. B. **Tecidos: história, tramas, tipos e usos**. 4ª edição. São Paulo, Editora Senac, 2013.

PRANGE, A. e SCHWENKE, H. Sample Treatment for TXRF: Requirements and Prospects. **Adv. X-Ray Anal.**, 32, 211, 1989.

REED, D. L. *et al.* Pair of lice lost or parasites regained: the evolutionary history of anthropoid primate lice. **BMC Biology**. 5:7, 2007.

ROCO, M.C. Environmentally responsible development of nanotechnology. **Environ. Sci. Technol.** 39, 106A e112A, 2005.

ROGERS, A. R. *et al.* Genetic variation at the MC1R locus and the time since loss of human body hair. **Current Anthropology**. 45, 105–108, 2004.

SIEGRIST, M. *et al.* Risks and nanotechnology: the public is more concerned than experts and industry. **Nat. Nanotechnol.** 2, 67, 2007.

SOLÉ, V. A. **PyMca**. Versão 5.3.1 [s.l.], 2007. Disponível em: <https://sourceforge.net/projects/pymca/>. Acesso em: 25 jan. 2020.

SPECTRA. Versão 7.2.5.0. Bruker Nano GmbH, 2010, 1 CD.

TOUPS, M. A. *et al.* Origin of Clothing Lice Indicates Early Clothing Use by Anatomically Modern Humans in Africa. **Molecular Biology and Evolution**, 28(1), 29–32, 2010.

VAN GRIEKEN, R.E. e MARKOWICZ, A.A., **Handbook of X-Ray Spectrometry**, 2º ed, New York: Marcel Dekker Inc, 2002, 983 p.

VON GOETZ, N. *et al.* Migration of ag- and TiO<sub>2</sub>-(Nano)particles from textiles into artificial sweat under physical stress: experiments and exposure modeling. **Environ. Sci. Technol.** 47(17):9979 – 9987, 2013.

WEIR, A. *et al.* Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. **Environ. Sci. Technol.** 46, 2242– 2250, 2012.

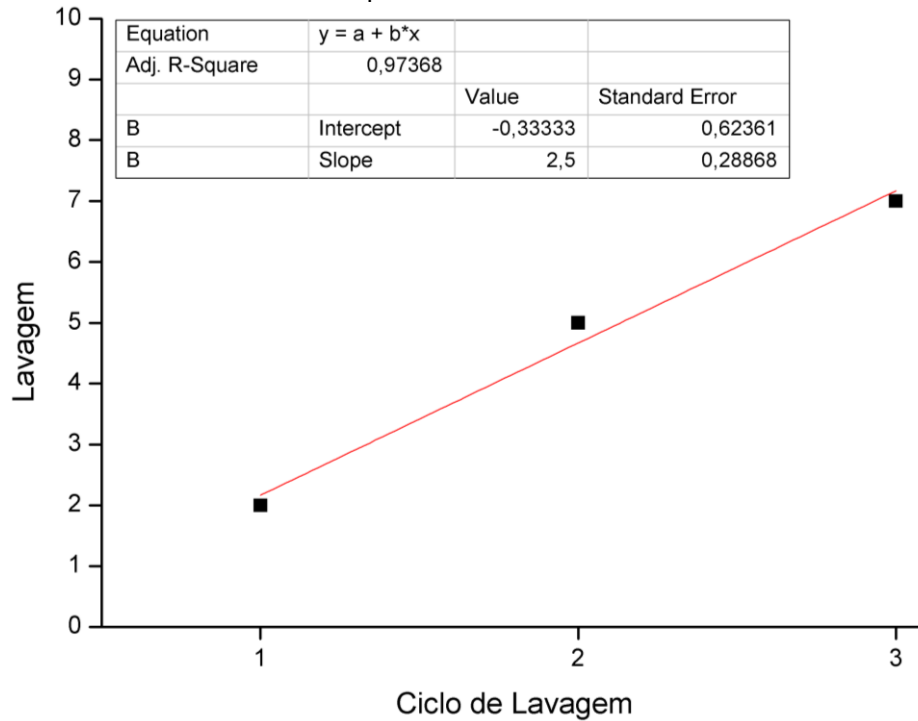
WINDLER, L. *et al.* Release of Titanium Dioxide from Textiles during Washing. **Environ. Sci. Technol.** 46, 8181-8188, 2012.

WOODS, R. A. Sports and Exercise. **U.S. Bureau of Labor Statistics.** 1 – 27, 2017.

## APÊNDICE

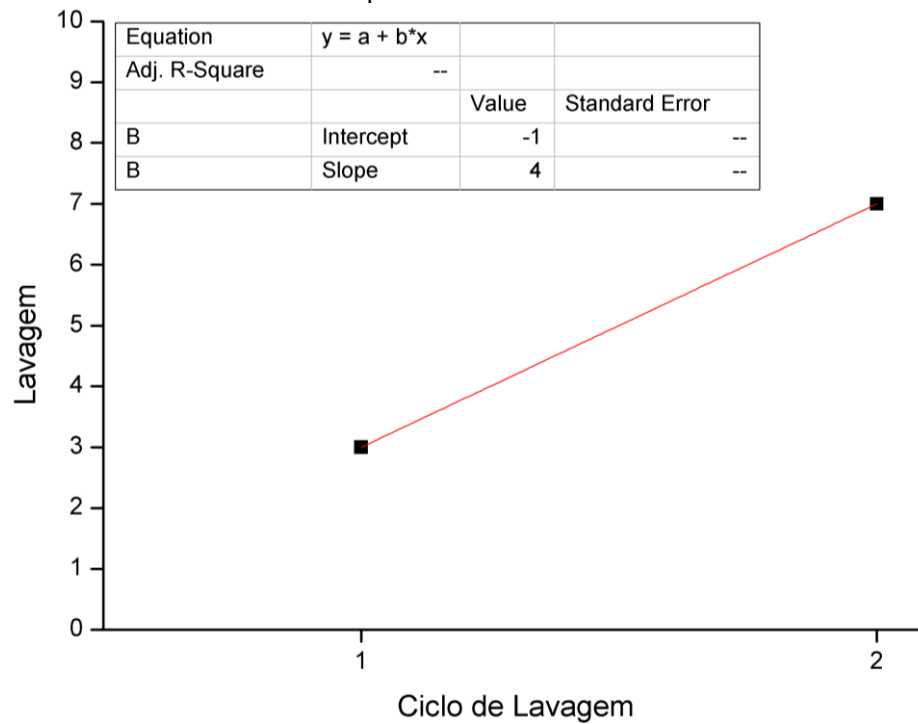
## APÊNDICE A – Gráficos dos Ciclos de Lavagem x Lavagens

**Figura 73** - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 2.



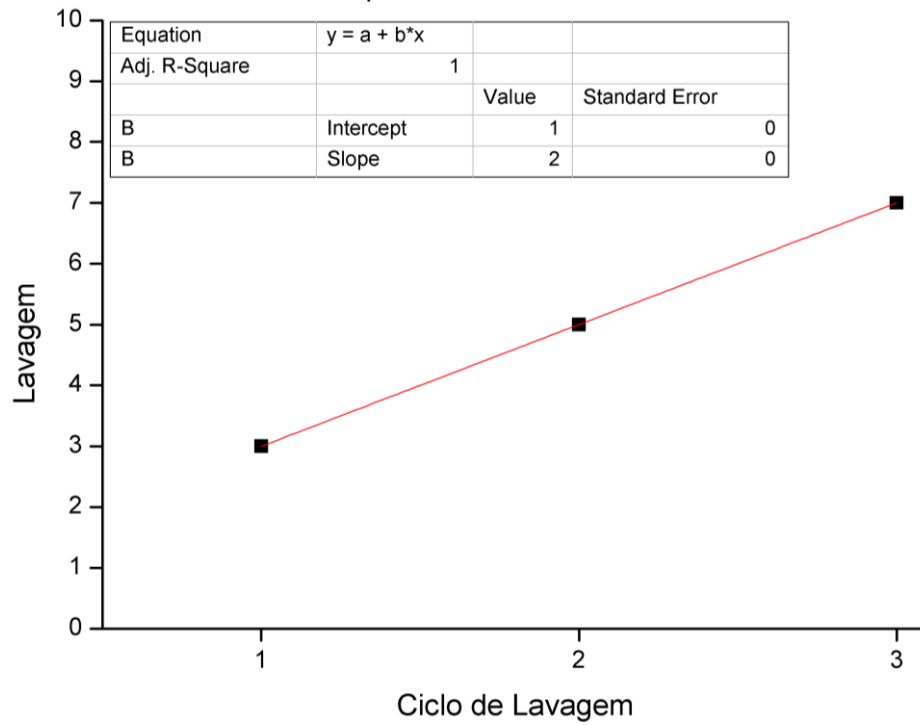
Fonte: do autor.

**Figura 74** - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 3.



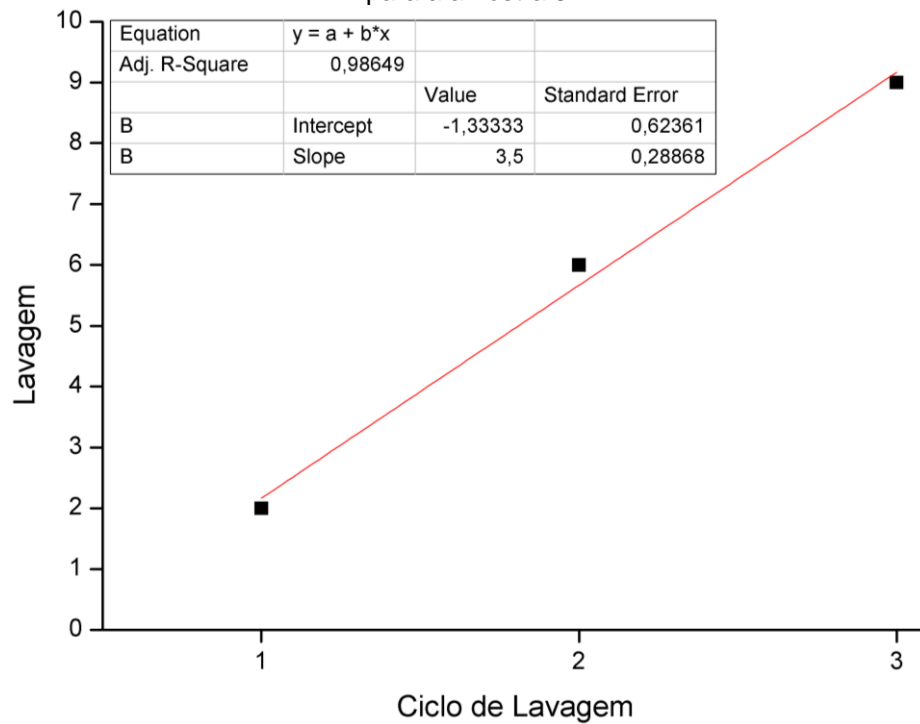
Fonte: do autor.

**Figura 75** - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 4.



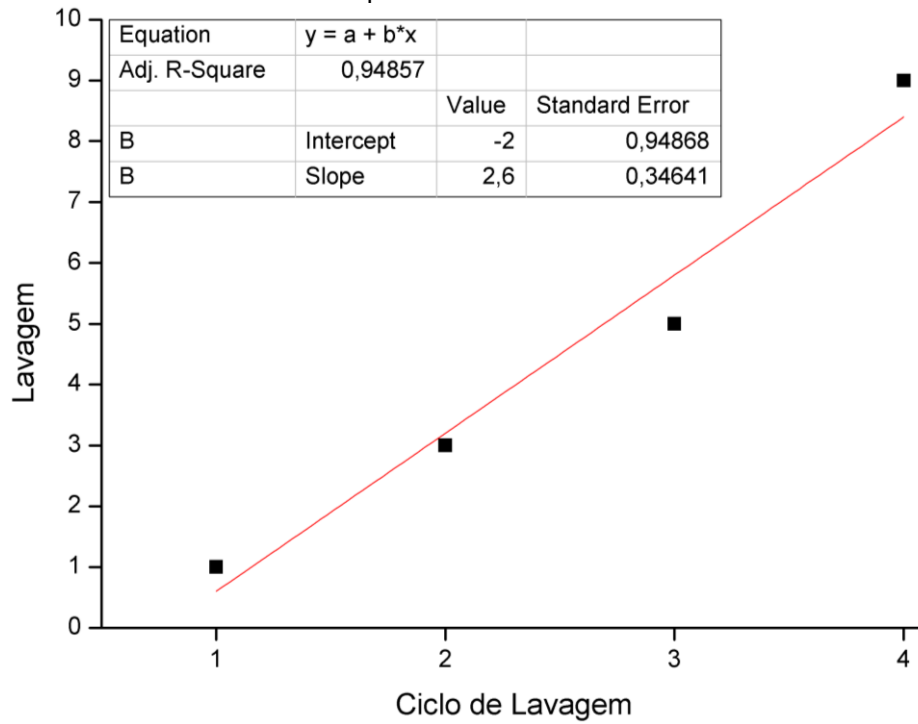
Fonte: do autor.

**Figura 76** - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 5.



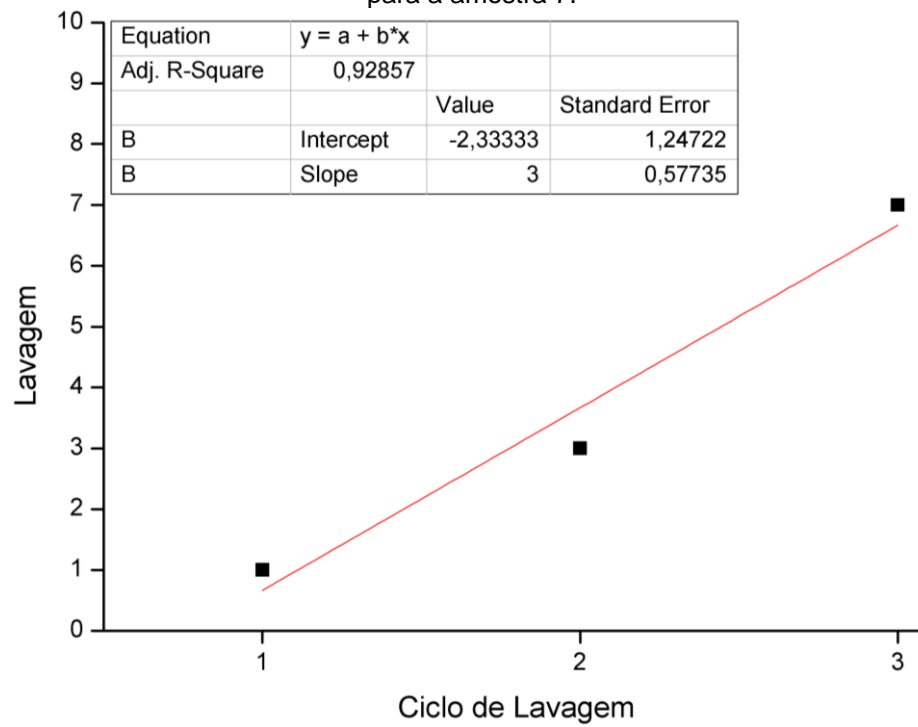
Fonte: do autor.

**Figura 77** - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 6.



Fonte: do autor.

**Figura 78** - Gráfico do número da lavagem de liberação em função do número do ciclo de lavagem para a amostra 7.



Fonte: do autor.