UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ARTES, CIÊNCIAS E HUMANIDADES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TÊXTIL E MODA

MARCELO COSTA

**Recentes avanços na toxidade em têxteis: avaliação da toxicidade do formaldeído em
têxteis via mercado brasileiro atual em relação à globalização**

São Paulo

2018

MARCELO COSTA

**Recentes avanços na toxidade em têxteis: avaliação da toxicidade do formaldeído em
têxteis via mercado brasileiro atual em relação à globalização**

Dissertação apresentada na Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo, como um dos requisitos necessário para obtenção do Título de Mestre em Ciências: Modalidade Têxtil e Moda.

Área de concentração: Materiais e Processos Têxteis

Versão corrigida contendo as alterações solicitadas pela comissão julgadora em 07 de Dezembro de 2017. A versão original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca da EACH-USP e na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP (BDTD), de acordo com a Resolução CoPGr 6018, de 13 de outubro de 2011.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Aparecida Sanches
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Silgia Aparecida da Costa

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO

(Universidade de São Paulo. Escola de Artes, Ciências e Humanidades. Biblioteca)
CRB-8 4625

Costa, Marcelo

Recentes avanços na toxidade em têxteis : avaliação da toxicidade do formaldeído em têxteis via mercado brasileiro atual em relação à globalização / Marcelo Costa ; orientadora, Regina Aparecida Sanches ; co-orientadora, Sílvia Aparecida da Costa. – São Paulo, 2018

74 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda, Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, em 2017
Versão corrigida

1. Indústria têxtil. 2. Testes de toxicidade. 3. Análise toxicológica. 4. Aldeídos. I. Sanches, Regina Aparecida, orient.. II. Sílvia Aparecida da Costa, co-orient. III .Título.
CDD 22.ed. – 677

Costa, Marcelo

Recentes avanços na toxidade em têxteis: avaliação da toxicidade do formaldeído em têxteis via mercado brasileiro atual em relação à globalização

Dissertação apresentada na Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo, como um dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Ciências, Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda.

Área de Concentração: Materiais e Processos Têxteis

Aprovado em ____ / ____ / ____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Julgamento: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Julgamento: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Julgamento: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Julgamento: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico este Projeto à minha Família, aos meus Amigos e a todos que me ajudaram nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram para que este trabalho pudesse ser concretizado, e eu gostaria de agradecer a todas igualmente, em particular:

- Aos amigos e colegas de trabalho: Dilara Rubia Pereira, Regiana Lima, Nilton Roberto Fiorotto, Paulo Sérgio Salvi, Jonathan F. S. Brito, Jorge Marcos Rosa e Adilson da Silva Leite pelo apoio e incentivo incondicionais;

- À minha esposa Katia e aos meus filhos Victoria, Guilherme, Enzo e Giulia;

- Aos meus Pais, pelo exemplo e pela dedicação até hoje a minha família;

- À minha orientadora, Dra. Regina Aparecida Sanches pela paciência e firmeza de sua orientação, e por compartilhar comigo todo o seu conhecimento;

- Ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI-SP, pela possibilidade através do Programa de Apoio a Pesquisa – PAP, de desenvolvimento do estudo.

- E, finalmente, agradeço a todo o pessoal da biblioteca, da secretaria e demais funcionários da Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo, pelo precioso atendimento prestado.

"Não sou obrigado a vencer, mas tenho o dever de ser verdadeiro. Não sou obrigado a ter sucesso, mas tenho o dever de corresponder à luz que tenho." (LINCOLN, 1848)

RESUMO

COSTA, Marcelo. **Recentes avanços na Toxicidade em Têxteis**: avaliação da toxicidade do formaldeído em têxteis via mercado brasileiro atual em relação à globalização. 2017. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo, 2018. Versão Corrigida.

Em 2014, foi criado pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), um grupo de trabalho, autointitulado GT- Segurança Química em Têxteis, vinculado ao CB-17 – ABNT – Comitê Brasileiro de Têxteis ao qual, sua premissa, é criar normalizações nacionais por meio do estudo das legislações e normas internacionais vigentes que versam sobre as questões de toxicidade de produtos têxteis e confeccionados. Onde, sua adaptação, atua diretamente às condições tecnológicas das indústrias nacionais e das necessidades de proteção da saúde dos consumidores. Onze grupos de substâncias, consideradas perigosas, foram inicialmente foco das discussões, que deram origem às sistemáticas de definição qualitativa e quantitativa da presença de classes de produtos químicos em produtos têxteis e confeccionados. No entanto, em razão do volume e da complexidade total do estudo, o objetivo deste projeto foi identificar e quantificar a presença de formaldeído utilizada nos processos de obtenção de fibras, fios, ou tecido, bem como nos processos de beneficiamentos têxteis, com ênfase no residual presente em artigos têxteis e confeccionados, produto este que pode ser encontrado em muitos artigos têxteis e couros, devido a sua presença na composição de uma variedade de auxiliares químicos utilizados no beneficiamento. A Metodologia utilizada foi a pesquisa bibliográfica constituída em procedimento básico para os estudos monográficos, a pesquisa tecnológica que visa à materialização de um produto, protótipo, processo, instalação piloto ou um estudo de viabilização desses e, para análise de dados, utilizou-se a pesquisa quantitativa e os resultados experimentais mostraram que o método adotado foi adequado para a proposta do estudo.

Palavras-chave: Toxicidade em Materiais Têxteis. Nocivos. Formaldeído. Segurança Química em Têxteis.

ABSTRACT

COSTA, Marcelo. **Recent advances in Toxicity in Textiles:** evaluation of toxicity of formaldehyde in textiles via the Brazilian market in relation to globalization. 2017. 74 f. dissertation (Master of Science)-School of Arts, Sciences and Humanities of the University of São Paulo, 2018. Revised version.

In 2014, was established by ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), a working group, self-titled GT-chemical safety in textile, linked to the CB-17-ABNT-Brazilian Committee of textiles which, your premise is to create national normalizations through the study of existing laws and international standards relating to the issues of toxicity of textile and made-up. Where your adaptation, acts directly to the technological conditions of national industries and the needs of protection of consumer health. Eleven groups of substances considered dangerous, were initially focus the discussions, giving rise to systematic qualitative and quantitative definition of classes of chemicals in textiles and made-up. However, due to the volume and the total complexity of the study, the objective of this project was to identify and quantify the presence of formaldehyde used in the process of getting fiber, yarn, or fabric, as well as in cases of processed textiles, with emphasis on the present in residual textile and made-up, this product can be found in many textile and leather due to your presence in a variety of auxiliary chemicals used in processing. The methodology used was bibliographical research consists in basic procedure for the monographic studies, technological research aimed at the materialization of a product prototype, pilot installation process or a feasibility study of these and, for data analysis, quantitative research and experimental results showed that the method adopted was suited to the proposal of the study.

Keywords: Toxicity of Textile Materials. Harmful. Ecotoxicology. Chemical Safety in Textiles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da Cadeia Produtiva Têxtil/Confecção no Brasil	19
Figura 2 - Estrutura molecular do formaldeído- Nomenclatura IUPAC: metanal	36
Figura 3 - Coloração azul após adição do CH_2O no frasco	52
Figura 4 - Titulação da solução estoque de formaldeído com H_2SO_4	53
Figura 5 - Ponto de viragem da titulação de formaldeído do azul para o incolor.	53
Figura 6 - Balões volumétricos com as soluções-padrão utilizadas na construção da curva analítica.....	55
Figura 7 - Variável x 1 Plotagem de resíduos	57
Figura 8 - Variável x 1 Plotagem de ajuste de linha.....	57
Figura 9 - Plotagem de probabilidade normal	58
Figura 10 - Banho-maria ultrassom a $(40\pm 2)^\circ\text{C}$	60
Figura 11 - Filtração da amostra.....	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Corantes dispersos alergênicos.....	35
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Unidades produtivas por segmento	21
Tabela 2- Métodos de Ensaio Elencados pela CE ABNT/CB-17:100.05	28
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do formaldeído.....	38
Tabela 4 - Limites de Formaldeído permitidos na China	39
Tabela 5 - Limites de Formaldeído permitidos no Vietnã.....	40
Tabela 6 - Limites de Formaldeído permitidos na Coréia do Sul.....	40
Tabela 7 - Limites de Formaldeído permitidos na Indonésia	41
Tabela 8 - Limites para a libertação de formaldeído pelas Normas Ecolable e Oeko- Tex. European Ecolabel (Commission Decision 2002/371/EC) and the private Oeko- Tex Standard 100.....	43
Tabela 9 - Limites de Formaldeído permitidos em Taiwan.....	46
Tabela 10 - Curva Analítica – Dados Experimentais	57
Tabela 11 - Resumo dos resultados dos dados experimentais	58
Tabela 12 - Compilação dos resultados do ensaio de formaldeído	63
Tabela 13 - Cotação de preços realizada em 13/01/2017	65
Tabela 14 - Cotação de preços realizada em 13/01/2017	66
Tabela 15 - Cálculo do custo total por ensaio de formaldeído	66
Tabela 16 - Cotação para ensaio de formaldeído em 1 amostra.....	67

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	15
1.1.	Objetivo Geral.....	16
1.2.	Objetivos específicos	16
1.3.	Justificativa	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1.	Cadeia de Valor Têxtil e de Confecção	18
2.2.	Toxicidade na Cadeia de Valor Têxtil e de Confecção no Exterior	21
2.3.	Toxicidade na Cadeia de Valor Têxtil e de Confecção no Brasil	23
2.4.	Pesquisas sobre redução de toxicidade e otimização de processos.....	28
2.5.	Substância Químicas estudadas pela CE ABNT/CB-17:100.05.....	30
2.6.	Alquil e Nonil Fenóis.....	31
2.7.	Corantes Azo – Aminas Aromáticas.....	31
2.8.	Ftalatos	32
2.9.	Fluorcarbonos - PFCs	32
2.10.	Corantes Dispersos Alergênicos	33
2.11.	Metais Pesados	34
2.12.	Pentaclorofenol e Tetraclorofenol.....	35
2.13.	Formaldeído	36
2.13.1.	Características do formaldeído	36
2.14.	Toxicidade.....	37
2.15.	Legislações/Resoluções do formaldeído presente em têxteis no mundo	38
2.15.1.	China.....	38
2.15.2.	Vietnã.....	38
2.15.3.	Coréia do Sul	39
2.15.4.	Indonésia.....	40
2.15.5.	EUA	41
2.15.6.	União Europeia	41
2.15.7.	Japão	42
2.15.8.	Noruega.....	42
2.15.9.	Finlândia	43
2.15.10.	Polônia	43
2.15.11.	Rússia.....	43
2.15.12.	Lituânia	44
2.15.13.	Áustria.....	44
2.15.14.	Taiwan	44

2.15.15.	Alemanha	45
2.15.16.	Brasil	45
2.16.	Métodos de determinação do formaldeído	46
3.	METODOLOGIA.....	50
3.1.	Estudo experimental.....	50
3.2.	Princípio do método.....	50
3.3.	Preparação da acetilacetona “solução Nash”	51
3.4.	Preparação/padronização da solução-estoque de formaldeído	51
3.4.1.	Reagentes utilizados na padronização	52
3.4.2.	Procedimento da padronização da solução-estoque de formaldeído	52
3.4.3.	Cálculo da concentração da solução-estoque de formaldeído	54
3.5.	Preparação das soluções-padrão e construção da curva analítica.	54
3.5.1.	Construção da curva analítica.....	55
3.5.2.	Análise dos dados	55
3.5.3.	Regressão linear simples	56
3.5.4.	Gráficos da curva analítica	57
3.5.5.	Resultado da curva analítica.....	58
4.	RESULTADOS	60
4.1.	Preparação e condicionamento de amostra de ensaio	60
4.1.1.	Cálculo do resultado	61
4.1.2.	Comparativo Interlaboratorial	61
4.1.3.	Análise e comparativo dos resultados - Interlaboratorial	62
4.2.	Análise dos custos do ensaio de formaldeído	63
5.	CONCLUSÃO.....	67
6.	REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

Apesar do constante crescimento anual do mercado têxtil mundial, as indústrias Têxteis e de Confecção brasileiras enfrentam, desde a abertura do mercado na década de 90, forte concorrência de produtos importados, principalmente provenientes da China, Índia, Alemanha, Itália, Vietnã, Bangladesh e Turquia, segundo o Relatório Setorial da Indústria Brasileira (IEMI, 2016).

Entendido como segmento de forte impacto social, com destaque o setor confeccionista, a cadeia empregou em 2015, a nível nacional, 1,53 milhão de profissionais, conforme dados do IEMI e ABRAFAS (IEMI, 2016). Esta quantidade de empregos correspondia a 16,9% do total de trabalhadores alocados na produção industrial, gerando aproximadamente R\$ 126 bilhões em produção, o que corresponde a 5,5% da produção da indústria brasileira (IEMI, 2015).

No início deste milênio, questões como a entrada de produtos “sem procedência” com presença de produtos químicos remanescentes, chamaram a atenção de alguns países, principalmente dos Estados Unidos, Japão e Comunidade Européia. Os países que não tiveram esta preocupação, ou se atrasaram na criação de marcos regulatórios sobre estas pautas, como no caso do Brasil, sofreram ou sofrem até o presente com a possibilidade de comercialização de produtos têxteis e/ou confeccionados contaminados com produtos químicos nocivos a saúde humana. As exportações também afetadas pela omissão do poder público, quer pela ausência destes marcos, pela desinformação dos técnicos, ou ainda pela falta de infraestrutura de laboratórios e centros de pesquisa.

Segundo a Agência de Gestão CT&I (2016), estudos realizados pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea), “Laboratórios de pequeno porte, sem equipamentos de ponta ou equipes multidisciplinares dificultam a competitividade global da ciência brasileira.”

Diante deste cenário, baseado em demanda da indústria e de alguns incidentes ocorridos com consumidores de vestuário contaminados com produtos químicos nocivos a saúde humana, a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) solicitou formalmente a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a criação de um grupo de estudos para tratar sobre estas questões. Em abril de 2014 foi criado a Comissão de Estudos (CE) de Segurança Química em Têxteis – ABNT/CB-17:100.05 – Comitê Brasileiro de Têxteis e do Vestuário.

O CE definiu inicialmente onze grupos de substâncias perigosas a serem estudadas, com foco nos processos industriais de obtenção de fibras, fios ou tecidos, bem como os

processos empregados nos beneficiamentos têxteis. A decisão foi baseada no ZDHC MRSL - Versão 2.

Destas onze substâncias até fevereiro de 2017, a ABNT já publicou seis normas que dispõe sobre métodos laboratoriais para a identificação destas substâncias em têxteis e confeccionados (formaldeído; ftalato; corantes azos, pentaclorofenóis; organosetanosos; nonil e alquil fenóis), três normas estão sendo encaminhadas para consulta pública (metais pesados; fluorcarbonos e corantes dispersos) e duas classes de substâncias não serão estudadas pelo grupo neste momento (pesticidas e polibromatos). O grupo também está desenvolvendo uma norma de requisitos para definição dos limites de concentração aplicáveis a cada grupo de produto.

1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste projeto foi identificar e quantificar a presença de formaldeído utilizada nos processos de obtenção de fibras, fios, ou tecido, bem como nos processos de beneficiamentos têxteis, com ênfase no residual presente em artigos têxteis e confeccionados, produto este que pode ser encontrado em muitos artigos têxteis e couros, devido a sua presença na composição de uma variedade de auxiliares químicos utilizados no beneficiamento.

1.2. Objetivos específicos

- a) Avaliar normas/métodos internacionais para identificação do Formaldeído.
- b) Descrever normalizações nacionais e internacionais já estabelecidos no mundo.
- c) Identificar níveis de aceitação do formaldeído em produtos têxteis no mundo.
- d) Realizar ensaios para a identificação formaldeído utilizando as normalizações já existentes.
- e) Comparar resultados analíticos do formaldeído entre laboratórios.
- f) Apresentar propostas para viabilização dos custos envolvidos no ensaio de formaldeído.

1.3. Justificativa

A proposta do desenvolvimento do Projeto foi devido constatar que o formaldeído é uma substância química volátil que, devido ao seu baixo custo e alto grau de pureza, tornou-se um dos mais importantes produtos químicos industriais e de pesquisa no mundo. Possui ação conservante, sendo utilizado para impedir o crescimento de alguns microrganismos em diversos produtos e em temperatura ambiente. É um gás incolor que volatiliza com facilidade, possui odor forte e irritante, assim como, altamente inflamável e reativo, ou seja, liga-se com facilidade a outras substâncias, originando produtos químicos secundários e poluentes. O formaldeído, em concentrações acima de 0,25%, é considerado potencialmente cancerígeno. Quando se encontra na forma líquida, também é conhecido como formol. (HEWSON, 2008).

De acordo com a Elekeiroz (2015), um dos principais fabricantes de formaldeído, o produto pode ser encontrado em muitos produtos têxteis e couros, devido à sua presença na composição de uma variedade de auxiliares químicos utilizados nas indústrias têxteis e de couro, tais como:

- a) agentes de fixação para corantes reativos e diretos em fibras de celulose;
- b) resinas antirrugas e anti encolhimento utilizadas nos processos de acabamento de produtos de algodão;
- c) resinas usadas em rugas permanentes em artigos têxteis feitos de fibras de celulose, principalmente, em jeans;
- d) adesivos de transferência de calor usados como ligantes em impressão corante;
- e) agente presente em processos de corrosão;
- f) resinas e/ou agentes de ligação em alguns acabamentos e/ou revestimentos especiais;
- g) produtos para curtimento e amaciamento do couro;
- h) agentes antimicrobianos em pastas utilizadas em estamparia à base de água;
- i) conservantes para vegetais e matérias-primas de origem animal.

Em 2003, foi montado um grupo de trabalho com cientistas da *International Agency for Researchon Cancer* (IARC) que reavaliaram os resultados de estudos anteriores e optaram pela reclassificação do formaldeído quanto ao seu potencial cancerígeno. Desta forma, a partir de julho de 2004, a IARC classificou esse composto como carcinogênico, tumor gênico e teratogênico por produzir efeitos na reprodução de humanos e em estudos experimentais, demonstrou ser também para algumas espécies de animais (IARC, 2016; COPENOR, 2016).

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram abordados os principais tópicos relativos à Indústria Têxtil e do Vestuário, sua importância e participação no mercado interno, além de uma visão geral sobre toxicidade em têxteis no mundo e no Brasil.

1.1. Cadeia de Valor Têxtil e de Confecção

A Cadeia de Valor Têxtil e de Confecção é um dos mais tradicionais setores mundiais, tendo na última década um crescimento mundial de 38,5%. Segundo Barioni Neto (2016), o Brasil produziu no ano de 2014, aproximadamente 9,8 bilhões de peças, sendo referência mundial em jeans “*wear*”, “*beachwear*” e cama, mesa e banho, além do destaque na moda feminina, masculina, infantil, fitness e íntima.

De acordo com o Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira (IEMI, 2016), em 2015 a Cadeia apresentou aproximadamente 32.224 estabelecimentos industriais, dos quais 3.002 estabelecimentos no segmento Têxtil e 29.222 estabelecimentos no setor do Vestuário. Durante o período de 2000 a 2014 a cadeia apresentou um crescimento de 76,3% no número de estabelecimentos, sendo 23,2 % no segmento têxtil e 84,4 % no segmento do vestuário (IEMI, 2015). Durante o período de 2011 a 2015 a cadeia apresentou um recuo de 4,3%. Só no último ano estudado, 2015 e relação a 2014, a queda apresentada foi de 2,0% (IEMI, 2016)

Ao longo dos últimos 14 anos, apesar do crescimento do número de estabelecimentos, o segmento têxtil apresentou uma redução significativa no número de pessoas empregadas na taxa de 20,0%, principalmente pelo acesso a novas tecnologias e pela modernização das plantas industriais, as quais proporcionaram o aumento da eficiência e produtividade. (IEMI, 2015). Quando analisado somente o período dos últimos 5 anos, 2011 a 2015, nota-se apenas uma redução de aproximadamente 6,0%, reflexo neste caso da situação econômica e política brasileira (IEMI, 2016).

Com relação ao número de trabalhadores, os dados apontam um crescimento de 5,4% da cadeia, no período de 2000 a 2014, totalizando 1,6 milhões (IEMI, 2015). De 2014 a 2015 o número foi reduzido em aproximadamente 64 mil trabalhadores (IEMI, 2016).

Ainda de acordo com o IEMI (2015), a produção de têxteis e confeccionados no Brasil, no período compreendido entre 2000 a 2014, apresentou um crescimento de 7,4% (fios, linhas, tecidos, malhas e não tecidos) no segmento Têxtil e de 13,4% no segmento do vestuário (vestuário, meias e acessórios, linha lar e outros artigos confeccionados).

Os investimentos realizados, no período de 2010 a 2014, pelas Indústrias da Cadeia, em máquinas equipamentos e instalações apresentou um aumento de 53,1%. De maneira fragmentada o Setor têxtil apresentou 40,7% de aumento nos investimentos no período enquanto o setor do vestuário apresentou um crescimento de 99,0%.

Este expressivo aumento nos investimentos possibilitou o aumento da produtividade da Cadeia Têxtil e de Confecção, apesar dos desafios apresentados, principalmente pelo modelo da política monetária, que desde o final da década de 90 privilegiou as importações.

A Figura 1 demonstra a Estrutura da Cadeia Produtiva e de Distribuição Têxtil e Confecção.

Figura 1 - Estrutura da Cadeia Produtiva Têxtil/Confecção no Brasil

Fonte: IEMI, 2016.

Observa-se que, apesar da distribuição desta indústria abranger todo o território nacional, 50% se concentram na região sudeste, 30% na região sul, 14% na região nordeste, 5% na região centro e cerca de 1% na região norte.

A mesma estrutura pode também ser dividida em dois grandes grupos, sendo a produção de fibras, fios, tecidos planos e de malha e beneficiamentos têxteis, além da produção de artigos confeccionados em todos os segmentos. Na Tabela 1, a distribuição mais detalhada por segmento nos últimos quatro anos.

Tabela 1 - Unidades produtivas por segmento dos últimos quatro anos

Segmentos		2012	2013	2014	2015
Fibras e Filamentos		22	23	19	19
Têxteis	Fiações	440	433	416	391
	Tecelagens	579	557	558	550
	Malharias	764	740	695	682
	Beneficiamento	1247	1227	1288	1272
	Nãotecidos	88	88	88	88
Confeccionados	Vestuários e tricotagem	26703	26688	26535	25956
	Meias e acessórios	958	932	943	827
	Linha lar	1463	1515	1550	1531
	Artigos técnicos e industriais	938	945	914	908
TOTAL		33202	33148	33006	32224

Fonte: ABRAFAS/IEMI, 2016.

Uma cadeia de valor dessa magnitude vem, com o avanço da tecnologia, das transações internacionais, da disseminação da informação e dos direitos do consumidor identificando eventuais obstáculos ao êxito transacional. Dentre essas preocupações, estão contemplados os itens identificação, controle, redução ou eliminação da toxicidade dos produtos têxteis. Tecnicamente, essas tendências influem desde a criação de novos materiais – mais fáceis de reciclar e de reutilizar, que consumam menos água e energia de transformação, menor quantidade de produtos tóxicos e que sejam biodegradáveis ou pelo menos causem baixo impacto ao meio ambiente (BRUNO, 2016).

1.2. Toxicidade na Cadeia de Valor Têxtil e de Confecção no Exterior

A partir da década de 2000, com a globalização, cresceram os interesses de alguns países desenvolvidos sobre esta questão, chamando a atenção principalmente dos Estados Unidos, União Européia e Japão, cuja tendência já era a parcela significativa na produção de artigos têxteis e exportação mundial que iriam se concretizar nos anos seguintes. O avanço dos estudos se intensificou a partir de 2005 com o aumento das exportações têxteis vindas de países sem procedência, conforme relato do IEMI (2008). Um fator relevante para o crescimento da China no comércio internacional foi o fim do Acordo de Têxteis e Vestuários (ATV) em 2005, quando foram abolidas restrições quantitativas às importações de artigos Têxteis e Confeccionados. As exportações chinesas para o mundo passaram de 8% do total exportado, em 1995, para 25%, em 2006, respondendo por 27,2% do total das exportações mundiais de artigos TC, seguida por Hong Kong (8%), Alemanha (6,5%) e Itália (5,7%). A importação se transformou em algo de proporções não calculadas aumentando a preocupação destes países (IEMI, 2008).

O interesse inicial era a criação de Programas de Conscientização com foco na preservação ambiental “Produção Limpa”. Estes países passaram também a olhar para outras questões como a qualidade de vida, criando assim os Certificados Internacionais de Produtos. Atualmente estes programas são conceituados por meio de Requisitos Normativos, exigências fiscais e ensaios comprobatórios, já completamente difundidos há quase duas décadas.

Atualmente muitos países já têm regras e leis em relação à toxicidade em produtos têxteis. A União Européia, por exemplo, controla as importações, o que leva à busca de certificações como a Oeko-Tex® Standard 100 - Confiança nos têxteis, oferecida pelo Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal – CITEVE, dentre outros da CE.

A Oeko-Tex® é um sistema de certificação internacional, realizado nas matérias-primas, produtos em processo e finais do setor têxtil e de confecção em todas as fases de processamento. O objetivo é alcançar produtos isentos de substâncias nocivas para saúde humana. A lista de critérios abrange ensaios a substâncias legalmente proibidas e regulamentadas, substâncias químicas com efeitos nocivos para a saúde e outros parâmetros essenciais em termos de prevenção para a saúde humana (CITEVE, 2015).

A Oeko-Tex® é um sistema modular onde é possível certificar cada fase da cadeia têxtil. De acordo com Müller (2012), a certificação Oeko-Tex® prevê quatro Classes de Produtos, denominadas: Classe I, Classe II, Classe III e Classe IV.

a) Classe I: roupas e materiais têxteis, roupas íntimas, artigos de cama e banho infantis;

- b) Classe II: roupas de contato direto com a pele, com roupa íntima, cama e banho, meias, calças e camisas;
- c) Classe III: têxteis que não entram em contato direto com a pele, ou têm pouco contato com ela, como casacos, sobretudos, artigos de painéis e;
- d) Classe IV: Têxteis para decoração como cortinas, tapetes, forração de móveis, toalhas de mesa.

Segundo o CITEVE (2015), para um produto ser certificado com a etiqueta Oeko-Tex®, todos os seus componentes devem atender os critérios determinados nos testes, desde o material externo, as linhas da costura, os acessórios, botões, zíperes, alças, colchetes, aviamentos, dentre outros. São quinze os institutos membros da Oeko-Tex® na Europa e Japão. Na Alemanha e França, quem executa essa função é o Centro de Certificação Oeko-Tex®. Os testes a substâncias nocivas são baseados numa extensa lista de critérios, atualizada a cada ano e divulgadas mundialmente.

Segundo o Greenpeace Brasil (2012), atualmente são descritos como tóxicos:

- 1) Substâncias legalmente proibidas e regulamentadas como, por exemplo, certos corantes cancerígenos, ftalatos e metais pesados como o níquel;
- 2) Produtos químicos que são prejudiciais à saúde, mas para os quais ainda não existem quaisquer regulamentos legais como, por exemplo, certos corantes alergênicos de dispersão, pesticidas e compostos organoestanosos.

Alguns exemplos de legislações ou Regulamentações em outros países:

- a) China publicou em maio de 2015 a Norma GB 31701-2015 - Código Técnico de Segurança para Produtos Têxteis. A legislação é obrigatória para regulamentação da segurança e qualidade de têxteis no país. Apresentam requisitos técnicos, requisitos de segurança, métodos de ensaios e normas para inspeções (AVIMEC, 2015).
- b) Estados Unidos utiliza-se uma legislação interna, a *Consumer Product Safety Improvement Act* (CPSIA), que fiscaliza a aparência após a lavagem, solidez à fricção, PH e flamabilidade. Trata-se de uma lei sancionada em 14 de agosto de 2008 pelo presidente George Bush. O projeto de lei foi conhecido como HR 4040, definindo níveis aceitáveis de várias substâncias, impondo exigências de testes e documentação dos fabricantes de vestuário, estabelecendo sanções pelo não cumprimento (110th Congress, 2008).
- c) Vietnã estabeleceu o Regulamento Técnico Nacional QCVN 1: 2010/BCT. O Regulamento Técnico estabelece as disposições relativas ao conteúdo de formaldeído e corantes azo em produtos têxteis. Este regulamento técnico aplica-se a organizações

ou indivíduos que produzem, importam, distribuem os produtos têxteis no varejo (SOCIALIST REPUBLIC OF VIETNAM, 2010).

- d) Austrália, através da Comissão Australiana de Competição e do Consumidor (ACCC), decidiu iniciar um sério estudo sobre a temática, após o registro da presença de 22 aminas aromáticas em produtos têxteis usados em contato direto com a pele.
- e) Taiwan publicou em 01/07/2014 o Safety of Textile General Requirements (CNS 15290) que exige a inspeção de qualquer produto, incluindo vestuário para crianças, acessórios de vestuário, toalhas, roupa de cama e roupa íntima, independentemente de serem produzidos internamente ou importados (Intertek, 2013).

1.3. Toxicidade na Cadeia de Valor Têxtil e de Confecção no Brasil

O tema sobre nocivos em têxteis começou a chamar atenção do setor têxtil no Brasil somente com o aumento das transações internacionais, depois da década de 2000, onde a tendência dos investimentos no setor nas duas décadas anteriores foi de aquisição de máquinas e equipamentos, especialmente depois da década de 1990, em função da abertura do mercado brasileiro à competição internacional (GORINI, 2000).

Enquanto isso, um dos selos mais reconhecidos mundialmente iniciava suas atividades em 1992. A Oeko-Tex®, Associação Internacional para a Investigação e Ensaio no Domínio da Ecologia Têxtil, representa atualmente a grande marca para certificação de produtos. O CITEVE, ativo desde 1989, é um dos responsáveis pela acreditação do selo Oeko-Tex® entre outros (Oneco Biofach, 2013).

No Brasil de 2000 a 2006 o cenário era de um lado, empresas concorrendo para atuar no mercado externo como Europa e Estados Unidos e tendo que ceder a obrigatoriedade no atendimento às normalizações internacionais, pois era desta forma que os compradores homologavam seus fornecedores. Do outro lado a falta de legislações para as entradas de produtos têxteis e a não exigência da comprovação da qualidade do produto importado, que acabavam apresentando padrões de qualidade e desempenhos bem inferiores aos exigidos nos mercados mais competitivos. Isto refletia a grande inconsistência nas transações comerciais e o Brasil não podia responder às consequências que as importações dos países emergentes da Ásia, Leste Europeu, Norte da África e Caribe. “A indústria têxtil *stricto sensu* é uma indústria de baixa tecnologia, não havendo fortes barreiras à entrada” (BNDES, 2009).

O Brasil é um dos poucos países que não possui regulamentação para uso de produtos químicos danosos à saúde humana. Nem tão pouco possui legislação específica para controle

de tolerância para a presença residual destes produtos em artigos têxteis e confeccionados. Alia-se a este fato o problema de que a indústria têxtil gera resíduos líquidos e sólidos, em função dos mais de 80.000 produtos químicos utilizados na indústria, dos quais alguns considerados muito perigosos e de difícil tratamento devido à qualidade e quantidade dos mesmos (ANDRADE et al., 2013). Segundo a ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confeção) o setor têxtil, até os anos 2000, utilizava 100 litros de água para produzir 1kg de tecido. Na produção de têxteis, também emprega produtos considerados tóxicos, como metais, solventes, surfactantes e corantes (GOMES et al., 2012; VIJAYARAGHAVAN et al., 2013).

No Brasil, já são adotadas algumas medidas visando à redução da toxicidade, principalmente em despejos nos recursos hídricos. A partir da publicação, em 2005, da Resolução nº 357/ 2005, revisada pela Resolução no 430/2011 pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e o estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes, há a incorporação definitiva na legislação brasileira do uso de ensaios eco toxicológicos visando à avaliação e monitoramento da qualidade de efluentes e de ambientes aquáticos (COMANA - RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011).

No tocante às legislações quanto ao controle de entrada de produtos têxteis contaminados no Brasil, este assunto ainda não se difundiu. Um dos poucos exemplos a cerca deste tema é para o uso de ftalatos utilizados em roupas ou artigos infantis, onde o produto é utilizado em estampas emborrachadas (plastisol). O PROJETO DE LEI Nº 3.222, DE 2012 proíbe os fabricantes de produtos destinados ao público infantil utilizar a substância ftalato nos seus produtos, incluindo roupas.

Em junho de 2016 o Ministério do Meio Ambiente, a Secretaria de Mudanças climáticas e Qualidade Ambiental, o Departamento de Qualidade e Ambiental na Indústria e a Gerência de Segurança Química publicaram o “Anteprojeto de Lei que dispõe sobre o cadastro, a avaliação e controle de substâncias químicas industriais”. O texto contextualiza especificamente sobre o “Controle e Regulação de Substâncias Químicas” e as ações tomadas após a Primeira Conferência Internacional sobre Gerenciamento de Substâncias Químicas (ICCM-1) que ocorreu em 2012. O Brasil, no âmbito desta Ação, realizou em abril de 2013 uma missão técnica a instituições européias, responsáveis pela gestão de substâncias químicas, com o objetivo de se aprofundar no modelo europeu (Regulamentos REACH e CLP) e nos modelos do Canadá e da China. A partir daí foi criado um Grupo de Trabalho (GT) na CONASP (Conselho Nacional da Segurança Pública), com o objetivo de discutir e

propor estratégias para estabelecer o controle sobre o universo de substâncias químicas e seus riscos ao meio ambiente e a saúde humana. Após dois anos de estudos, em junho de 2016, o CONASP aprovou a proposta de Lei, para criação do Cadastro Nacional de Substâncias Químicas Industriais. As onze substâncias químicas, inicialmente estudadas pela Comissão de Estudos (CE) de Segurança Química em Têxteis – ABNT/CB-17:100.05 – Comitê Brasileiro de Têxteis e do Vestuário fazem parte desta lista (Ministério do Meio Ambiente, 2016).

De acordo com Moraes et al. (2014), o avanço da legislação brasileira que introduziu definitivamente o uso dos ensaios eco toxicológicos, não torna dispensável as análises químicas, que apresentam papel fundamental, pois em conjunto com os ensaios de toxicidade auxiliam a interpretação dos resultados, principalmente quando há a presença de fatores que podem interferir ou até mesmo camuflar a toxicidade observada, evitando assim a geração de falsos positivos.

Em 2014, empresas multinacionais como: Adidas, Puma, Levis, Gap Inc, Lbrands, etc., criaram o MRSL – *Manufacturing Restricted Substances List* e um Programa intitulado como “Descarga Zero de Produtos Químicos Perigosos (ZDHC)”. As marcas membro da ZDHC se comprometeram definir e desenvolver uma Lista de Substâncias Restringidas de Manufatura (MRSL) para a indústria de vestuário e calçados. O MRSL aborda as substâncias perigosas potencialmente utilizadas e descarregadas no ambiente durante a fabricação e processos relacionados, e não apenas as substâncias que poderiam estar presentes nos produtos acabados (ZDHC MRSL, 2016).

Uma substância química é um elemento químico e os seus compostos no estado natural ou obtidos por qualquer processo de fabrico. Uma substância química é geralmente identificável por um único número de Chemical Abstracts Service (CAS) ou pelo Color Index (CI). O ZDHC MRSL concentra-se em substâncias químicas listadas por número CAS e número CI, mas também inclui grupos de substâncias para as quais listam substâncias individuais (REACH, 2014).

O ZDHC MRSL inclui 11 grupos de substâncias químicas relevantes e prioritárias: (APEOs / NPEOs (alquilfenol etoxilados); Clorobenzenos; Clorofenóis; Compostos organotin, por exemplo: TBT (tributiltin); Corantes azo; Ftalatos (orto-ftalatos); Metais pesados [cádmio, chumbo, cromo (VI), mercúrio]; Parafinas cloradas de cadeia curta (SCCP); Químicos perfluorados (PFCs); Retardantes à chama baseados em bromados ou clorados e Solventes clorados. Juntamente com substâncias adicionais discutidas com especialistas qualificados do TCC (Comité Consultivo Técnico) da ZDHC e marcas associadas. Várias das substâncias listadas no ZDHC MRSL são regulamentadas em produtos acabados e têm sido

restringidas com sucesso por marcas durante anos. A sua inclusão na lista é consistente com os padrões existentes da indústria (ZDHC MRSL, 2016).

Atenta para este fato, no início de 2014 a ABIT solicitou à ABNT a criação de um grupo de trabalho para atuar na área de toxicidade em têxteis. Criou-se então a CE ABNT/CB-17:100.05, da qual fazem parte os Sindicatos das Indústrias Têxtil e de Confecção de São Paulo (SINDITÊXTIL /SINDIVESTUÁRIO), a ABNT com os comitês de química e têxteis, a ABIT e a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM).

Pautado nas informações do relatório Greenpeace de 20 de Janeiro de 2014, do Programa ZDHC MRSL e pesquisas acerca dos principais ensaios executados na Europa, Ásia e América do Norte, baseados em normas DIN (*Deutsche Industrie Norm*), ISO (*International Standardization Organization*) e AATCC (*American Association of Textile Chemists and Colorists*) e ASTM (*Society for Testing and Materials*), o CE definiu onze grupos de substâncias perigosas a serem estudadas, com foco nos processos industriais de obtenção de fibras, fios ou tecidos, bem como os processos empregados nos beneficiamentos têxteis.

Foram realizadas pesquisas sobre legislações internacionais vigentes no tocante a estas substâncias e os métodos de ensaios utilizados para identificar e quantificar a presença destes tóxicos em produtos têxteis e confeccionados.

Durante as pesquisas constatou-se a extrema importância da análise das substâncias a serem identificadas em têxteis nacionais e oriundos de importação, além da adaptação de laboratórios aptos a realizarem os ensaios propostos pela Comissão de Estudos. No início dos estudos não existiam laboratórios brasileiros preparados para esta demanda. Porém uma forte pressão do mercado fez com que em um curto período de tempo, ações estratégicas dos laboratórios fossem fundamentais para a implementação dos métodos de ensaios, incluindo as traduções, uma vez que as normas técnicas de ensaios eram em diferentes idiomas (alemão, inglês, francês e japonês).

Entende-se que o trabalho que a Comissão de Estudos (CE) mencionado ao longo do trabalho vem investindo energia em estrutura, ou seja, o arcabouço jurídico e normas mundiais sendo traduzidas e aculturadas para a realidade brasileira, de maneira a estruturar as ações de diagnóstico e tratamento da questão dos nocivos no campo têxtil. É uma questão estratégica.

Por último, é necessário que se estabeleçam quais são as competências, formação e qualificação dos profissionais que devem atuar em cada um dos elos desse sistema, sejam eles os realizadores dos ensaios, sejam eles os auditores nas empresas, ou fiscais em órgãos

públicos. Pensando em médio e longo prazo, não se pode tornar refém de entes internacionais, portanto, gradativamente, há que se estabelecerem formas de transferência tecnológica.

A relação inicial dos métodos de ensaios elencados pela CE pode ser conferida na Tabela 2.

Tabela 2 – Métodos de Ensaio Elencados pela CE ABNT/CB-17:100.05

Substâncias	Normas e/ou procedimentos indicados
PFOS e PFOAS – Polifluorcarbonos 8C (PFC'S)	Extração + LC-MS / CEN/TS 15968:2010 - Method for sampling, extraction and analysis by LC-qMS or LC-tandem/MS / Extraction with an organic solvent and detection with LC/MS/MS / Método próprio modificado baseado em DIN 38414-14
Aminas aromáticas/corantes azo	EN 14362-1 + EN 14362-3 / DIN EN 14362-1 e 2 / ISO 17234-1 e 2 / GB/T 17592 / ISO 14362-1 / MAK group III, categoria 1 e 2§35 LMBG 82.02
Corantes dispersos alergênicos	ISO/DIS 16373-2 / DIN 54231 / Extraction with an organic solvent and detection with HPLC/DAD
Alquilfenóis e nonil Fenol	Extração + LC-MS / ASTM D7742-11 / Método Próprio LC-MS / Extraction with an organic solvent and detection with LC/MS/MS / Método proprietário LC-MSMS de acordo com DIN EN ISO 18254:2014-06
Metais Pesados- – chumbo, cádmio, mercúrio, Cromo e Níquel	ISO 17072-1 e 2 / Extraction with simulated gastric solution EN 71-3 / DIN 54233-3:2010 (Para metais pesados solúveis) / ASTM E 1645-01 / Extraction with artificial acidic sweat solution and detection with ICP-MS
Ftalatos	CPSC-CH-C1001-9-3 / DIN EN 15777 (Têxteis) / EPA 8270 (Efluentes) / CPSC-CH-C1001-09.3 / EN 14372:2004 / EM 15777:2009 / Extraction with an organic solvent and detection with GC/MS / Análise quantitativa CG proprietário modificado DIN EN 15777
Fenóis Pentraclorofenol/tetraclorofenol	XPG08/15 / DIN EN ISO 17070 (Têxteis / Couro) / EPA 8270 (Efluentes) / §64LFGB B82.02.8 .2001 (Para PCP, TeCP E TCP) / Extraction with an organic solvent and detection with GC/MS / Análise quantitativa CG proprietária OT 100, DIN EN 12673 modificado
Polibromatos	GB/T 24279 / BS EM 62321 / Extraction with an organic

	solvent and detection with GC/MS / Método próprio
Compostos organoestanosos	ISO/TS 16179 / DIN EN ISO 17353 (Efluentes) / Análise quantitativa CG, DIN ISO 23161 modificado
Formaldeído	ISO 14184-1 / AATCC 112 / JIS L 1041 - Met. 2 / BS 6806 EN ISO 14184-1 e 2 / ISO/TS 17226-1, analysis with HPLC ISO 17226-1, 2 e 3 / GB/T B2912.1 / JIS L 1041 / AATCC 94 (SPOT) / AATCC 112:2008
Pesticidas	MI / EPA 8081 (Efluentes) / Método Próprio (Screening test) / Extraction with an organic solvent and detection with GC/MS / Análises quantitativas GC-MSMS e LC-MSMS

Fonte: Adaptado pelo autor de relatórios públicos do Comitê Brasileiro de Têxteis e do Vestuário - CE 17:700. 04 - ABNT/CB-17

1.4. Pesquisas sobre redução de toxicidade e otimização de processos

Atualmente, existem várias linhas de pesquisa visando redução da toxicidade através de diversos métodos, principalmente no tratamento de efluentes têxteis e na otimização de processos.

Como por exemplo, podem-se citar Caballero-Díaz et al. (2014), onde os autores avaliaram os riscos toxicológicos decorrentes da coexistência de polietileno glicol e um contaminante ambiental conhecido, o 4-nonilfenol, utilizando nanotubos de carbono revestidos de parede única.

Ozturk et al. (2014), propuseram a substituição de doze produtos químicos por produtos com menor tempo de biodegradabilidade e instalação de sistemas de dosagem automática química em uma indústria têxtil, sendo eles: (APEOs / NPEOs (alquil fenol etoxilados); clorobenzenos; clorofenóis; compostos organotin, por exemplo: TBT (tributiltin); corantes azo; ftalatos (orto-ftalatos); metais pesados [cádmio, chumbo, cromo (VI), mercúrio]; parafinas cloradas de cadeia curta (SCCP); químicos perfluorados (PFCs); retardantes à chama baseados em bromados ou clorados e solventes clorados). Segundo o estudo, essas medidas podem reduzir a demanda química de oxigênio (DQO) em 25-50%, além de reduzir o consumo de corantes e auxiliares em 31%.

Koh e Hong (2014), vêm pesquisando amostras de plantas naturais (gallnuts) com efeitos farmacêuticos e de desintoxicação para a aplicação em materiais têxteis. Desta forma, trataram amostras de tecidos de lã e algodão com o extrato vegetal, aplicado por processo

pad-dry, no intuito de desenvolver roupas multi-funcionais, sem efeitos nocivos e sem descartes tóxicos no meio ambiente.

Santos et al. (2015), estudaram a remoção de corante reativos presentes em efluente têxtil através da utilização de basidiomiceto *Pleorotus ostratus* avaliando a descoloração e possibilidade de reuso da biomassa em novos ciclos de tratamento.

Em outro estudo, Borreli et al. (2015), verificaram a toxicidade de efluentes têxteis. Os pesquisadores trataram amostras de efluentes têxteis por irradiação com feixe de elétrons, obtendo remoção da cor em 98% e alta redução na toxicidade para os organismos *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis* e *Brachionus plicatilis* após irradiação na faixa de 2,5 kGy.

O setor de beneficiamentos têxteis é o setor que mais contribui em se tratando de toxicidade, através dos efluentes gerados pelos processos de tinturaria, estamparia e acabamento. Entretanto, pesquisas têm sido efetuadas visando avaliar a toxicidade de vários corantes ou de seus efluentes. De acordo com Rawat, Mishra e Sharma (2016), os corantes do tipo Azo perfazem mais de 70% da demanda global de corantes, que é de aproximadamente nove milhões de toneladas. Devido ao seu potencial genotóxico e carcinogênico, o descarte de aproximadamente metade desta quantia é uma preocupação ambiental e socioeconômica.

Aravind et al. (2016) propuseram um tratamento híbrido para tratamento da toxicidade desse tipo de corante, cujo efluente não tratado foi testado no micro-organismo *Vigna radiata* confirmando sua fitotoxicidade. A remediação foi obtida através de biodegradação após a remoção do residual das espécies de cloro ativo biotóxico através de exposição à luz solar, com redução da toxicidade e de 90% na demanda química de oxigênio (DQO) em 144 h.

Jha, Jobby e Desai (2016) obtiveram valores de descoloração acima de 98% de efluente sintético oriundo do corante diazo *C.I. Acid Red 114* (AR114), através da utilização de folículos da *Ipomoea carnea* Jacq, onde os autores observaram significativa atividade de enzimas oxirredutoras durante o processo de descoloração do corante. A toxicidade do AR114 e a não toxicidade pós-tratamento foram confirmadas por testes de citotoxicidade em células de queratinócitos humanos. Belpaire et al. (2015) pesquisaram os efeitos tóxicos de corantes para a espécie aquática *Anguilla anguilla*. De 91 locais pesquisados na Bélgica pelos autores, 77% apresentaram contaminação de corantes para a espécie *A. anguilla*. Os corantes, Verde Malaquite, Violeta Cristal e Verde Brilhante estiveram presentes de 25% a 58% nas amostras analisadas nessa espécie, todas detectadas ainda na fase de crescimento, levando os autores a concluir que o consumo do peixe por seres humanos deveria ser considerado como não apropriado.

Na mesma linha de pesquisa, os autores Parrott, Barlett e Balakrishnan (2016) verificaram a toxicidade de corantes do tipo Azo e Antraquinona para a espécie *Pimephales promelas*. Os autores constataram que os corantes antraquinônicos (*Acid Blue 80* e *Acid Blue 129*) não causam efeito negativo para as larvas, na concentração testada (7700 and 6700 µg L⁻¹, respectivamente). Entretanto, os corantes azo *Disperse Yellow 7* e *Sudan Red G* apresentaram um decréscimo na sobrevivência das larvas, causando a morte em um período de 4 a 10 dias de exposição. Oliveira et al. (2016) pesquisaram a toxicidade dos corantes têxteis *Direct Black 38*, *Reactive Blue 15*, *Reactive Orange 16* e *Vat Green 3* para a espécie *Danio rerio* e constataram que os corantes testados podem induzir más formações durante o desenvolvimento da larva.

Em outro estudo sobre toxicidade, Abe et al. (2017) avaliaram a toxicidade do *C.I. Basic Red 51* (BR51), um corante sintético, e do Eritrostominona (ERY), um potencial corante natural extraído de fungos, em larvas e alevinos do peixe *Danio rerio*. Os autores concluíram que, sem tratamento posterior, ambos corantes (natural e sintético) podem impactar negativamente no crescimento de larvas da espécie estudada.

1.5. Substância Químicas estudadas pela CE ABNT/CB-17:100.05

Os onze grupos de substâncias perigosas estudadas inicialmente foram: formaldeído, alquil e nonil fenóis, corantes azo que liberam aminas aromáticas, corantes dispersos alergênicos, ftalatos, fluorcarbonos (PFOS e PFOA), compostos organoestanosos, polibromatos, metais pesados, pentacloro/tetraclorofenóis e pesticidas. No entanto, durante as pesquisas o grupo optou em não continuar os trabalhos com as substâncias: pesticida e polibromatos. O pesticida por que a substância já é coberta pelo Ministério da Agricultura, tendo pouca influência em têxteis e atinge especificamente produtos em couro e derivados. De acordo com as pesquisas, o uso do polibromato já foi banido em vários países, por este motivo o grupo entendeu que os esforços para este grupo de substância não seriam necessários neste momento.

Um breve relato sobre estas substâncias listadas no parágrafo anterior e suas interferências à saúde serão descritas no decorrer deste trabalho, no entanto, em razão do volume e da complexidade total do estudo, este trabalho aborda aspectos mais profundos referentes apenas ao Formaldeído residualmente, presente em artigos têxteis e confeccionados.

1.6. Alquil e Nonil Fenóis

Estas substâncias são utilizadas como tensoativos em processos têxteis, sendo empregadas como detergentes, agentes de limpeza industriais, agentes dispersantes, agentes molhantes e em outras categorias de substâncias químicas. Em processos de limpeza e tingimento da indústria têxtil, também são encontrados em pigmentos, solventes ou estabilizadores em tecidos sintéticos (DALTIM, 2011).

Atualmente não há perigos conhecidos para a saúde das pessoas que vistam roupa fabricada com estas substâncias químicas, embora sejam conhecidos os graves riscos ambientais. Não são substâncias biodegradáveis quando libertadas no meio ambiente, podendo infiltrar-se e contaminar a cadeia alimentar humana. São tóxicos à vida aquática e bi acumulativos (SERENO- 2004).

Eles podem alterar o sistema hormonal, causando efeitos na homeostase dos organismos, e alterando assim, o desenvolvimento da espécie. Colborn, Dumanoski e Myers (2012), relatam a possibilidade de efeitos no sistema endócrino de humanos e outros animais serem causados por contaminantes emergentes, entre eles merecem destaque pelo amplo uso os alquilfenóis.

1.7. Corantes Azo – Aminas Aromáticas

De acordo com a Norma BS EN 14362-1:2012, as aminas aromáticas são substâncias nocivas à saúde humana e podem fazer parte de alguns corantes Azo, após a clivagem da molécula. Sob condições específicas, saliva e suor por exemplo, podem ser liberadas e absorvidas pelo corpo humano. Podem ser encontradas em têxteis tintos e estampados. O maior risco é de serem encontradas em corantes como:

- a) Corantes diretos em fibras celulósicas, de cores intensas como o vermelho intenso, escarlate brilhante e tonalidades de preto;
- b) Corantes para fibras nitrogenadas nas tonalidades de vermelho ou escarlate brilhante;
- c) Estampas contendo os tons acima citados.

1.8. Ftalatos

Os ftalatos são um grupo de insumos químicos com propriedades plastificantes, freqüentemente usados para amaciar compostos de cloreto de polivinila (PVC) para deixá-los

mais moles e flexíveis. Na indústria têxtil são usados em alguns corantes, na fabricação do couro artificial e em artigos que usam borracha e PVC (SPINA, 2015).

Nas embalagens dos produtos, raramente há a descrição literal "ftalato". Os nomes mais comuns listados são phthalates, dibutylphthalate (DBP), dimethylphthalate (DMP), diethylphthalate (DEP) ou dioctylphthalate (DOP). Podem até aparecer os nomes em português, como butila, benzila, dibutila, dicitlohexila, dietila, diisodecila, di-2-etilexila e dioctila.

Os ftalatos podem ser encontrados numa grande variedade de têxteis como, por exemplo:

- a) Estampas localizadas feitas com plastisol;
- b) Tecidos soldados em laterais de porta de automóveis e;
- c) Cobertura de laminados sintéticos com PVC.

Afeta o sistema endócrino, é irritante e cumulativo no meio ambiente. Os produtos que contêm ftalatos podem contaminar o ser humano através de contato direto, ou uso, e indiretamente por vazamento para outros produtos de caráter lipofílico ou contaminação geral do ambiente. O ser humano está exposto por ingestão, inalação e exposição dérmica durante a sua vida, incluindo no desenvolvimento intrauterino (De COSTER; van LAREBEKE, 2012).

1.9. Fluorcarbonos - PFCs

O perfluorooctano sulfonado (PFOS) e o ácido perfluoretanóico (PFOA) são utilizados em acabamentos repelentes de água e óleo, formando membranas impermeáveis em vários substratos (LUEBKER, 2005). Estes compostos também podem ser encontrados em uma ampla variedade de outros bens de consumo, incluindo guarda-chuvas, tintas, revestimentos e tratamentos de inibição de manchas em sofás e tapetes.

Por conta da resistência destes compostos no meio ambiente, há preocupações potenciais de saúde e segurança tanto com PFOS quanto com PFOA. Ambos são tóxicos e o PFOA foi identificado como sendo consistente com a categoria de um composto com potencial cancerígeno. Ambos os produtos químicos são persistentes, o que significa que eles possuem alta resistência à biodegradação. Os relatórios científicos indicam que estes produtos químicos acumulam no meio ambiente, em animais e em seres humanos em todo o mundo. A União Europeia proibiu o PFOS e levantou a possibilidade de uma ação semelhante com o PFOA, já nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) deu início a uma ação voluntária junto às indústrias para o término de fabricação do PFOA (PATAGÔNIA, 2013).

Além da baixa biodegradabilidade, estudos recentes vinculados a esses produtos químicos sugerem que o contato pode causar sérios danos ao sistema imunológico em crianças (GRANDJEAN et al, 2012), aumento no risco de adquirir pneumonia intersticial por exposição a PFCs em aplicações por pulverização em estofados em geral (ALGRANTI e MAUAD, 2014) ou ainda aumento na incidência de câncer associada com a poluição causada pelo despejo de PFCs em corpos hídricos (BONEFELD-JORGENSEN et al, 2011).

1.10. Corantes Dispersos Alergênicos

São corantes dispersos que podem induzir reações alérgicas quando em contato direto com a pele. São utilizados principalmente para colorir total, ou parcialmente, substratos produzidos com fibras de poliéster, acetato ou poliamida, além de aviamentos, tais como botões e zíperes.

Além de alergias, podem causar dermatite de contato ou até eczemas em seres humanos ou animais. Existem 22 tipos desses corantes, 10 dos quais utilizados principalmente para o tingimento de poliéster e outros 12 utilizados em acetato, entretanto não permitido quando a solidez ao suor obtiver notas inferiores a 4 (HMS, 2013).

No Quadro 1, a lista dos vinte e dois corantes dispersos alergênicos analisados pela Oeko-Tex®, segundo Norma DIN 54231.

Quadro 1 - Corantes dispersos alergênicos

Disperse Blue 1	Disperse Orange 149
Disperse Blue 3	Disperse Orange 76/37/59
Disperse Blue 7	Disperse Red 1
Disperse Blue 26	Disperse Red 11
Disperse Blue 35	Disperse Red 17
Disperse Blue 102	Disperse Yellow 1
Disperse Blue 106	Disperse Yellow 3
Disperse Blue 124	Disperse Yellow 9
Disperse Brown 1	Disperse Yellow 23
Disperse Orange 1	Disperse Yellow 39
Disperse Orange 3	Disperse Yellow 49

Fonte: Norma DIN 54231.

Em um estudo efetuado por Malinauskiene et al. (2012) foram analisados 121 itens comprados em 13 países na Europa, na Ásia e nos Estados Unidos, sendo que dois deles deram resultados positivos para alguns corantes pesquisados. Um par de meias de mulher, cor marrom, adquirido na Itália continha os corantes *Disperse Yellow 3*, *Disperse Blue 124* e o *Disperse Blue 106*. Um conjunto de calcinha e sutiã, cor preta, adquirido na Índia continha o *Disperse Orange 1*.

1.11. Metais Pesados

O termo "metal pesado" costuma ser associado com contaminação, toxicidade e ecotoxicidade. Tais metais são quimicamente muito reativos e bioacumuláveis, ou seja, os organismos não são capazes de eliminá-los (MACHADO, 2007).

O grau de toxicidade de metais varia de metal para metal e de organismo para organismo, porém, uma característica dos metais pesados é que quando eles entram em contato com o organismo acabam atraindo para si dois elementos essenciais do corpo: proteínas e enzimas. Eventualmente eles se unem a algumas delas, impedindo que funcionem - o que pode levar até à morte (DUFFUS, 2002).

Os principais metais pesados contaminantes na indústria têxtil são o cádmio, o chumbo, o cromo e o mercúrio, que são utilizados em certos corantes e pigmentos usados em têxteis. Esses metais podem se acumular no corpo com o passar do tempo e são altamente

tóxicos, com efeitos irreversíveis que incluem danos ao sistema nervoso (chumbo e mercúrio) ou aos rins (cádmio). Também é sabido que o cádmio causa câncer. O cromo (VI), usado em determinados processos têxteis e couro, é altamente tóxico até em baixas concentrações, inclusive para muitos organismos aquáticos (SERENO, 2004).

Na União Européia, o cádmio, mercúrio e chumbo foram classificados como ‘substâncias prejudiciais prioritárias’, com isso a utilização do cádmio, mercúrio e chumbo foi severamente restrita na Europa, incluindo certos usos específicos das substâncias em têxteis (Greenpeace, 2015).

1.12. Pentaclorofenol e Tetraclorofenol

Segundo PRADO (2016), Pentaclorofenol (PCP) é um composto organoclorado utilizado como pesticida e desinfetante. Produzido pela primeira vez na década de 1930, é comercializado sob muitos nomes comerciais. Pode ser encontrado como PCP puro, ou como o sal de sódio de PCP, este último que se dissolve facilmente em água. Na indústria têxtil e de couro, o PCP é utilizado principalmente na conservação do acabamento.

O PCP tem sido usado como herbicida, inseticida, fungicida, algicida e desinfetante. Algumas aplicações foram em sementes agrícolas (para usos não alimentícios). O seu uso diminuiu devido à sua alta toxicidade e à sua biodegradação lenta.

A exposição em curto prazo a grandes quantidades de PCP pode causar efeitos prejudiciais no fígado, rins, sangue, pulmões, sistema nervoso, sistema imunológico e trato gastrointestinal. Temperatura elevada, transpiração profusa, movimento não coordenado, espasmos musculares e coma são efeitos colaterais adicionais (PRADO, 2016).

O contato com PCP (particularmente sob a forma de vapor) pode irritar a pele, os olhos e a boca. A exposição prolongada a níveis baixos, como os que ocorrem no local de trabalho, pode causar danos ao fígado, rins, sangue e sistema nervoso. Finalmente, a exposição ao PCP também está associada a efeitos cancerígenos, renais e neurológicos.

1.13. Formaldeído

1.13.1. Características do formaldeído

O formaldeído é um gás incolor e altamente reativo a temperatura ambiente. É facilmente polimerizado e solúvel em álcalis, água, entre outros solventes polares, mas possui uma baixa solubilidade em solventes apolares (IPCS, 2005a). Tem como nome oficial metanal, segundo a IUPAC, porém também é conhecido como metil aldeído, aldeído fórmico, entre outros.

É uma substância química volátil, que devido ao seu baixo custo e alto grau de pureza tornou-se um dos mais importantes produtos químicos industriais e de pesquisa no mundo. Por possuir ação conservante sendo utilizado para impedir o crescimento de alguns microrganismos em diversos produtos e em temperatura ambiente, é um gás incolor que volatiliza com facilidade, possui odor forte e irritante, assim como, altamente inflamável e reativo, ou seja, liga-se com facilidade a outras substâncias originando produtos químicos secundários e poluentes. O formaldeído em concentrações acima de 0,25% é considerado potencialmente cancerígeno. Quando se encontra na forma líquida, também é conhecido como formol. Possui 30,03 g de massa molecular e fórmula molecular CH_2O (HEWSON, 2008), sua estrutura molecular pode ser vista na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura molecular do formaldeído - Nomenclatura IUPAC: metanal

Fonte: IPCS, 2005^a.

A Tabela 3 mostra as principais propriedades físico-químicas do formaldeído.

Tabela 3 -Propriedades físico-químicas do formaldeído.

Densidade relativa do gás (Ar =1)	1,04
Ponto de fusão (°C)	-118
Ponto de ebulição (°C)	-19,2
Faixa de inflamabilidade no ar (g/m ³)	87-910
Constante de Henry (Pa.m ³ /mol)	0.02
Pressão de vapor (kPa; °C)	101.3 kPa a -19 °C 52.6 kPa a -33 °C
Taxa de reação específica OH ⁻	15.10-18 m ³ /mol s
Calor de combustão (Kcal/g)	4,47

Fonte adaptada de: BGA, 1985; IPCS, 2005^a.

1.14. Toxicidade

A toxicidade de formaldeído no organismo humano é fonte de extrema preocupação devido às conseqüências adversas que pode causar, como: fraqueza, dor de cabeça, dor abdominal, vertigem, coma, convulsão, diarreia, vômito, irritação e necrose das mucosas e do trato intestinal, depressão do sistema nervoso e dependendo da dose ingerida, morte (CASTAGNATO, 2006). A concentração máxima permitida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária para produtos finais (prontos para uso), atualmente, é de 0,2%, mas apenas na função de conservante e somente durante a fabricação do produto (ANVISA, 2016).

Em alguns casos, a dermatite de contato alérgica (ACD) pode ser atribuída a roupas tratadas com resinas de acabamento têxtil (CARDOSO, BESSEGATO, ZANONI, 2016).

Devido a sua solubilidade em água, o formol é rapidamente absorvido no trato respiratório e gastrointestinal e metabolizado. Embora o formol ou metabólitos sejam capazes de penetrar na pele humana, a absorção dérmica é mais leve, porém podem induzir a dermatites de contato. Desta forma, o formol é tóxico se ingerido, inalado ou tiver contato com a pele, por via intravenosa, intraperitoneal ou subcutânea (LEWIS, 1989).

A produção anual de formol é de aproximadamente 21 milhões de toneladas. Muito utilizado em resinas sintéticas, fenólicas, uréicas e melamínicas nas indústrias de madeiras, papel e celulose; em abrasivos, plásticos, na indústria têxtil e de fundição; em adesivos, conservantes e produção e uso de fungicidas e germicidas (IARC, 2004).

1.15. Legislações/Resoluções do formaldeído presente em têxteis no mundo

1.15.1. China

Segundo Bureaux Veritas (2016), a Administração Geral da China de Supervisão de Qualidade, Inspeção e Quarentena (AQSIQ) e administração de normalização da República Popular da China (SAC) publicaram conjuntamente No. 21 *Announcement* em 2013 China QB/T 4331; REACH SVHC (*Substances of Very High Concern*) e aprovou o novo padrão nacional atualizado GB / T 15107-2013, *Athletic Shoes*, que entrou em vigor em 1º de junho de 2014. Em seguida, a GB / T 15107-2005 com versão atualizada, onde foram adicionados também os testes para identificação de formaldeído livre.

A China possui regulamentação para a entrada de produtos têxteis no país. A normalização divide todos os produtos têxteis em três categorias: produtos para bebês, produtos de contato com a pele e produtos não contato com a pele. Os produtos para bebês devem estar em conformidade com a exigência do Tipo A, os produtos de contato com a pele devem pelo menos estar de acordo com o Tipo B e o não contato pele a pele deve ser pelo menos compatível com o Tipo C. A Tabela 4 a seguir apresenta os limites aceitáveis para o formaldeído (Intertek, 2010).

Tabela 4 – Limites de Formaldeído permitidos na China

Legislação	Requerimento	Categoria A	Categoria B	Categoria C
GB 18401-2010 (National General Safety Technical Code for Textile Products)	Formaldeído (mg/Kg)	≤ 20	≤ 75	≤ 300

Fonte: Intertek, 2010

1.15.2. Vietnã

Segundo Bureaux Veritas (2016), o Vietnã classifica os limites de teor de formaldeído em produtos têxteis, com os métodos de extração: *Method for the determination of the formaldehyde content of textile products* TCVN 7421-1: 2004 (ISO 14184-1:1998) *Textiles – Determination of formaldehyde – Part 1 Free and hydrolized formaldehyde (water extraction*

method). A Tabela 5 a seguir mostra os limites aceitáveis para formaldeído segundo o Regulamento.

Tabela 5 – Limites de Formaldeído permitidos no Vietnã

Regulamento	Requerimento	Produtos têxteis - crianças ≤ 36 meses de idade	Produtos têxteis contato com a pele	Produtos têxteis não contato c/ pele
Regulamento Técnico Nacional – QCVT 1: 2010/BCT	Formaldeído (mg/Kg)	≤ 30	≤ 75	≤ 300

Fonte: Intertek, 2010

1.15.3. Coréia do Sul

De acordo com Bureaux Veritas (2016), a Coréia do Sul regulamenta seus produtos por meio das normas de Requisitos de Auto-Regulação de Segurança: *Korea Certification (KC) Mark for Leather Products Update*: KATS No. 2011 – 0727 e *Korea Certification (KC) Mark for Leather Products Update*: KATS No. 2011 - 0354, que possuem diferentes limites de quantificação. De acordo com os tipos de segmentos, os limites para substâncias restritas são especificados por idade e grau de contato com a pele, conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Limites de Formaldeído permitidos na Coréia do Sul

Regulamento	Requerimento	Vestuário infantil	Roupa íntima	Roupa externa	Cama, mesa e banho
KATS No. 2011 – 0354	Formaldeído (mg/Kg)	≤ 75	≤ 75	≤ 75	≤ 300
KATS No. 2011 – 0727	Formaldeído (mg/Kg)	≤ 75	≤ 75	≤ 300	≤ 300

Fonte: Bureaux Veritas, 2016

1.15.4. Indonésia

De acordo Bureau Veritas (2016), o Ministério da Indústria da Indonésia emitiu um projeto em Junho de 2013, um decreto relativo obrigatoriedade Implementação dos requisitos parciais de SNI (Indonésia Nacional padrão) para toalhas, o *Draft Decree on Mandatory Implementation of Partial Requirements of SNI for Towels*. Estes produtos produzidos devem obedecer às exigências comprovadas por aqueles que têm Certificado de Produto para usar SNI-SP Mark. O certificado do produto com a marcação SP é emitido por um organismo de certificação pelo Organismo Nacional de Acreditação da Indonésia (KAN) e nomeados pelo Ministro da Indústria, através da verificação da conformidade da qualidade dos produtos com Requisitos de SNI. Os ensaios devem igualmente ser efetuados por um laboratório de Acreditados pela KAN e nomeados pelo Ministro da Indústria em conformidade, entre outros, o formaldeído.

Em 17 de fevereiro de 2014, o Ministério da Indústria da República da Indonésia assinou o Decreto No. 07 / M-IND / PER / 2/2014, que declara que certas roupas de bebê importadas ou produzidas, distribuídos e comercializados na Indonésia devem cumprir as normas nacionais indonésias (SNI 7617: 2013). Os produtos devem obedecer ao formaldeído e metal pesado extraível, especificados na norma e devem cumprir os requisitos de certificação de marcação SNI (SPPT-SNI). Cada produto deve ser afixado com a marca SNI. Este decreto entrou em vigor em 17 de maio de 2014 e substitui o decreto anterior, que entrou em vigor em 2012 (N.º 72 / M-IND / PER / 7/2012). Os limites de detecção para formaldeído estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Limites de Formaldeído permitidos na Indonésia

Regulamento	Requerimento (Substâncias químicas perigosas restritas)	Toalhas	Vestuário Infantil ²
Draft Decree on Mandatory Implementation of Partial Requirements of SNI for Towels	Formaldeído (ppm)	20 ppm	≤ 75
Requirements for Baby Clothing According to SNI 7617:2013	Formaldeído (ppm)	≤ 75	Não detectável ¹
1. Based on SNI ISO 14184-1 when less than 20mg/kg reported "not detected". 2. Os Produtos abrangidos são: roupas para bebês, incluindo acessórios em contato direto com a pele, feitas de tecidos; tipos e misturas de fibras, para lactentes até aos 36 meses de idade como fraldas e itens relacionados para bebês.			

Fonte: Bureaux Veritas, 2016

1.15.5. EUA

Nos EUA, os limites para formaldeído em têxteis é descrito como prioridade química, aparece na April 2016 – *Seventeenth Edition* da Lista de Substâncias Restritas (RSL) da – *American Appareland Footwear Association* (AAFA), com um limite permitido de 5 ppm, conforme descrito no *Washington Children's Safe Product Act Reporting*. As atualizações para o RSL incluem entre outras a redução do limite de não detecção de formaldeído e adição do método de formaldeído ISO 14184-1.

1.15.6. União Européia

A União Européia por meio das legislações: (*European Union REACH Regulation* (EC) No 1907/2006, Annex XVII); (*European Union POPs Regulation* (EC) No. 850/2004, Annex I) e (*Amended by Regulation - EU*) 2015/2030, não mencionam o uso de formaldeído em têxteis. Na ausência de legislação europeia relativa ao nível máximo de Formaldeído que pode ser liberado de têxteis, os resultados da pesquisa foram em comparação com os limites estabelecidos pelos dois sistemas de rotulagem de riscos: o Rótulo Ecológico europeu (Decisão 2002/371 / CE da Comissão) e o Privada Oeko-Tex Standard 100, que consideram a proteção ecológica e do consumido. O limite é de 300 mg / kg para os têxteis que não estejam

em contato com a pele como materiais decorativos, em ambos os esquemas. Para os têxteis em contato direto com a pele, o rótulo ecológico estabeleceu um limite de 30 mg/kg e o Oeko-Tex Standard 100 estabeleceu 75 mg/kg. Além disso, a Oeko-Tex Standard 100 estabeleceu que o limite para os têxteis não devesse libertar mais de 20 mg / kg de formaldeído, conforme descrito na Tabela 8 seguir (CHEM TEST, 2015).

Tabela 8 - Limites para a liberação de formaldeído pelas Normas Ecolable e Oeko-Tex. European Ecolabel (Commission Decision 2002/371/EC) and the private Oeko-Tex Standard 100.

Regulamento/Norma	Têxteis para bebês	Têxteis em contato direto com a pele	Têxteis sem contato direto com a pele	Materiais para decoração
Ecolable	ND	30 mg/kg	300 mg/kg	300 mg/kg
Oeko-Tex	< 20 g/kg	75 mg/kg	300 mg/kg	300 mg/kg

Fonte: Piccinini, Senaldi, Summa, 2007

1.15.7. Japão

A legislação do Japão (Law 112) Lei Japonesa 112 é um ato que regula produtos domésticos que contêm substâncias nocivas. Uma das principais exigências da lei que diz respeito à regulação do formaldeído (JIS L 1041 / Lei Japonesa 112, promulgada em 1975). Segundo a legislação o limite do formaldeído de produtos têxteis destinados às crianças com menos de 2 anos de idade deve ser ‘Não detectável’ (0,05 (A-A0) - ou 16 ppm). Para roupa íntima, roupa de dormir, luvas e meias e limite é de 75 ppm (European Communities, 2007).

1.15.8. Noruega

A Regulamentação Norueguesa relativa às restrições à produção, importação, exportação, venda e utilização de produtos químicos e outros produtos perigosos para a saúde

e o ambiente, promulgada em 2004: 0 ppm para produtos têxteis destinados às crianças com idade inferior a 2 anos; 100 ppm para os têxteis que estão normalmente em contato com a pele, 300 ppm para os têxteis que normalmente não estão em contato com a pele. Além disso, se os rótulos indicarem que as roupas devem ser lavadas antes da utilização, os limites indicados serão aplicados aos artigos após a lavagem, seguindo as instruções marcadas pelos símbolos de conservação no rótulo (LINO, 2011).

1.15.9. Finlândia

De acordo com o Decreto Finlandês relativo às quantidades máximas de formaldeído em certos produtos têxteis (210/1988), alterado pelo Regulamento (CE) no 974/1999 é de 30ppm para os produtos têxteis destinados às crianças com menos de 2 anos de idade, 100 ppm para os têxteis que normalmente estão em contato com a pele e 300 ppm para os produtos têxteis que não estão normalmente em contato com a pele, incluindo têxteis decorativos (LINO, 2011).

1.15.10. Polônia

O Regulamento Portaria Conselho de Ministros de 19 de Outubro de 2001 sobre a segurança e rotulagem em produtos têxteis de 17 de Dezembro de 2001 ao qual foi promulgada em 2001 (Regulamento de Segurança e Têxtil Marcação) informa que 20 ppm para produtos têxteis destinados às crianças com idade inferior a 3 anos; 150 ppm para produtos têxteis em contato direto com a pele; 300 ppm para produtos têxteis que não estão normalmente em contato com a pele e 500 ppm para produtos decorativos. Informações segundo o relatório: INDITEX Clean toWear (LINO, 2011).

1.15.11. Rússia

Segundo a norma obrigatória da Federação da Rússia para utilização de concentrações máximas permitidas de Formaldeído Livre em Têxteis, os limites máximos de formaldeído permitidos são: ‘Não detectável’ para produtos têxteis destinados às crianças com menos de 1 ano de idade; 75 ppm para têxteis para roupa interior e roupa de cama; 300 ppm para têxteis para camisas e similares; e 1000 ppm para têxteis para casacos, ternos e semelhantes. Informações segundo o relatório: INDITEX Clean toWear (LINO, 2011).

1.15.12. Lituânia

A Regulamentação da Lituânia: HN 96: 2000 - (Normas e Regulamentos de Higiene, 2001), os limites máximos permitidos de Formaldeído Livre em Têxteis são: 120 ppm para produtos têxteis destinados às crianças com idade inferior a 2 anos; 75 ppm para os têxteis que estão normalmente em contato com a pele e 300 ppm para os produtos têxteis sem contato direto com a pele (BUREAUX VERITAS, 2016).

1.15.13. Áustria

O Regulamento do Ministro Federal do Ambiente, Juventude e Família de 12 de fevereiro de 1990 da Áustria (sobre as restrições em comercialização de substâncias com rotulagem contendo formaldeído, preparações e produtos acabados - Regulamento Formaldeído). O Regulamento Têxtil prevê que um teor de chumbo superior a 0,15 por cento do formaldeído livre, que entrem em contato com a pele quando utilizado como previsto, deve possuir a informação: "Contém formaldeído". Recomenda-se lavar a roupa para uma melhor tolerância da pele antes de usar. ", e o rótulo deve ser claramente visível e legível de ser feito em um tamanho de fonte mínimo de 1,8 mm. (BUREAUX VERITAS, 2016).

1.15.14. Taiwan

O departamento de inspeção regional de Taiwan decidiu implementar um sistema de inspeção obrigatório para produtos têxteis e de vestuário produzidos e vendidos em Taiwan, e os importados para Taiwan. O sistema de inspeção foi desenvolvido de acordo com a norma CNS 15290 de Taiwan, "Segurança de têxteis (requisitos gerais)". A primeira fase do sistema, "Vestuário e acessórios de vestuário para lactentes com menos de 24 meses ou com uma altura inferior a 86 cm" foi implementada em 1 de Julho de 2011. A segunda fase do sistema, "Vestuário, roupa interior, toalhas, blusas, Cama" foi implementado em 1 de janeiro de 2012.

De acordo com as disposições do sistema obrigatório de inspeção, os produtos têxteis e de vestuário importados para Taiwan devem estar em conformidade com a norma CNS 15290. Enquanto isso, rótulos devem todos ser anexado a todos os produtos. Uma vez que um produto passou inspeção obrigatória, deve ser acompanhado por uma marca de inspeção de mercadorias que podem ser anexados ao produto, sua etiqueta ou outros materiais de

embalagem. Além disso, o departamento de inspeção de Taiwan proíbe os varejistas de vender têxteis que não estejam acompanhados pelas marcas de inspeção necessárias. A regulamentação apresenta diferentes limites aceitáveis de acordo com cada tipo de produto conforme mostra a Tabela 9 (INTERTEK, 2011).

Tabela 9 - Limites de Formaldeído permitidos em Taiwan

Item de teste	Método/teste	Têxteis para bebês	Produtos Têxteis em contato direto com a pele	
		≤2 anos de idade ou 86 cm altura	2 ~ 12 anos de idade	>12 anos de idade
Formaldeído livre	CNS 15580-1: 2012 comply with CNS 14940:1990	20 ppm	75 ppm	75 ppm

Fonte: Intertek, 2011

1.15.15. Alemanha

De acordo com o anexo 9, nº 2 da "norma alemã "Bedarfsgegenstände" (Commodity Goods Ordinance), os têxteis que contenham mais de 1500 mg/ kg de formaldeído devem ser marcados com a seguinte menção: "Contém formaldeído, para evitar reações cutâneas sensíveis ou alérgicas, recomenda-se lavar a roupa antes de usar" (BUREAUX VERITAS, 2016).

1.15.16. Brasil

Os limites permitidos de formaldeído presentes em têxteis no Brasil ainda estão em fase de estudos e determinação pelo CE. Atualmente, no caso de exportação utiliza-se as normas da União Européia (OEKO TEX), sendo 30 mg Kg⁻¹ ou 2,5 mg/L na migração aquosa ou limite máximo de 16 mg/Kg conforme NBR ISO 14184-1.

1.16. Métodos de determinação do formaldeído

Em geral, os métodos utilizados para a detecção do formaldeído são:

- a) JIS L 1041 – 1983 - Norma Japonesa específica a análise e métodos de determinação de resinas de acabamento em têxteis e o método de determinação de formaldeído livre.
- b) ISO / EN 14184-1: 2011 - *Textiles - Determination of formaldehyde - Part 1*. Já se tornou uma Norma Brasileira em 2014, inicialmente utilizada para determinação de formaldeído em couro. A ISO e os métodos japoneses são essencialmente os mesmos. O formaldeído livre é medido e, provavelmente, apenas uma pequena quantidade de formaldeído hidrolisável. O formaldeído é extraído de uma amostra em água e medido com um espectrofotômetro visível. O limite de detecção para os dois métodos é de 16 $\mu\text{g g}^{-1}$. As normas ISO para testes formaldeído fornecem um acordo internacional em relação ao método de ensaio.
- c) ISO / EN 14184-2: 2011- *Textiles - Determination of formaldehyde - Part 2: Released formaldehyde (vapour absorption method)*. A norma ISO 14184-2: 2011 especifica um método para determinar a quantidade de formaldeído libertado nas condições de armazenamento acelerado a partir de um tecido sob qualquer forma por meio de um método de absorção de vapor. O procedimento destina-se a ser utilizado na gama de formaldeído libertável no tecido entre 16 mg/kg e 3500 mg/kg quando determinado por este método. O limite inferior é de 16 mg/kg. Abaixo desse limite, o resultado é relatado como "não detectável". O método NBR ISO 14184 – 2 (método absorção ao vapor) é utilizado para determinação de formaldeído maiores que 30 mg/Kg e em têxteis alguns limites de detecção utilizam valores inferiores ou indetectáveis à 16 mg/Kg. O método 2 apresenta resultados mais elevados do que o método 1. De acordo com a ISO 14184 parte 2 - “O método exige o uso de substâncias e/ou procedimento que pode ser prejudicial à saúde se as preocupações não adequadas forem feitas. Refere-se apenas à adequação técnica e não absolve o usuário de obrigações legais relativas à saúde e segurança em qualquer fase.”.
- d) - AATCC *Test Procedure* 112 e *Japanese Law* 112 - O método descrito na AATCC e na norma japonesa são idênticos ao apresentado na ISO / EN 14184-1:2011.
- e) Este método de teste é aplicável a tecidos que podem liberar formaldeído, particularmente tecidos com produtos químicos contendo formaldeído.
- f) - ISO / TS 17226: 2008. (IUTCS/IUC 19) - *Leather – Chemical tests - Determination of formaldehyde content* - especifica dois métodos para a determinação de formaldeído

livre e liberado em couros. Um método é relativamente simples em relação ao equipamento de laboratório (método colorimétrico), enquanto o outro necessita de equipamento mais sofisticado (cromatografia líquida de alta resolução - HPLC). O método HPLC é seletivo e não sensível a extratos coloridos.

- g) DIN EN 53315 - *Testing of leather Determination of Formaldehyde content in leather*. Método alemão substituído em 2004 pela DIN ISO/TS 17226:2004-01.
- h) AATCC 112 ("*closed jar test*") – o formaldeído livre e hidrolisável pode ser capturado por este processo. A amostra de teste é suspensa sobre uma solução aquosa de um frasco selado, a uma dada temperatura durante um tempo específico. O formaldeído gasoso libertado é absorvido pela água. O formaldeído reage com a acetilacetona resultando em um complexo colorido, medido com um espectrofotômetro visível. Quantidade de formaldeído é expressa em mg de formaldeído por grama de tecido (mg/Kg, ou ppm). A margem para o nível "zero" em amostras de baixo nível de erro é de cerca de 75 ppm. Este tem sido o predominante método utilizado pela indústria têxtil norte-americana. (AATCC Manual Técnico, o método de teste 112).
- i) Procedimentos Operacionais Padrão: SOP-A-011 Ed.1 e SOP-A-012 Ed.2. Estes procedimentos são propriedade da Inditex S.A. e foram desenvolvidos pela Universidade de Santiago de Compostela. Eles descrevem em detalhe todos os requisitos de manipulação e qualidade do procedimento analítico para determinar a substância ou substâncias.
- j) BS 6806:2002 - *Textiles. Determination of formaldehyde*. Método para determinação de formaldeído total e livre (método de extração de água) utilizando ácido cromotrópico. O método fundamenta na reação do formaldeído com uma solução de ácido 1,8 – dihidróxinaftaleno – 3,6- dissulfônico produzindo uma cor roxa em solução.
- k) GB/T 2912.1:2009 - *Textiles - Determination of formaldehyde - Part 1: Free and hydrolyzed formaldehyde (water extraction method)*. Norma chinesa, o método é similar ao da ISO/ EN 14184-1.
- l) GB/T 2912.2:2009 - *Textiles - Determination of formaldehyde - Part 2: Released formaldehyde (vapour absorption method)*. Esta parte de GB / T 2912 especifica um método para determinar a quantidade de formaldeído libertado nas condições de armazenamento acelerado a partir de têxteis sob qualquer forma por meio de um método de absorção de vapor. Esta parte destina-se a ser utilizada na gama de formaldeído libertável no tecido entre 16 mg/kg e 3500 mg/kg. O limite de detecção é de 16 mg/kg. Abaixo desse limite, o resultado é relatado como "não detectável".

- m) GB/T2912.3:2009 - *Textiles - Determination of formaldehyde. Part 3: High performance liquid chromatography method* - HPLC. Método de extração de água.
- n) - AATCC Test Method 94:2007 - Finished in Textiles: Identification. A metodologia engloba a identificação de vários tipos de produtos, incluindo o formaldeído. A análise é qualitativa.

2. METODOLOGIA

O CE realizou pesquisas acerca dos principais ensaios executados na Europa, Ásia e América do Norte. Notou-se grande similaridade entre os métodos existente e, após um consenso, foi definida em apenas utilizar a NBR ISO 14184-2 que já era utilizada pelo ABNT/CB-011 – COURO, CALÇADOS E ARTEFATOS DE COURO, onde o método de extração em têxteis era similar ao de extração em couro.

Uma equipe técnica interna do Laboratório de Ensaio Têxteis do SENAI SP foi acionada para auxiliar o pesquisador a iniciar os estudos sobre estes métodos com adequações aos equipamentos já existentes buscou-se, então, quais os tipos de métodos existentes para atender o ensaio para identificação do formaldeído, a fim de determinar a infraestrutura necessária. Finalmente, realizou-se a aquisição das normas para tradução e adaptação, levantamento dos reagentes, equipamentos utilizados para os ensaios e treinamentos técnicos.

Optou-se em adotar a pesquisa tecnológica (desenvolvimento experimental), ao qual é um tipo de pesquisa científica aplicada, que visa à materialização de um produto, protótipo, processo, instalação piloto ou um estudo de viabilização desses (adaptado de Valeriano, 1998). A pesquisa experimental está relacionada a experimentar, gerar inovações, testar materiais, elaborar e formular novos elementos, simular eventos, fazer estudos de laboratório, estudos com protótipos, estudos de amostras criteriosas (JUNG, 2004). Para ser pesquisa experimental, precisa apresentar as propriedades: manipulação das variáveis; amostragem aleatória; coleta de dados imparcial e controle das variáveis pelo pesquisador (GIL, 2002, p. 48).

Esta metodologia consiste em um sistema de supervisão, controle e aquisição de dados - SCADA – *Supervisory, Control and Data Acquisition*, descrita por Côrte (2014)

Quanto à abordagem e classificação da pesquisa foi utilizada a pesquisa quantitativa, utilizada para parâmetros estatísticos e análise dos dados.

A classificação da pesquisa quanto ao local de realização foi à pesquisa de laboratório também chamada *in vitro*. Usa condições artificiais totalmente manipuladas pelo pesquisador e ocorre em condições (temperatura, pressão, concentrações e quantidades de substâncias, escolha das amostras a serem analisadas, tempo, equipamentos aferidos, etc.), extremamente controladas (GIL, 1991).

2.1. Estudo experimental

O método escolhido pelo laboratório e o mais utilizado para a determinação de formaldeído livre em materiais têxteis foi do pentano-2,4 diona, também conhecido como método acetilacetona. O método foi o descrito na NBR ISO 14184 -1, considerado um método mais simples, rápido, preciso e econômico para as medições de formaldeído em amostras aquosas.

No método escolhido para os testes, o formaldeído foi extraído de uma amostra têxtil com água a 40°C. Em condições, o ácido acético, tampão acetato de amônio, acetilcetona e formaldeído reagiram para formar a dimetilpiridina, substância ligeiramente amarela e o seu máximo de absorção em solução aquosa é de 412 nm. A intensidade da cor da solução aquosa é proporcional à concentração de formaldeído. A quantidade de formaldeído foi então determinada por espectroscopia no visível, utilizando o método da curva analítica.

Um método analítico instrumental é geralmente calibrado pela observação das repostas (y) aos diferentes níveis do composto de interesse (x). Na prática, uma curva analítica é obtida a partir da quantidade medida y de amostras de concentração x conhecida, provenientes de um conjunto de padrões.

A curva analítica é a forma mais usual de se executar a calibração de um método instrumental, que consiste em preparar padrões com concentrações conhecidas do composto de interesse o mais próximo da realidade da amostra em estudo. Na maioria das vezes, existirá uma relação linear entre a concentração do composto de interesse e sinal de resposta do equipamento.

2.2. Princípio do método

O objetivo da análise estatística foi de avaliar a qualidade da curva analítica dando maior confiabilidade e rastreabilidade nos resultados obtidos, o software utilizado foi o Excel - análise de dados – regressão, ao qual seu nível de significância chega a 95%.

O próprio software gera os gráficos dos resíduos (desvios) utilizados nos cálculos da regressão; ele não gera gráfico relativo a Tabela ANOVA. A única informação importante da Tabela ANOVA na regressão é a estatística F. Quanto maior for o resultado de F melhor é a qualidade da curva analítica.

Os equipamentos e reagentes utilizados nos ensaios foram os seguintes:

- a) Balões volumétricos de 50 mL

- b) Erlenmeyer de 125 mL
- c) Pipetas graduadas de 1, 5 e 10 mL
- d) Funil de separação
- e) Papel de filtro qualitativo
- f) Cubetas do espectrofotômetro
- g) Espectrofotômetro visível
- h) Banho-maria com ultrassom
- i) Balança com precisão 0,2 mg
- j) Água destilada em conformidade com a ISO 3696;
- k) Reagentes acetilacetona (Nash). O reagente escurece sua cor em 24h, convêm que o reagente seja preparado 48 horas antes do uso.
- l) Solução de formaldeído aproximadamente 37%

2.3. Preparação da acetilacetona “solução Nash”

A realização do ensaio inicia com a preparação da solução de Nash, uma vez que sua estabilidade exige um tempo mínimo de 24 horas. O reagente é preparado para que seja possível realizar a leitura colorimétrica do formaldeído no espectrofotômetro a 412nm.

Os reagentes utilizados para a solução foram: acetato de amônio; ácido acético glacial; acetilacetona e água destilada em conformidade com a ISO 3696 - *Water for analytical laboratory use – Specification and test methods*.

Para a preparação da solução Nash pesou-se 15g de acetato de amônio e dissolveu-o em cerca de 80 mL de água em um béquer. Foram adicionados na mistura 0,3 mL de ácido acético glacial mais 0,2 mL de acetilacetona. A mistura foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e completando com água até a marca. O reagente foi armazenado em um frasco âmbar e ficou em repouso por 24 horas.

2.4. Preparação/padronização da solução-estoque de formaldeído

Preparou-se uma solução-estoque de $1500 \mu\text{g. mL}^{-1}$ de formaldeído diluindo 0,95 mL de formaldeído a 37% em 250mL de água e padronizou a solução estoque conforme anexo A da norma NBR ISO / EN 14184-1: 2011.

2.4.1. Reagentes utilizados na padronização

- a) Sulfito de sódio (Na_2SO_3) = 1 mol/L feita dissolvendo 32 g de Na_2SO_3 anidrido por 250 mL de água;
- b) Timolftaleína 0,25 g em 25 mL de etanol e;
- c) Ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,01 mol/L).

2.4.2. Procedimento da padronização da solução-estoque de formaldeído

Pipetou-se 50 mL de Na_2SO_3 no erlenmeyer, adicionando em seguida duas gotas de indicador de timolftaleína. Foi necessário adicionar algumas gotas de ácido sulfúrico (H_2SO_4), até que a cor azul desaparecesse.

Pipetou-se 10 mL de solução estoque de formaldeído no frasco. A solução foi titulada com H_2SO_4 até que a cor desaparecesse em seguida o volume de H_2SO_4 gasto foi registrado. A Figura 3 mostra a Coloração azul após adição do CH_2O no frasco.

Figura 3 - Coloração azul após adição do CH_2O no frasco.

Fonte: O Autor, 2017

A Figura 4 apresenta da titulação da solução estoque de formaldeído com H_2SO_4 .

Figura 4 - Titulação da solução estoque de formaldeído com H_2SO_4

Fonte: O Autor, 2017

A Figura 5 mostra o ponto de viragem da titulação de formaldeído do azul para o incolor.

Figura 5 - Ponto de viragem da titulação de formaldeído do azul para o incolor.

Fonte: O Autor, 2017

2.4.3. Cálculo da concentração da solução-estoque de formaldeído

Cálculo da concentração de formaldeído na solução-estoque, em $\mu\text{g mL}^{-1}$, a partir da equação 1:

$$\frac{V_a \times 0,6 \times 1000}{V} \text{ (eq.1)}$$

(1 mL de 0,01 mol/L de H_2SO_4 é equivalente a 0,6 mg de formaldeído)

Onde,

Va: é o volume de ácido sulfúrico utilizado: 25,01 mL

V: é o volume de amostra utilizada: 10 mL.

O cálculo da média dos resultados foi utilizado para determinar a concentração da preparação da curva de calibração, para análise colorimétrica.

$$\mu\text{g.mL}^{-1} = 25,01 \times 0,6 \times 1000 / 10 = 1500,6 \mu\text{g mL}^{-1}$$

$$\text{Concentração do formaldeído} = 1500,6 \mu\text{g mL}^{-1}$$

2.5. Preparação das soluções-padrão e construção da curva analítica.

A calibração é um processo de comparação. Na metrologia, a comparação de um equipamento que desejamos calibrar com um padrão, que pode ser outro equipamento (padrão) ou algum material padrão. Na área química a comparação pode ser feita utilizando medições obtidas de um material chamado de Material de Referência Certificado (MRC), como materiais certificados internacionais (ISO GUIDE). Consideramos que cada quantidade do material de referência utilizado é a mesma, pelo menos no que diz respeito às propriedades do analítico (ESTATCAMP, 2015).

No caso NBR ISO 14184-1 o método prevê a possibilidade da preparação e padronização gerando a curva analítica a partir de uma solução de formaldeído 37% PA.

A solução-padrão para a construção da curva analítica foi preparada diluindo-se 2,5 mL da solução-estoque ($1500,6 \mu\text{g.mL}^{-1}$) em 250 mL de água destilada. Esta solução contém $75 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de formaldeído.

2.5.1. Construção da curva analítica

Preparou-se as soluções-padrão da curva analítica, diluindo 100 μL ; 200 μL ; 500 μL 1mL e 2 mL da solução-padrão de 75 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ em balões de 50 mL acertando o traço com água destilada.

As soluções-padrão da curva analítica são: 0,15; 0,30; 0,75; 1,50 e 3,00 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Em balões volumétricos, cinco mililitros de acetilacetona são adicionados a cinco mililitros de cada padrão utilizados na construção curva analítica e mantidos em banho-maria a 40 °C, durante 30 minutos, para o desenvolvimento da cor.

A Figura 6 mostra os balões volumétricos com as soluções-padrão utilizadas na construção da curva analítica.

Figura 6: Balões volumétricos com as soluções-padrão utilizadas na construção da curva analítica.

Fonte: Autor, 2017

As soluções-padrão foram levadas a um espectrofotômetro visível e foram feitas as leituras das absorbâncias em 412 nm conforme Tabela 10 acertando o zero com o branco da reação: 5mL de água destilada + 5mL de acetilacetona.

2.5.2. Análise dos dados

A Tabela 10 mostra os dados da curva analítica (dados experimentais).

Tabela 10 – Curva Analítica – Dados Experimentais

Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dosagem	Absorbância (nm) leitura
0,15	0,026
0,30	0,046
0,75	0,104
1,5	0,210
3,0	0,419

Fonte: O Autor, 2017

2.5.3. Regressão linear simples

Nos casos onde os erros presentes no eixo x são desprezíveis em relação aos do eixo y, busca-se o melhor ajuste que minimiza os desvios no eixo y entre os pontos experimentais e os valores previstos pelo modelo. Uma vez que alguns desses desvios (tecnicamente conhecidos como os resíduos em y) são positivos e outros negativos, é sensato minimizar a soma dos quadrados dos resíduos, uma vez que estes quadrados passam a ser positivos. Isso explica o uso freqüente do termo método dos mínimos quadrados para o procedimento. A reta necessária é calculada sobre esse princípio. A Tabela 11 mostra o resumo dos resultados dos dados experimentais.

Tabela 11: Resumo dos resultados dos dados experimentais.

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,999924872
R-Quadrado	0,999849751
R-quadrado ajustado	0,999799667
Erro padrão	0,002278556
Observações	5

ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	1	0,103648	0,103648425	19963,8	7,81678E-07
Resíduo	3	1,56E-05	5,19182E-06		
Total	4	0,103664			

	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95,0%	Superior 95,0%
Interseção	0,003454395	0,001511	2,286903917	0,106258	-0,001352727	0,008261516	-0,0013527	0,00826152
Variável X 1	0,138197899	0,000978	141,2933083	7,82E-07	0,135085173	0,141310626	0,13508517	0,14131063
Desvio padrão relativo	0,707747601							

Resultados dos resíduos			
Observação	Y previsto	Resíduos	Resíduos padrão
1	0,02418408	0,001816	0,920251252
2	0,044913765	0,001086	0,550469927
3	0,107102819	-0,003103	-1,572411043
4	0,210751244	-0,000751	-0,380706682
5	0,418048093	0,000952	0,482396547

Resultados da probabilidade	
Valores espermentais	
Percentil	Y
10	0,026
30	0,046
50	0,104
70	0,21
90	0,419

Fonte: O Autor, 2017

2.5.4. Gráficos da curva analítica

Para melhor esclarecimento o pesquisou escolheu demonstrar, mais claramente, os resultados dos dados experimentais através dos Gráficos também elaborados no Software Excel. A Figura 7 mostra a variável x 1 plotagem de resíduos

Figura 7: Variável x 1 Plotagem de Resíduos.

Fonte: O Autor, 2017

Já a Figura 8 Mostra a variável x 1 plotagem de ajuste de linha

Figura 8: Variável x 1 Plotagem de ajuste de linha

Fonte: O Autor, 2017

A Figura 9 mostra a plotagem de probabilidade normal

Figura 9: Plotagem de probabilidade normal

Fonte: O Autor, 2017

2.5.5. Resultado da curva analítica

O resultado da curva analítica é realizado pela equação 2:

$$y = 0,138198x + 0,003454 \quad (\text{eq.2})$$

A equação 3 mostra o resultado final.

$$\text{Resultado LQ} = 10 \times \frac{0,001197}{0,138198} = 0,12 \mu\text{g.g}^{-1} \text{ ou } 0,12 \text{ mg.L}^{-1} \quad (\text{eq.3})$$

Para análise dos resultados, utilizou-se uma ferramenta estatística para avaliar a qualidade da curva analítica, foi calculado o desvio padrão relativo (RSD) na manipulação dos padrões, cujo resultado foi de 0,7%, ou seja, menor do que 1%. O (R^2) coeficiente linear ficou próximo a um, mais precisamente o resultado foi 0,999.

A exatidão dos resultados dos testes de repetibilidade mostrou que o desvio padrão da curva analítica foi inferior a 1%, indicando que a repetibilidade do instrumento foi satisfatória. O coeficiente de regressão da curva foi de 0,999 e o limite de quantificação foi de 0,12 mg L⁻¹.

O limite de quantificação do formaldeído refere-se à quantidade mínima que pode ser detectada pela curva analítica do Laboratório, ou seja, não são detectados valores menores do que 0,12 mg.L⁻¹. Este resultado indica que é possível detectar a presença do formaldeído em limites bem inferiores do que requisitado na norma NBR ISO 14184-1.

Limite de detecção, ou LOD (*limit of detection*), é a mais baixa quantidade de um analito que pode ser distinguido da ausência dessa substância (um valor em branco) dentro de um intervalo de confiança declarado (geralmente 1%). O limite de detecção é calculado a partir da média do desvio padrão do branco e algum fator de confiança. Outra consideração que afeta o limite de detecção é a precisão do modelo utilizado para prever a concentração a partir do sinal analítico não tratado (ESTATCAMP, 2015).

Já o limite de detecção (LD) é definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. Em outras palavras, o limite de detecção é a mais baixa concentração de analito que pode ser detectado de forma confiável e distinto de zero (ou no nível de ruído do sistema), mas não necessariamente quantificado na concentração em que um valor medido for maior que a incerteza associada a ele (ESTATCAMP, 2015).

Utilizou-se equações 4 e 5 para confirmar a quantidade de analito presente

$$LD = X_b + 3,3 S_b/a \text{ (eq. 4)}$$

$$LD = 0,0121 + 3,3 \cdot 0,001197 / 0,138198 = 0,04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \text{ (eq. 5)}$$

Onde:

X_b = média das absorbâncias do branco,

S_b = desvio-padrão do branco

a = coeficiente angular da equação da reta.

Utilizando a equação da curva analítica encontrou-se o resultado da amostra detalhado no próximo item.

3. RESULTADOS

3.1. Preparação e condicionamento de amostra de ensaio

A amostra foi cortada em pedaços pequenos, com massa de cerca de 1g com precisão de 10 mg, colocada em um erlenmeyer com tampa e foram adicionados 100mL de água. Em seguida, foi levado ao banho-maria ultrassom a $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ por (30 ± 5) minutos. Filtrou-se a solução. As Figuras 10 e 11 mostram o processo em banho-maria a filtração da amostra.

Figura 10: Banho-maria ultrassom a $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$

Fonte: Autor, 2017

Figura 11: filtração da amostra

Fonte: Autor, 2017

Em um balão volumétrico de 50 mL foi colocado 5mL da solução- amostra e 5 mL do reagente acetilacetona. A solução reagiu por 30 minutos a 40°C em banho-maria. A leitura foi realizada em um espectrofotômetro visível, medindo-se a absorbância em uma célula de absorção de 10mm no comprimento de onda de 412nm foi de $A = 0,07$.

3.1.1. Cálculo do resultado

Para o cálculo da concentração desconhecida da amostra foi preciso utilizar a equação 6:

$$\frac{(0,07)-(0,003454/0,138198)}{1} = 0,48\mu\text{g.g}^{-1} \text{ ou } 0,48 \text{ mg.kg}^{-1} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde:

A: é a absorbância da amostra ($A = 0,07$)

b: é o coeficiente linear da equação ($b = 0,003454$);

a: é o coeficiente angular da equação ($a = 0,138198$);

m°: é a massa da amostra ($m^\circ = 1\text{g}$)

Metrologicamente a denominação “partes por milhão” (ppm) não é utilizada, no entanto, é comum encontrar esta denominação em obras bibliográficas ou em normas estrangeiras.

3.1.2. Comparativo Interlaboratorial

Para a realização do comparativo Interlaboratorial para o ensaio de formaldeído, o laboratório utilizou algumas orientações do NIT-DICLA-026 rev. 10 (Requisitos para a Participação de Laboratórios em Ensaio de Proficiência), realizando o programa por iniciativa própria.

Optou-se em realizar o comparativo apenas com Laboratórios Acreditados pela Ccgre (Coordenação Geral de Acreditação) na ABNT NBR ISO IEC 17025 (Requisitos gerais para acreditação de laboratórios de ensaios e de calibração), conforme definido no item 10.2.1 c. da NIT-DICLA-026 rev. 10 (Requisitos para a Participação de Laboratórios em Ensaio de Proficiência).

Os laboratórios foram contratados para a realização dos ensaios, os resultados assim como a análise final do programa não foram divulgados aos laboratórios contratados. Por questões de confidencialidade, os laboratórios foram codificados e não serão mencionados no decorrer deste trabalho. O Laboratório de Ensaio Têxteis e do Vestuário do SENAI SP recebeu a codificação C.

Para a Comparação Interlaboratorial com os dois laboratório Acreditado foi utilizada a NBR ISO / EN 14184-1: 2011 presente no escopo de Acreditação dos mesmos.

A amostra escolhida para o comparativo foi à mesma já ensaiada pelo laboratório anteriormente, cujo resultado consta no item 7.6.2 deste trabalho.

Dados da amostra:

- a) Composição: Tecido plano 100% algodão (crú)
- b) Ligamento: Tela
- c) Gramatura: 170 g m⁻².
- d) Acabamentos: nenhum

Foram enviadas aos laboratórios cerca de 30 g da amostra, quantidades suficientes para as replicadas e para a garantia da rastreabilidade, cujo procedimento é peculiar de cada laboratório.

3.1.3. Análise e comparativo dos resultados - Interlaboratorial

A Tabela abaixo mostra as informações prestadas pelos laboratórios A; B e C em seus relatórios de ensaios. A Tabela 12 mostra a compilação dos resultados do ensaio de formaldeído.

Tabela 12 - Compilação dos resultados do ensaio de formaldeído

Laboratório	Massa (g)	Limite de Quantificação LQ (mg/L)	Curva Analítica	R ²	Absorbância corrigida	Resultado
A	1,06	0,03	Abs=0,13885*conc+0,01210	0,99996	0,087	< 16 mg/Kg
B	2,076	0,50	***	***	***	17,1 mg/Kg
C *	1,023	0,04	y = 0,13891 x + 0,003454	0,999	0,007	0,48 mg/kg

* Laboratório - ETV SENAI SP

** Cálculo do LQ do Laboratório A = 0,00428 / 0,14191 = 0,03mg/L

*** Informações não fornecidas

Fonte: O Autor, 2017

De acordo com a ABNT NBR ISO 14184-1 “o procedimento é destinado à utilização para faixa de formaldeído livre sobre tecido entre 16 mg Kg⁻¹ e 3500 mg Kg⁻¹, ou seja, o menor limite é 16 mg. Kg⁻¹ e abaixo deste limite o resultado pode ser expresso como “não detectável”.

Ao contratar os ensaios o pesquisador não informou aos laboratórios qualquer especificação a cerca dos limites máximos esperados, o laboratório A seguiu as instruções da norma.

Pelo fato do laboratório A não ter informado a quantidade exata concentração do formaldeído extraído da amostra, limitou qualquer decisão sobre reprova do produto ou atendimentos às legislações diferentes, por isso o relatório de ensaio pode ser considerado “não conforme” segundo a ABNT NBR ISO IEC 17025.

O laboratório B omitiu algumas informações prescritas na norma do ensaio. Informações estas que determinam a confiabilidade do resultado da análise, devido a isto, o relatório de ensaio também pode ser considerado “não conforme”.

Apesar dos limites do LQ (Limite de Quantificação) e da curva analítica estarem evidentes no relatório do laboratório A, o mesmo optou em adotar o limite máximo especificado na norma, não ficou esclarecido se foi realizado apenas uma leitura ou mais.

Em seu relatório de resultados, o laboratório B não evidenciou a curva analítica e apesar de informar o LQ (Limite de Quantificação) alguns países possuem legislações que definem limites bem mais rígidos, neste caso o LQ (Limite de Quantificação) dos laboratórios tem um peso muito importante, porque se trata da base para as identificações quantitativas. O fato do laboratório B não fornecer os dados da curva de calibração, do método também coloca em dúvida a confiabilidade metrológica do teste.

Pelo fato dos resultados dos ensaios entre os laboratórios B e C apresentarem resultados muito diferentes, este laboratório realizará novamente um comparativo de resultados utilizando novas amostras.

3.2. Análise dos custos do ensaio de formaldeído

A solução padrão utilizada pelo laboratório do SENAI SP foi adquirida de acordo com o método descrito na ABNT NBR ISO 14184-1, no entanto, optou-se em utilizar soluções com volumes ajustados, mas que pudesse se adequar as concentrações indicadas no método.

O método indica a utilização de 1000 mL de solução, enquanto as diluições do laboratório foram em torno de 10 mL, gerando um custo 100 vezes menor em produtos utilizados e diminuindo também o descarte dos mesmos no meio ambiente.

Os custos com os produtos utilizados são relativamente baixos. Na Tabela 13 - Cotação de preços realizada em 13/01/2017, foi realizado um estudo da formação dos custos do laboratório utilizados em produtos químicos para a determinação da curva analítica. Mesmo sabendo que a calibração da curva analítica pode ser utilizada durante seis meses, por medidas preventivas o custo foi gerado com validade máxima de quinze dias, tempo

determinado pelo laboratório para a execução dos dez ensaios. Apenas quando há uma anomalia nos padrões é recomendado nova curva analítica.

O tempo de preparo da solução Nash foi diluído nos custos da execução de um ensaio.

O tempo do técnico despendido para a preparação da amostra; leitura do resultado; limpeza das vidrarias e construção do relatório também foi calculada por ensaio. Para a definição do custo hora do laboratório foram considerados salários mais encargos. A base de salário utilizada foi à média para Técnicos em Química, 36 horas semanais, cerca de R\$ 3.160,00, utilizando a <http://squeqrj.org/tabela-salarial/> como referência, consulta em 13/01/2017. Para o custo indireto foi considerado o rateio de despesas. Estes valores foram obtidos do relatório gerencial de 2016 como: calibração, manutenção e depreciação de equipamento; custos fixos como energia elétrica, água e tratamento de efluentes, etc.

Não estão inclusos nestes custos valores referente à manutenção da acreditação do ensaio junto à Cgcre.

Tabela 13: Cotação de preços realizada em 13/01/2017

PRODUTOS UTILIZADOS PARA NA PREPARAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA				
Produto	Quantidade utilizada/ 10 ensaios	Valor por L ou Kg	Valores para 10 ensaios	Valores para 1 ensaio
Solução de Formaldeído	10 mL	R\$ 24,00	R\$ 0,24	R\$ 0,02
Sulfito de sódio anidrido	32 g	R\$ 181,50	R\$ 5,81	R\$ 0,58
Timolftaleína 10 g/L em etanol	0,25 g	R\$ 2.410,00	R\$ 0,60	R\$ 0,06
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄ 0,01	1 mL	R\$ 71,10	R\$ 0,07	R\$ 0,01
Etanol	25 mL	R\$ 77,94	R\$ 1,95	R\$ 0,19
SUB TOTAL				R\$ 0,87

Fonte: Autor, 2017

A Tabela 14 mostra a Cotação de preços realizada em 13/01/2017

Tabela 14: Cotação de preços realizada em 13/01/2017

PRODUTOS UTILIZADOS PARA NA PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO UTILIZADA EM CADA ENSAIO			
Produto	Quantidade utilizada em 1	Valor por L ou Kg	Valores para 1 ensaio
acetilacetona	0,2 mL	R\$ 42,00	R\$ 0,01
Água destilada	1 L	R\$ 1,40	R\$ 1,40
Acetato de amônio	15 g	R\$ 72,00	R\$ 1,08
Ácido acetico glacial	0,3 mL	R\$ 31,00	R\$ 0,01
SUB TOTAL			R\$ 2,50

Fonte: O Autor, 2017

Já a Tabela 15 mostra o cálculo do custo total por ensaio de formaldeído

Tabela 15: Cálculo do custo total por ensaio de formaldeído

OUTROS CUSTOS POR ENSAIO						
Descrição custos	Custo hora (\$)	Tempo execução em horas/ preparo curva analítica - 10 ensaios	Valor total - curva analítica/ 10 ensaios	Valor total - curva analítica/ 1 ensaio	Tempo execução / 1 ensaio	Valor total execução/ 1 ensaio
Custo H/H com encargos	R\$ 58,26	0,50	R\$ 29,13	R\$ 2,91	0,33	R\$ 19,23
SUB TOTAL				R\$ 2,91		R\$ 19,23
Custo fixo						R\$ 3,00
Custos indiretos						R\$ 5,67
TOTAL						R\$ 31,17

Fonte: Autor(2017)

Como um dos objetivos deste trabalho é realizar um estudo para a viabilização da realização do ensaio de formaldeído no Brasil, foi feita uma pesquisa de preços com quatro laboratórios acreditados no ensaio de formaldeído. A Tabela16 apresenta os preços por ensaio, incluindo os dois laboratórios que foram contratados para o comparativo bilateral.

Por medidas de confidencialidade os laboratórios não foram identificados.

Tabela 16: Cotação para ensaio de formaldeído em 1 amostra

COTAÇÃO REALIZADA PARA ENSAIO DE FORMALDEÍDO - NBR ISO 14184-1	
LABORATÓRIOS	Valores para 1 amostra
LABORATÓRIO A	R\$ 300,00
LABORATÓRIO B	R\$ 286,00
LABORATÓRIO D	R\$ 885,00
LABORATÓRIO E	R\$ 348,00
Cotação realizada no período de 10 à 20/10/2016	

Fonte: Autor(2017)

A média dos valores cobrados pelos laboratórios brasileiros é em torno de R\$ 460,00 por amostra/ensaio. Mostrando que existe também uma grande variação, cerca de quase 150% entre os preços ofertados.

4. CONCLUSÃO

O uso de produtos químicos na indústria têxtil é um tema que tem recebido atenção crescente nos últimos anos com foco nos processos industriais de obtenção de fibras, fios ou tecidos, bem como os processos empregados nos beneficiamentos têxteis.

Produtos químicos e insumos perigosos são utilizados com frequência na fabricação de têxteis, e há uma maior conscientização sobre o impacto ambiental e de saúde causado pelas emissões de substâncias perigosas.

No Brasil ainda não existem controles específicos para toxicidade em têxteis aplicados à importação. Entre as medidas de gestão de risco pode-se citar o Anteprojeto de Lei criado em junho de 2016 pelo Ministério do Meio Ambiente, a Secretaria de Mudanças climáticas e Qualidade Ambiental, o Departamento de Qualidade e Ambiental na Indústria e a Gerência de Segurança Química, que dispõe sobre o cadastro, a avaliação e controle de substâncias químicas industriais. Os produtos acabados estão definidos da seguinte forma no Anteprojeto de Lei: “produto destinado ao consumidor final e que não requer modificações ou preparações para ser comercializado”. “Os produtos têxteis se encaixam nessa categoria e poderão ter obrigações de cumprimento perante a essa lei, mas apenas na fase de controle, nas fases anteriores (cadastro e avaliação) não”.

A partir do momento que a Lei for publicada pode ser necessária a criação de Portarias Regulamentos de Avaliação da Conformidade específica para todas as categorias de produtos (infantil; em contato direto com a pele, etc.), como ocorre, por exemplo, com brinquedos. As Regulamentações serão necessárias para indicar as normas de ensaios e limites permitidos.

O formaldeído - uma das substâncias químicas mais produzidas no Mundo - é utilizado em muitos produtos, incluindo desinfetantes, vestuário e outros produtos têxteis. A exposição a este produto químico tem sido associada a efeitos adversos para a saúde há mais de 30 anos, geralmente ocorre por inalação e contato dérmico (pele). O formaldeído pode ser utilizado para aumentar a resistência às rugas em alguns tecidos, especialmente de algodão. Na década de 1980 os níveis encontrados de formaldeído em produtos têxteis não constituíam uma preocupação de saúde pública. Naquela época, a maioria dos tecidos têxteis vendidos no Brasil era produzida aqui, mas o mercado mudou, de modo que muitos tecidos agora são oriundos de outros países. Essa mudança de mercado levantou novas questões sobre os níveis de formaldeído em produtos têxteis.

Atualmente o ensaio para identificação e quantificação do formaldeído em têxteis ou similares é comum. Já existem laboratórios acreditados no Brasil para atender esta demanda,

no entanto, por não se tratar ainda de um método obrigatório, pôde-se notar uma monopolização do mercado, fazendo com que os valores praticados por estes laboratórios tenham uma variação discrepante.

O presente trabalho teve como objetivo principal a análise dos métodos analíticos mais comuns e que reportasse uma técnica mais viável economicamente, fundamentado na rastreabilidade e na confiabilidade, utilizando ferramentas estatísticas.

A metodologia utilizada pela NBR ISO 14184-1 estabelece a possibilidade de se utilizar uma solução de formaldeído P.A, para a construção da curva analítica proposta pelo método instrumental e não obrigatoriamente a utilização de material de referência certificado (M.R.C), o que pode elevar o custo do ensaio.

A qualidade da curva analítica foi avaliada utilizando uma ferramenta estatística, a regressão linear simples, enquanto que, os métodos que utilizam materiais de referência acreditados não trazem esta informação. Verificou-se um coeficiente linear próximo de um e uma variação no desvio padrão da manipulação dos padrões menor que 1%, isso demonstra a confiabilidade dos resultados obtidos.

A proposta do método analítico para a determinação do formaldeído de utilizar equipamentos simples tanto para extração como análise dos resultados (extração em meio aquoso e espectrofotômetro na região do visível) e reagentes com baixo custo faz deste método um diferencial em comparação com os métodos cromatográficos, que utilizam de equipamentos muito sofisticados e técnicos altamente especializados.

Pode-se concluir, em particular, que os riscos associados ao formaldeído e aos produtos químicos, de um modo geral, utilizados em têxteis são desafiadores, porque eles têm a ver com a saúde do consumidor e simultaneamente com percepções e emoções profundamente assentadas que estão associadas à roupa. A percepção desses riscos também é relativamente nova para muitas pessoas.

Como a indústria têxtil e de vestuário é um ramo importante a nível mundial e nacional, existem grandes interesses em jogo.

5. REFERÊNCIAS

ABE, F. R.; MENDONÇA, J. N.; MORAES, L. A. B.; OLIVERA, G. A. R.; GRAVATO, C.; SOARES, A. M. V. M.; OLIVEIRA, D. P.: *Toxicological and behavioral responses as a tool to assess the effects of natural and synthetic dyes on zebrafish early life*. *Chemosphere* 178, pp. 282-290, doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.030, 2017.

ALGRANTI, E.; MAUAD, T.: *Interstitial pneumonia following exposure to fluorocarbon polymers*. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, vol. 40, n. 1, DOI 10.1590/S1806-37132014000100015, São Paulo, 2014.

ALMEIDA, G.S.G. **Engenharia Dos Polímeros: Tipos De Aditivos, Propriedades E Aplicações** - Série Eixos – 1.ed. São Paulo: Saraiva, 2015.

ALVES, Z. **Lixo Têxtil provindo de Itaporanga está sendo despejado em Piancó**. Disponível em: <http://piancoinfoco.com/lixo-textil-provindo-de-itaporanga-esta-sendo-despejado-em-pianco/>. Acesso em: 12/06/2016

ANDRADE, M.V.F.; et al. *Azo dye degradation by Phanerochaete chrysosporium in the médium enriched with nitrogen in the presence of primary co-substrate*. **Braz. Arch. Biol. Technol.**, v.56, n.5, 867-874, 2013.

ARAVIND, P.; SELVARAJ, H.; FERRO, S.; SUNDARAM, M.: *An integrated (electro- and bio-oxidation) approach for remediation of industrial wastewater containing azo-dyes: Understanding the degradation mechanism and toxicity assessment*. **Journal of Hazardous Materials** 318, pp. 203-215, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.07.028, 2016.

BARBER, J.; SWEETMAN, A.; JONES, K.: **Hexachlorobenzene – sources, environmental fate and risk characterisation**. Brussels: Euro ChlorSciDossie, 2005.

BARBUT, M.: **Development of a National Implementation Plan in Brazil as a first step to implement the Stockholm Convention on a Persistent Organic Pollutants (POPs)**. Washington: GEF. 2007.

BARIONI NETO, D.: **APEX: Relatório de Sustentabilidade**. Disponível em <<https://goo.gl/2ypTci>> Acesso em 12/03/2016.

BELPAIRE, C.; REYNS, T.; GEERAERTS, C.; LOCO, J. V.: *Toxic textile dyes accumulate in wild European eel *Anguilla anguilla**. **Chemosphere**, 138, pp. 784-791, doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.007, 2015.

BGA (1985) **Formadehyde**: A joint report of the Health Office (BGA), the Federal Institute of Labour Protection, and the Federal Office for the Environment. Munchen: MMV Meizin. 101 pp.

BONEFELD-JORGENSEN, E.C.; et al. *"Perfluorinated compounds are related to breast cancer risk in Greenlandic Inuit: A case control study"*. **Environmental Health**, n. 10, p. 88, 2012.

BORRELY, S. I.; et al.: *Decoloration and detoxification of effluents by ionizing radiation. Radiat. Phys. Chem.* <https://goo.gl/PLdHVJ> Acesso em 12/03/2016

BRUNO, S.F. **A Quarta Revolução Industrial, Estação das Letras e Cores**, p.74-149, 1. Ed. 2016.

Bureau Veritas Consumer Products Services. Disponível em: <http://www.bureauveritas.com.co/bfc55ce3-86c0-429d-ad59-9973393dfb06/Template-Bulletins%26Newsbytes+archive-AP+English+2016.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 05/12/2016.

CABALLERO-DÍAZ, E. et al. *Effects of the interaction of single-walled carbon nanotubes with 4-nonylphenol on their in vitro toxicity. In: Journal of Hazardous Materials*, v.275, p.107–115, 2014.

CARDOSO, J. BESSEGATO, G. ZANONI, M. (2016). **Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis** (Capítulo 13). 215-239.

Certificação têxtil incentiva práticas sustentáveis. Disponível em: <http://www.organicsnet.com.br/2013/04/certificacao-textil-incentiva-praticas-sustentaveis/>. Acesso em: 08/10/2015

CETESB: **Ficha de Informação Tecnológica: Pentaclorofenol e Hexaclorobenzeno. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental**, 2014.

CITEVE - **Centro Tecnológico Têxtil e Vestuário**. Disponível em <<https://goo.gl/gCNhpE>> Acesso em 12/03/2016.

COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J.P. "*OurStolen Future.*" *Classic Edition Sources: Environmental Studies. Thomas A. Easton. 4th ed. New York: McGraw-Hill*, 2012.

CONAMA. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências – Data da legislação: 17/03/2005 – Publicação no DOU n. 053, de 18/03/2005, p. 58-63. Brasília (DF): Ministério do Meio Ambiente; 2005.

CONAMA. **Lei Federal nº 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA – Data da legislação: 13/05/2011 – Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011 p. 89. Brasília (DF). Ministério do Meio Ambiente, 2011.

CONSUMER PRODUCT SAFETY IMPROVEMENT ACT OF 2008. Disponível em: <https://www.cpsc.gov/Regulations-Laws--Standards/Statutes/The-Consumer-Product-Safety-Improvement-Act/,2013>, Acesso em 10/11/2016.

Consulta Pública – **Anteprojeto de Lei sobre Substâncias Químicas Industriais**. Disponível em:<<http://hotsite.mma.gov.br/consultasubstanciasquimicas/pt/inicio/>>. Acesso em: 30/07/2017

COPENOR: **Formaldeído**: Informações Técnicas. Disponível em < <https://goo.gl/E82vFi>>. Acessado em 15/02/2016.

CÔRTE, K. **Segurança da informação baseada no valor da informação e nos pilares tecnologia, pessoas e processos**. 2014. 212 f. Tese (Doutorado em Ciências da Informação) – Faculdade de Ciência da Informação, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

CURVA DE CALIBRAÇÃO. Disponível em: <http://www.portaaction.com.br/analise-de-regressao/110-curva-de-calibracao>. Acesso em: 05/08/2017.

DALTIN, D. **Tensoativos**: química, propriedades e aplicações., São Paulo: Edgard Blucher, 2011. 328p.

De Coster S and van Larebeke N. Journal of Environmental and Public Health, 2012

DUFFUS, JOHN H. "HEAVY METALS"—A MEANINGLESS TERM?(IUPAC Technical Report). *PureAppl. Chem.* Vol. 74, No. 5, 2002

ELEKEIROZ.FISPQ **Formaldeído em conformidade com a NBR 14725-4**, 2012. Disponível em:< <https://goo.gl/gbTTrR>>. Acessado em 02/08/2015.

European survey on the release of formaldehyde from textiles. Disponível em: http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC36150/6150%20-%20HCHO_survey_final_report.pdf. Acesso em: 12/02/2017.

Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 88, Lyon, France, 2004.

GOMES, L.S.et al. *Ecotoxicity of sludges generated by textile industries: a review. J. Braz. Ecotoxicol.*, v.7, n.1, 89-96, 2012.

GONZÁLEZ, A. Gustavo, and M. ÁngelesHerrador. "A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26.3 (2007): 227-238.

GRANDJEAN, P.; et al. "Serum Vaccine Antibody Concentrations in Children Exposed to Perfluorinated Compounds. *The Journal of the American Medical Association*, n. 307, pp. 391-97, 2012.

HEWSON, M. *Formaldehyde in textiles. Journal of the Society of Dyers and Colourists*, DOI: 10.1111/j.1478-4408.1994.tb01628.x, 2008. International Agency for Research on Cancer, World Health Organization. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. International Agency for Research on Cancer. Geneva. Vol. 29, pp. 345-389. Supplement 7, p. 211-216*

IEMI. Brasil têxtil. **Relatório do Setor Têxtil Brasileiro**. São Paulo, 2008

IEMI. Brasil têxtil. **Relatório do Setor Têxtil Brasileiro**. São Paulo, 2015

IEMI. Brasil têxtil. **Relatório do Setor Têxtil Brasileiro**. São Paulo, 2016

International Organization for Standardization: Great things happen when the world agrees. Disponível em <https://www.iso.org/standard/55524.html>. Acesso em: 15/02/2017

JHA, P.; JOBBY, R.; DESAI, N. S.: Remediation of textile azo dye acid red 114 by hairy roots of *Ipomoea carnea* Jacq. and assessment of degraded dye toxicity with human keratinocyte cell line. *Journal of Hazardous Materials* 311, pp. 158-167, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.058, 2016.

KOEKOEK, F.J. **Estudo da Cadeia de Alimentos: Mecanismos de Acesso ao Mercado da UE**. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro, Brasília, Abril de 2009.

KOH, E.; HONG, K.H. Gallnut extract-treated wool and cotton for developing green functional textiles. In: *Dyes and Pigments*, v.103, p.222–227, 2104.

LEWIS, R.J., Sr. and R.L. Tatken, Eds. **Registry of Toxic Effects of Chemical Substances**. On-line Ed. National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, OH. LP8925000. March 13, 1989.

LINO, H. F. C. **A Indústria da Reciclagem e a Questão Ambiental**. São Paulo, 2011. 291 p. Tese (Doutorado de História e Economia). Programa de Pós Graduação em História do departamento de História da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo.

LISTA POSITIVA ZDHC (Zero Discharge of Hazardous Chemicals) 2ª. Edição. Maio de 2015

MALINAUSKIENE, L.; et al. **Are allergenic disperse dyes used for dyeing textiles?**. University Antakalnis Hospital Allergy Centre, Vilnius, Lithuania, 2012.

MACHADO, L. L. **Utilização de Compósito Carvão/Fe₂O₃ e Piritita como Catalisadores da Peroxidação de Efluentes Têxteis**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MORAIS, A.V. et al. Contribuição da condutividade à toxicidade de um efluente têxtil avaliado por meio de ensaios ecotoxicológicos com invertebrados de água doce e estuarino. **Anais do Congresso Nacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas**, v.6, n.1, 2014.

NATIONAL TECHNICAL REGULATION ON CONTENT OF FORMALDEHYDE AND AZO COLORANTS IN TEXTILE PRODUCTS. <Disponível em: https://members.wto.org/crnattachments/2010/tbt/VNM/10_3718_00_et.pdf>. Acesso em: 10/11/2016

PATEL, Sandip C.; SANYAL, Pritimoy. Securing SCADA systems. **Journal of Information Management and Computer Security**, Reino Unido, v. 16, n. 4, pp. 398-414, 2008.

PARROTT, J. L.; BARLETT, A. J.; BALAKRISHNAN, V. K.: Chronic toxicity of azo and anthracenedione dyes to embryo-larval fathead minnow. *Environmental Pollution* 210, pp. 40-47, doi:10.1016/j.envpol.2015.11.037, 2016.

PRADO, D. F. B do: **POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES: A DÚZIA SUJA DA CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO E A REALIDADE BRASILEIRA**. Dissertação Mestrado – Universidade Metodista de Piracicaba, Direito, Piracicaba, 2016.

OEKO-TEX® Standard 100. Disponível em <https://goo.gl/4iwzrB>. Acessado em 28/06/2014.

OLIVEIRA, P.G.et al. Determinação de pentaclorofenol em urina por cromatografia gasosa. In: Salão de Iniciação Científica, 20:2008 out., p.20-24. **Livro de resumos**. UFRGS, Porto Alegre, RS, 2008.

OZTURK, E.; KARABOYACI, M.; YETIS, U.; YIGIT, N.O.; KITIS, M.: *Evaluation of Integrated Pollution Prevention Control in a textile fiber production and dyeing mill*. In: **Journal of Cleaner Production**, Available online 9 May 2014.

PATAGÔNIA INC. 2013: *PFOS, PFOA and other fluorochemicals. The FootprintChronicles*. Disponível em www.patagonia.com. Acessado em 02/04/2015.

PFLEEGER, C.P.: *Security in Computing*. 2ª. Edition. Editorial Precision Graphic Services Inc. NJ 07458. 1997.

PICCINI, C.; SENALDI, C. SUMMA- EUROPEAN Survey on the release of formaldehyde from textiles P. - Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities 2007 – 54 pp. - **EUR - Scientific and Technical Research series**. ISSN 1018-5593 ISBN 978-92-79-05215-6

PUMA Safe Environment Handbook Relatório - Volume 2. Version 9/2012, valid until revised or 8/2013.

NIT-DICLA-026 rev. 10 (Requisitos para a Participação de Laboratórios em Ensaios de Proficiência)

ROOFF W. J., “The determination of the formaldehyde yield of cellulose textiles with formaldehyde, urea-formaldehyde or melamine-formaldehyde, J. Text. Inst., 47, T309-T318, 1956.

RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R. S.: Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere** 155, pp. 591-605, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.068, 2016.

SANTOS, G. O. F.; BELLATO, F. C.; ROSA, J. M.; MATHEUS, D. R.: Tratamento intermediário de efluente têxtil contendo corante azul (C. I. Reactive Blue 222) por loração e reutilização da biomassa fúngica. **Anais**. VII Simposio de Microbiologia Aplicada, Instituto de Biociências, UNESP, Rio Claro, SP, Brasil, 2015.

SERENO, M. L. **Avaliação da tolerância da Cana-de-açúcar (Saccharum spp.) a metais pesados: expressão dos genes de Metalotioneína**. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

SILVA, D.H. Protocolos de Montreal e Kyoto: pontos em comum e diferenças fundamentais. **Rev. Bras. Polít. Int.**, vol. 52, n. 2, p. 155-172, 2009.

STAIR, R.M.; REYNOLDS, G.W.: **Princípios dos sistemas de informação**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

Testando têxteis a substâncias nocivas.

http://salespro.oekotex.hohenstein.com/media/salespro/pdf/SalesPro_WAESCHE_OBERBE_KLEIDUNG_PT.pdf. Acesso em: 12/12/2016

Uses of Toxic Heavy Metals in textile, leather product & Its Effect of human body & environment. Disponível em: <http://garmentstech.com/uses-of-toxic-heavy-metals-in-textile-leather-product-its-effect-of-human-body-environment/>. Acesso em 29/07/2017.

VIJAYARAGHAVAN, J.; BASHA, S.J.S.; JEGAN, J. A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, v.7, n.1, 30-47, 2013.

WHITE, JR., Ronald C.. A. Lincoln: A Biography. [S.l.]: Random House, Inc, 2009.