

3

Ferramentas de avaliação de métodos de Química Analítica no contexto da Química Verde

Apresentam-se as principais ferramentas de avaliação dos perfis de métodos de Química Analítica, concebidas e implementadas na última década em nível internacional, segundo critérios e princípios da Química Verde aplicáveis no contexto da Química Analítica. O objetivo deste capítulo é fundamentar a proposição de uma sistemática integrada de avaliação de ‘perfis verdes’ que contemple: (i) a utilização do pictograma de ‘perfil verde’ do *National Environmental Methods Index (NEMI)*; (ii) o emprego de dois pictogramas complementares ao pictograma *NEMI*, com métricas; (iii) a aplicação da matriz *SWOT* (sigla em inglês correspondente ao acrônimo de forças (*strengths*), fraquezas (*weaknesses*), oportunidades (*opportunities*) e ameaças (*threats*) adaptada para avaliação estratégica de métodos e procedimentos de ‘Química Analítica Verde’. Tal sistemática serviu de base para a construção dos instrumentos de pesquisa de campo, que foram aplicados durante o desenvolvimento do estudo de caso do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes – Petrobras (capítulo 4).

3.1.

National Environmental Methods Index (NEMI)

Criado nos EUA, em 2002, o *National Environmental Methods Index (NEMI)* foi desenvolvido pela iniciativa ‘*Methods and Data Comparability Board*’ (MDCB) sob a coordenação do *National Water Quality Monitoring Council* e do *Advisory Committee on Water*.

Desde sua criação, a iniciativa *NEMI* vem apoiando a comunidade científica nas avaliações e comparação do desempenho de métodos de monitoramento ambiental, por meio do acesso a uma base de dados online, contendo informações sobre mais de 1.000 métodos. Essa base é acessada online por 6.500 pessoas por mês, em média.

Nos EUA, a iniciativa ‘*Methods and Data Comparability Board*’ (MDCB) reúne especialistas do governo, representantes da indústria e de organizações privadas daquele país. Um projeto com o *Green Chemistry Institute* (filiado à *American Chemical Society*) possibilitou a criação de uma ferramenta de avaliação e comparação de métodos analíticos, segundo um ‘perfil verde’, com base em quatro critérios ambientais e de segurança.

Hoje, a grande maioria dos métodos indexados na base de dados *NEMI* traz informações sobre os respectivos ‘perfis verdes’. Esses perfis, por sua vez, mostram se um determinado método é menos verde por empregar solventes perigosos; utilizar produtos químicos menos seguros e gerar desperdícios e resíduos.

3.1.1. Visão geral da base de dados *NEMI*

NEMI é uma base de dados on-line, de acesso gratuito, que permite aos usuários pesquisar e comparar o desempenho de métodos de análises ambientais.

A Figura 3.1 mostra a página de abertura do site institucional da base de dados *NEMI* na web.

The image shows the homepage of the National Environmental Methods Index (NEMI). At the top left is the NWQMC logo. The main header features the NEMI logo and the text 'National Environmental Methods Index'. Below this is a navigation bar with links for 'About NEMI', 'Glossary', and 'FAQ'. A 'What's new with NEMI' section highlights 'Selected USGS-NAWQA and EPA-NARS ecological sampling methods added Jan. 2014' and 'NEMI 4.0: more powerful and streamlined'. The page is divided into two main search sections: 'GENERAL SEARCH' and 'FILTERED SEARCH'. The 'GENERAL SEARCH' section includes a 'Keyword' search box with the text 'Search entire NEMI database by keyword:' and a 'SEARCH' button. The 'FILTERED SEARCH' section includes a 'Search by ANALYTES' section with 'Analyte name(s):' and 'Analyte code(s):' input fields, and a 'Limit by: (optional)' dropdown menu. The footer contains logos for NWQMC, USGS, and EPA, along with links for 'WHO WE ARE' and 'LEGAL'.

Figura 3.1 - Página web do *National Environmental Methods Index*

Fonte: <http://www.nemi.gov>. Acesso em: 13 fev.2014.

Como indicado na Figura 3.1, o usuário pode consultar todos os métodos (químicos, microbiológicos, biológicos, ensaios de toxicidade e métodos físicos) que integram a base de dados *NEMI*, acessando os campos localizados no centro da página, a saber: (i) busca por analito; (ii) busca geral; (iii) busca multi-analito; (iv) coleção de amostras; e (v) todos os métodos. Se desejar, porém, restringir sua pesquisa, o usuário poderá usar os critérios de seleção oferecidos para cada tipo de busca. Na seção seguinte, será descrito com mais detalhe as estratégias de busca no *NEMI* que incluem os ‘perfis verdes’.

Essa base de dados vem sendo sistematicamente atualizada e reúne hoje informações e dados sobre 1.250 métodos analíticos, como detalhado no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Métodos analíticos da base de dados *NEMI*

Categoria	Métodos
Microbiológicos	52 métodos microbiológicos
Químicos	5 métodos bioquímicos 2 métodos gerais. 668 métodos inorgânicos. 296 métodos orgânicos. 62 métodos radioquímicos. 22 métodos de preparação de amostras.
Físicos	37 métodos físicos (busca por código ou nome do analito).
Métodos de ensaios de toxicidade	10 métodos – toxidade aguda. 2 métodos – biotoxina. 9 métodos – toxidade crônica.
Métodos desenvolvidos para a população/comunidades	34 métodos.
Métodos estatísticos	51 métodos estatísticos.
Total	1.250 métodos

Fonte: Elaboração própria, a partir de consulta à base de dados *NEMI*, em 02 de março de 2014.

Para cada método, a base de dados *NEMI* fornece um resumo dos procedimentos e dados de desempenho necessários para uma avaliação confiável dos requisitos de implementação do método analítico. Como comentado, para uma grande parcela de métodos, a base apresenta seus respectivos ‘perfis verdes’.

A base de dados *NEMI* oferece vários benefícios aos usuários, a saber: (i) é de fácil acesso e sem custos; (ii) fornece informações atualizadas sobre os métodos e links com fontes confiáveis de domínio público; (iii) garante confiabilidade e consistência dos dados, sob a coordenação do *Methods and Data*

Comparability Board (MDCB); e (iv) permite comparar os ‘perfis verdes’ de grande parcela dos métodos indexados.

As principais fontes utilizadas para atualização das informações na base de dados *NEMI* são:

- US Environmental Protection Agency (EPA);
- U.S. Geological Survey;
- US Department of Energy (DoE);
- American Society for Testing and Materials (ASTM);
- American Chemical Society (ACS);
- AOAC International - The Scientific Association Dedicated to Analytical Excellence® (antiga *Association of Official Analytical Chemists*);
- Procedimentos e padrões de domínio público;
- Empresas privadas, como, por exemplo, Hach.

A base de dados *NEMI*, que foi lançada publicamente em 2002, continua a ser atualizada e ampliada para incluir um número crescente de métodos. Embora *NEMI* seja a maior base de dados de métodos analíticos ambientais, ela ainda contém apenas uma parcela daqueles disponíveis. A grande maioria dos métodos que integram a base de dados *NEMI* são para uso em meio aquoso. No entanto, a base foi construída para incluir métodos projetados para outros meios, como, por exemplo, ar, tecido animal, solos/sedimentos e outros. Alguns métodos representativos desses meios já foram apresentados pela *Environmental Protection Agency* (EUA) e pelo *US Geological Survey* (EUA).

Atualmente, os métodos também são procurados e fornecidos por organizações científicas (ASTM e Standard Methods, por exemplo), bem como por empresas privadas. Não há qualquer pagamento de taxa para consultar a base de dados *NEMI*. Para ser elegível para a inclusão, um método deve ser descrito em um formato processual e publicado. Ou seja, deve ser acessível ao público para que outros possam obtê-lo e usá-lo. Pela página *web* da base *NEMI*, o usuário pode acessar resumos ou documentos completos sobre os métodos registrados na base de dados.

Os métodos podem ser facilmente pesquisados, classificados e comparados, sendo as opções de campos de busca as seguintes:

- Analito (nome ou referência no *Chemical Abstracts Service* – CAS);
- Tipo de meio (água, ar, solo/sedimento, ou tecido);

- Instrumento e detector (mais de 80 opções);
- Categoria do método (bioquímico, orgânico, inorgânico, microbiológico, físico ou radioquímico);
- Fontes do método (*USGS*, *US EPA*, *ASTM* e outras instituições congêneres).

Ao se utilizar esses campos, a consulta permite ainda identificar as características de desempenho dos métodos e compará-las em uma matriz de resultados, como será descrito em detalhe adiante (seções 3.1.2 e 3.1.3).

3.1.2. 'Perfis verdes' integrados à base de dados *NEMI*

Em dezembro de 2005, o *Green Chemistry Institute*, dos EUA, decidiu integrar 'perfis verdes' às informações já constantes da base de dados *NEMI*. Para tal, definiu e desenvolveu quatro critérios de seleção, com a cooperação de mais de 25 especialistas de diversas agências governamentais americanas e vários laboratórios privados. Esses critérios de seleção integram o pictograma da Figura 3.2, que ao serem aplicados a um determinado método analítico permitem expressar suas características em relação a um 'perfil verde' (pictograma *NEMI*). Conforme informações na página web da base *NEMI* (2014), os critérios do perfil que determinam se um método é "menos verde" são os seguintes:

- **PBT**: utiliza reagentes químicos que constam da relação "*Persistent Bioaccumulative Toxic (PBT) Chemicals covered by TRP*" (US EPA, 2012a);
- **Perigoso**: quando reagentes químicos utilizados no método estão na "*List of the Lists*"¹, publicada em 2012 pela EPA (US EPA, 2012 b);
- **Corrosivo**: se o pH durante a análise for <2 ou > 12;
- **Resíduos**: se a quantidade de resíduos gerados for > 50 g.

A Figura 3.2 ilustra a aplicação dos critérios *NEMI* mediante a visualização do perfil de um determinado método analítico com graduação verde máxima, a saber: (i) não utiliza reagentes químicos identificados como na lista "*PBT Chemicals covered by TRP*" (quadrante superior esquerdo); (ii) não emprega reagentes químicos perigosos, constantes da lista "*List of the Lists*", da EPA

¹ Essa lista é resultado de um esforço de consolidação pela EPA das seguintes listas de produtos químicos perigosos: (i) *EPCRA Section 302 - Extremely Hazardous Substances*; (ii) *CERCLA Hazardous Substances*; (iii) *EPCRA Section 313 Toxic Chemicals*; e (iv) *CAA 112(r) Regulated Chemicals for Accidental Release Prevention*.

(quadrante superior direito); (iii) não é corrosivo (quadrante inferior esquerdo); e (iv) a quantidade de resíduos gerados é inferior a 50 g (quadrante inferior direito).

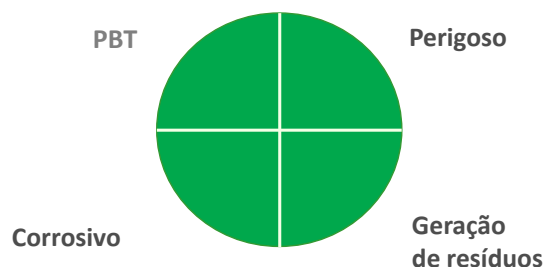


Figura 3.2 – Representação de um pictograma *NEMI* com graduação verde máxima

Fonte: NEMI. Disponível em: <http://www.nemi.gov>, 2012. Acesso em: 13 fev. 2014.

Em síntese, para fins de preenchimento do pictograma *NEMI* para um determinado método, as regras são claras e objetivas, ou seja, a cor verde indica que: (i) não utiliza reagentes químicos PBT (quadrante superior esquerdo); (ii) não emprega reagentes químicos perigosos (quadrante superior direito); (iii) não é corrosivo (quadrante inferior esquerdo); e (iv) a quantidade de resíduos gerados é inferior a 50 g (quadrante inferior direito). Se o método não atender a uma ou mais das condições listadas, os respectivos quadrantes são deixados em branco.

3.1.3.

Avaliação dos métodos analíticos segundo o pictograma *NEMI*

Como comentado na seção anterior, há várias maneiras de consultar os métodos na base de dados *NEMI*, destacando-se as seguintes:

- busca por analito: busca por todos os métodos na base *NEMI* para um determinado analito;
- busca geral: busca por todos os métodos na base *NEMI* para um tipo particular de meio (água, solo, etc); categoria de método (orgânico, inorgânico, radioquímico, microbiológico, etc) ou instrumento.

Com o objetivo de construir um ‘perfil verde’ correspondente a cada método, foram coletados e analisados dados específicos, incluindo o tamanho da amostra, os produtos químicos utilizados, suas quantidades, pH do meio, a geração (ou não) de resíduos e em que quantidade.

Quando é conduzida uma pesquisa sobre um determinado analito na base *NEMI*, o usuário poderá identificar os pictogramas dos ‘perfis verdes’ que aparecem na coluna à direita da matriz de métodos associados a esse analito. Mais de dois terços dos métodos indexados na base *NEMI* tiveram informações suficientes para que fossem avaliados de acordo com os critérios do ‘perfil verde’, descritos na seção anterior. No entanto, algumas limitações, na prática, impedem que determinados métodos sejam avaliados segundo tais critérios. Dentre essas limitações, destacam-se:

- falta de informações sobre o tamanho da amostra e reagentes utilizados;
- descrição completa do método não está disponível eletronicamente (geralmente, estão descritos em livros ou manuais de difícil acesso);
- ocasionalmente, parte do procedimento analítico não está descrito no método, sendo apenas referenciado em outras fontes.

Os pictogramas apresentados nas seções seguintes constituem avanços em relação à representação do pictograma *NEMI* (Figura 3.2). Para cada dimensão de análise, seus autores definem critérios e respectivas escalas para determinar a graduação verde em relação aos critérios por eles selecionados.

3.2.

Pictograma dos princípios da química verde aplicáveis à química analítica verde (‘Estrela Verde’)

Nesta seção, descreve-se a concepção de uma métrica de Química Analítica Verde representada por um gráfico do tipo radial. Essa métrica é constituída por uma estrela de tantas pontas quantos forem os princípios da Química Verde aplicáveis ao problema em análise (Ribeiro, Costa e Machado, 2010). Quanto maior for o comprimento de cada ponta da estrela, maior a aderência do objeto de análise ao respectivo princípio. Em função da representação visual do pictograma, a métrica foi designada por seus autores como “Estrela Verde” (EV).

3.2.1.

Fundamentação do pictograma “Estrela Verde” (EV) e sua construção

Para construir a EV referente a um método analítico, inicia-se pelo inventário de todas as substâncias intervenientes no perfil verde do método em foco, em particular os reagentes, solventes e resíduos formados. Para cada uma

dessas substâncias, coleta-se informação sobre os riscos para a saúde e para o meio ambiente, inflamabilidade e reatividade, por meio dos símbolos indicativos das frases de risco/segurança usados na rotulagem das embalagens dos compostos, bem como sobre a sua degradabilidade.

O Quadro 3.2 apresenta didaticamente os critérios e a escala de pontuação a serem adotados na classificação das substâncias utilizadas nos métodos analíticos que serão objeto de avaliação.

Quadro 3.2 – Critérios e escala de pontuação para construção dos pictogramas EV no contexto da Química Analítica Verde

1. Riscos para a saúde humana e o meio ambiente das substâncias envolvidas		
Riscos	Símbolo de risco	Pontuação
Saúde	C- corrosivo T – tóxico T+ - muito tóxico	3
	Xn- prejudicial Xi – irritante	2
	Nenhuma indicação	1
Meio ambiente	N – perigoso para o meio ambiente	3
	Nenhuma indicação	1
2. Riscos de acidente das substâncias envolvidas		
Riscos	Símbolo de risco	Pontuação
Saúde	C- corrosivo T – tóxico T+ - muito tóxico	3
	Xn- prejudicial Xi – irritante	2
	Nenhuma indicação	1
Inflamabilidade	F – muito inflamável F+ - extremamente inflamável	3
	Nenhuma indicação	1
Reatividade	E - explosivo	3
	O – agente oxidante	3
	Nenhuma indicação	1
3. Degradabilidade das substâncias envolvidas		
Características	Critérios	Pontuação
Degradabilidade	Não degradáveis ou que não possam ser tratados para se obter a sua degradação em produtos de degradação inócuos	3
	Possam ser tratados para obter degradação com produtos de degradação inócuos	2
	Degradáveis com produtos de degradação inócuos	1

Fonte: Ribeiro, Costa e Machado (2010, p. 760).

A cada substância é atribuída uma pontuação de 1 (benignidade máxima) a 3 (mínima), de acordo com os riscos à saúde humana, ao meio ambiente e riscos de acidentes. Para avaliar riscos de acidentes, consideram-se a inflamabilidade e a reatividade das substâncias químicas empregadas, seguindo critérios definidos em

referenciais normativos adotados em nível mundial². Em situações nas quais as informações e dados coletados não forem consistentes em relação a algum dos itens do Quadro 3.1, Ribeiro, Costa e Machado (2010) recomendam usar o valor mais penalizador, por razões de segurança.

Os pictogramas EV são construídos atribuindo-se a pontuação 1, 2 ou 3 (máximo de graduação verde) a cada um dos princípios da QV aplicáveis. Para fins da modelagem proposta nesta dissertação, foi necessário fazer uma adaptação da concepção original de Ribeiro, Costa e Machado (2010). Ao invés de considerar todos os 12 princípios da Química Verde como vértices do pictograma, foram selecionados apenas aqueles aplicáveis à QAV, conforme recomendação de Keith et al. (2007)³. Essa adaptação pode ser considerada de caráter inovador por não ter sido ainda reportada na literatura especializada (Quadro 3.3).

Quadro 3.3 – Componentes e pontuações para construção dos pictogramas EV

Princípio da QV	CrITÉRIOS de alinhamento aos princípios da QV aplicáveis à QAV	Pontuação
P1 – Prevenção (da formação de resíduos)	Todos os resíduos formados são inócuos (p=1, Quadro 3.1).	3
	Formação de resíduos que envolvam um risco moderado para a saúde e ambiente (p=2, Quadro 3.1, pelo menos para uma substância; sem substâncias com p=3).	2
	Formação de pelo menos um resíduo que envolva um risco elevado para a saúde e para o meio ambiente (p=3, Quadro 3.1).	1
P5 – Uso de solventes e substâncias auxiliares seguras	Os solventes e as substâncias auxiliares não existem ou são inócuas (p=1, Quadro 3.1).	3
	Os solventes e as substâncias auxiliares usadas envolvem um risco moderado para a saúde e para o meio ambiente (p=2, Quadro 3.1).	2
	Pelo menos um dos solventes ou uma das substâncias auxiliares usadas envolve um risco elevado para a saúde e para o meio ambiente (p=3, Quadro 3.1).	1
P6 – Busca pela eficiência energética	Temperatura e pressão ambientais.	3
	Pressão ambiental e temperatura entre 0° C e 100° C, que impliquem arrefecimento ou aquecimento.	2
	Pressão diferente da ambiental e/ou temperatura muito afastada da ambiental.	1
P8 – Evitar a derivatização	Não forma derivados ou todos derivados formados são inócuos (p=1, Quadro 3.1).	3
	Formação de derivados que envolvam um risco moderado para a saúde e ambiente (p=2, Quadro 3.1, pelo menos para uma substância; sem substâncias com p=3).	2
	Formação de pelo menos um derivado que envolva um risco elevado para a saúde e para o meio ambiente (p=3, Quadro 3.1).	1

² Por exemplo, o “Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response” (NFPA 704), mantido pela National Fire Protection Association (NFPA) dos EUA.

³ Keith et al. (2007) indicam que, dentre os 12 princípios da Química Verde, seis se aplicam diretamente à Química Analítica Verde, a saber: Prevenção (P1); uso de solventes e substâncias auxiliares seguras (P5); busca pela eficiência energética (P6); evitar derivatização (P8); análise em tempo real para prevenir a poluição (P11); química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes (P12).

Quadro 3.3 – Componentes e pontuações para construção dos pictogramas EV (cont.)

Princípio da QV	Crítérios de alinhamento aos princípios da QV aplicáveis à QAV	Pontuação
P11 - Análise em tempo real para prevenir a poluição	Análise em tempo real implementada de forma sistemática para prevenir a poluição.	3
	Análise em tempo real para prevenir a poluição de forma casuística.	2
	Não se realiza análise em tempo real para prevenir a poluição.	1
P12 - Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes	As substâncias envolvidas apresentam um baixo risco de acidente químico (p=1, Quadro 3.2).	3
	As substâncias envolvidas apresentam um risco moderado de acidente químico (p=2, Quadro 3.2, pelo menos para uma substância; sem substâncias com p=3, Quadro 3.2).	2
	As substâncias envolvidas apresentam um risco elevado de acidente químico (p=3, Quadro 3.2).	1

Fonte: Adaptação de Ribeiro, Costa e Machado (2010, p. 761). Elaboração própria dos critérios e pontuação referentes a P11.

Nos casos de não haver informações suficientes para pontuar os métodos em relação a algum dos princípios, os autores recomendam ainda atribuir a pontuação 1, considerando-se a situação mais desfavorável ou de maior risco (pontuação do Quadro 3.1).

3.2.2.

'Perfis verdes' representados em pictogramas 'Estrela Verde'

Nos pictogramas das Figuras 3.3 a 3.5, as EV são representadas apenas com seis dimensões, cada uma referente a um princípio da QV aplicável à Química Analítica Verde, como já abordado anteriormente. Para o máximo da graduação verde (termo em inglês, *greenness*), a pontuação será '3' para todos os princípios e obtém-se uma estrela de área máxima, conforme apresentado na Figura 3.3.

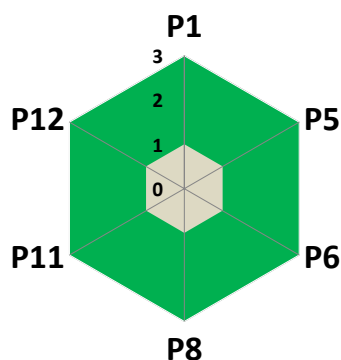


Figura 3.3 – Representação de um pictograma EV com graduação verde máxima

Fonte: Adaptação de Ribeiro, Costa e Machado (2010, p. 761).

O mínimo da graduação verde corresponderá à pontuação '1' para todos os princípios aplicáveis. Este é o caso de graduação verde nula (área mínima), como representado na Figura 3.4.

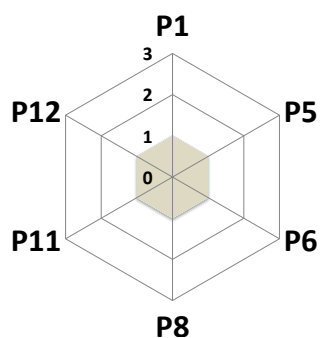


Figura 3.4 – Representação de um pictograma EV com graduação verde nula
 Fonte: Adaptação de Ribeiro, Costa e Machado (2010, p. 761).

Segundo Ribeiro, Costa e Machado (2010), em certos casos, a mera comparação visual dos pictogramas EV pode não ser suficiente para avaliar o aumento da graduação verde, quando se comparam dois ou mais objetos de análise (no caso da presente dissertação, métodos analíticos). Por essa razão, os autores propõem também o cálculo da percentagem de área verde da estrela relativamente à área de uma estrela de graduação verde máxima (100 x área verde da estrela/área verde da estrela de graduação verde máxima) – a que chamaram de Índice de Preenchimento da Estrela Verde (IPEV).

Para a estrela de graduação verde máxima o IPEV=100 e para a nula o IPEV=0. A Figura 3.5 ilustra um pictograma EV com IPEV=50⁴.

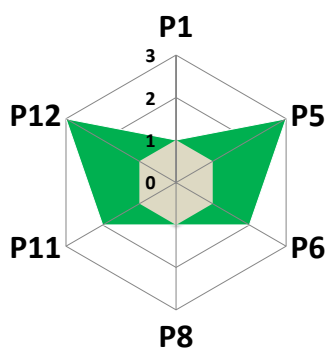


Figura 3.5 – Representação de um pictograma EV com IPEV= 50
 Fonte: Elaboração própria, com base em Ribeiro, Costa e Machado (2010, p. 761).

⁴ Índice de Preenchimento da Estrela Verde (IPEV) é calculado pela soma dos percentuais da área do gráfico correspondente à pontuação em relação ao atendimento (ou não) a cada um dos princípios de QV aplicáveis, dividido por 6 (número de princípios). Para a pontuação 1, considera-se 0%; para a pontuação 2, 50% e para a pontuação 3, 100%.

3.3. Pictograma ‘Pentágono Verde’

Nesta seção, descreve-se uma métrica de QAV desenvolvida por Julee Driver, durante seu doutorado na South Dakota State University (EUA), sob orientação do Prof. Douglas Raynie. Em sua tese, publicada em 2009, Driver propõe uma sistemática para avaliar e comparar perfis verdes de métodos químicos, a partir da concepção do pictograma *NEMI*. Essa sistemática constitui, portanto, uma evolução do pictograma *NEMI* em dois aspectos: (i) inclui ‘energia’ como um dos critérios de avaliação, além daqueles considerados no pictograma *NEMI*; e (ii) para cada critério, define objetivamente métricas segundo escalas com pontuação de 1 a 3, visando mensurar a intensidade dos impactos dos métodos analíticos em relação aos cinco critérios – ‘saúde’, ‘meio ambiente’, ‘segurança’, ‘geração de resíduos’ e ‘uso de energia’.

Um dos principais objetivos da pesquisa de Driver foi aliar objetividade e simplicidade ao processo de avaliação propriamente dito. A eficácia da aplicação da sistemática proposta por Driver foi demonstrada por meio da avaliação de cinco métodos analíticos para determinar hidrocarbonetos poliaromáticos (sigla em inglês, PAHs). Os resultados dessa avaliação foram comparados com os perfis verdes da base de dados *NEMI* referentes a esses métodos, demonstrando-se os benefícios da ferramenta proposta por Driver (2009).

3.3.1. Fundamentação do pictograma “Pentágono Verde” (PV) e sua construção

A concepção do pictograma ‘Pentágono Verde’ baseou-se fundamentalmente na análise dos doze princípios da Química Verde no contexto da Química Analítica Verde, nos critérios *NEMI* e no estudo do potencial de risco de métodos analíticos, com o suporte de referenciais normativos consagrados, como, por exemplo, o documento ‘*Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response*’, desenvolvido pela *National Fire Protection Association* (NFPA), dos EUA.

A Figura 3.6 mostra a página *web* do “*National Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response (NFPA 704)*”,

que dá acesso gratuito à edição de 2012 publicada pela *National Fire Protection Association*, dos EUA (NFPA, 2012).

Figura 3.6 - Página web do *National Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response (NFPA 704)*

Fonte: <http://www.nfpa.org>. Acesso em: 13 fev.2014.

As classificações de produtos químicos individuais, representadas em um diagrama conhecido como diamante de Hommel, podem ser consultadas na publicação mencionada (NFPA, 2012). O diagrama de Hommel, também conhecido pelo código NFPA 704, é uma simbologia empregada pela *National Fire Protection Association*. Nele, são utilizados quadrados que expressam tipos de risco em graus que variam de 0 a 4, cada qual especificado por uma cor (branco, azul, amarelo e vermelho), que representam, respectivamente, riscos específicos, risco à saúde, reatividade e inflamabilidade. A título de ilustração, mostra-se na Figura 3.7 o diamante NFPA 704 do diclorometano, solvente utilizado em dois métodos analíticos selecionados para o estudo de caso (capítulo 4).



Figura 3.7 – Diagrama NFPA 704 do diclorometano

Fonte: <http://www.nfpa.org>. Acesso em: 13 fev.2014.

Para a construção do pictograma ‘Pentágono Verde’, Driver (2009) recomenda que cada método analítico seja avaliado segundo cinco critérios: (i) risco para a saúde; (ii) risco para a segurança; (iii) risco ambiental; (iv) geração de resíduos; e (v) consumo de energia. Cada critério, por sua vez, recebeu uma pontuação que varia de 1 a 3, conforme indicado no Quadro 3.4, a seguir.

Quadro 3.4 – Métricas e pontuações para construção dos pictogramas PV

Critério de avaliação	Métrica	Parâmetros	Pontuação
Saúde	Mais alto nível da classificação <i>NFPA Health Rating</i> (NFPA, 2007)	NFPA=0 ou NFPA =1	1
		NFPA=2 ou NFPA=3	2
		NFPA=4	3
Segurança	Mais alto nível da classificação <i>NFPA Safety Rating</i> (Inflamabilidade ou instabilidade)	NFPA=0 ou NFPA =1	1
		NFPA=2 ou NFPA=3	2F, 2R, 2FR
		NFPA=4	3F, 3R, 3FR
Meio ambiente	Quantidade de substâncias químicas usadas na preparação de uma amostra que estão em uma das listas - PTB, CAA ou CWA (g)	< 50 g	1
		≤ 250 g	2
		> 250 g	3
Consumo de energia	Classificação de equipamentos e procedimentos em função do consumo de energia total (kVAh)	Extração em fase sólida (SPE) com auxílio de bomba de vácuo ou não; evaporadores rotatórios; evaporadores em agulha; sonificadores; FTIR; espectrofotometria visível de UV; espectrofotômetros de fluorescência; UPLC; titulação; imuno-ensaios; ensaios microbiológicos; evaporação de solvente em placa aquecida por menos de 15 minutos.	1
		Evaporação de solvente por menos de 2,5 horas e com uso de instrumento de análise classificado como ‘verde’; evaporação de solvente por menos de 1 hora e com uso de instrumento de análise classificado como ‘amarelo’ para análise; ASE; SFE; corpos-de-prova para ensaios por ultrassom; extração assistida por micro-ondas; espectrômetro AA; ICP-MS; GC; e LC.	2
		Evaporação de solvente por menos de 2,5 horas e com uso de instrumento de análise classificado como ‘verde’; evaporação de solvente por menos de 1 hora e com uso de instrumento de análise classificado como ‘amarelo’ para análise; extração Soxhlet; extração Soxtec; NMR; GC-MS; LC-MS; Difração de raios X.	3
Geração de resíduos	Quantidade de resíduos por uma amostra (g)	≤ 50 g	1
		≤ 250 g	2
		> 250 g	3

Fonte: Driver (2009, p. 15, 17, 20, 24 e 25).

Atribuem-se aos métodos analíticos valores de 1 a 3 (por critério), de acordo com a intensidade dos riscos (saúde, meio ambiente e segurança), dos impactos da geração de resíduos e do consumo de energia. Assim, o método mais verde terá

uma pontuação total de 5, enquanto o menos verde alcançará os indesejáveis 15 pontos.

3.3.2. Perfis verdes representados em pictogramas ‘Pentágono Verde’

Para a comparação de diversos métodos analíticos, a autora sugere que os resultados da avaliação segundo a sistemática proposta sejam representados visualmente na forma de um pictograma pentagonal, como mostra a Figura 3.8.

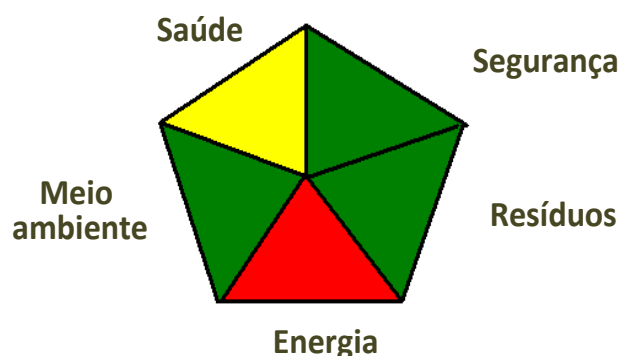


Figura 3.8 – Exemplo didático de um pictograma PV de um determinado método
Fonte: Driver (2009, p.26).

Cada um dos critérios corresponde a uma seção do pictograma. Após a avaliação do método, o pictograma é criado pelo preenchimento das seções com as cores verde, amarelo e vermelha, de acordo com a pontuação recebida pelo método em relação a cada um dos critérios (seções do pictograma). A cor verde indica que o método é ‘mais verde’ em relação ao critério da seção e corresponde ao valor 1; a cor amarela refere-se ao valor médio (2); e a cor vermelha indica que o método é ‘menos verde’, tendo recebido o valor 3 na avaliação em relação ao critério em foco.

A título de ilustração, no pictograma da Figura 3.7, o método analisado recebeu a seguinte pontuação: (i) saúde – 2 pontos; (ii) meio ambiente – 1 ponto; (iii) geração de resíduos – 1 ponto; (iv) segurança – 3 pontos; e (v) consumo de energia – 1 ponto.

3.4. Matriz SWOT para avaliação estratégica de métodos analíticos

A análise *SWOT* é uma ferramenta largamente adotada em gestão e planejamento estratégico de organizações em geral, devido à sua simplicidade. A

análise *SWOT* é um sistema simples para verificar a posição estratégica da empresa no ambiente socioprodutivo e regulatório em que atua. A elaboração da matriz *SWOT* tem sido muito valorizada, pois permite à organização e aos seus decisores antecipar-se face às ameaças e às oportunidades emergentes, aperfeiçoando e reforçando as suas fraquezas e otimizando o aproveitamento de suas forças.

A matriz *SWOT* oferece uma visão interna da organização relativamente ao seu posicionamento estratégico no ambiente em que atua e uma visão externa do mercado e das suas evoluções possíveis. A caracterização (ou antecipação da evolução) do ambiente interno e externo revela-se muito útil para definir estratégias e prioridades, assim como para decidir qual o melhor direcionamento a ser seguido de forma a atingir os propósitos almejados.

No campo da Química Analítica Verde, a utilização dessa ferramenta se mostrou particularmente útil na avaliação de preparações líquidas iônicas, conforme reportado por Deetlefs e Seddon (2010). Mais recentemente, Ribeiro e Machado (2012) também adotaram a matriz *SWOT* para avaliação de cumprimento de objetivos de Química Verde previamente definidos.

A Figura 3.9 mostra o esquema apresentado por Deetlefs e Seddon (2010), ilustrado pela matriz preenchida com os resultados da análise realizada para a preparação de líquidos iônicos derivados de 1-alkil-3-metilimidazólio e sua subsequente purificação, à luz dos princípios da Química Verde aplicáveis.

<p>Forças [atuais]</p> <p>S</p>	<p>Fraquezas [atuais]</p> <p>W</p>	<p>Forças atuais</p> <p><i>I. Metodologia consagrada</i></p> <p><i>II. Simples</i></p> <p><i>III. Útil para preparações em</i></p> <p><i>IV. Escala laboratorial</i></p> <p><i>V. Economia atômica elevada</i></p>	<p>Fraquezas atuais</p> <p><i>I. Excesso de 1-haloalcano usado</i></p> <p><i>II. Baixo fator-E</i></p> <p><i>III. Não se adequa a procedimentos em larga escala</i></p> <p><i>IV. Geração de grandes volumes de resíduo</i></p>
<p>Oportunidades [forças potenciais- visão de futuro]</p> <p>O</p>	<p>Ameaças [fraquezas potenciais- visão de futuro]</p> <p>T</p>	<p>Oportunidades</p> <p><i>i. Desenvolvimento de processos verdes</i></p> <p><i>ii. Eliminação/redução do uso de solventes orgânicos</i></p> <p><i>iii. Identificação de solventes verdes para substituição</i></p>	<p>Ameaças</p> <p><i>i. Legislação REACH</i></p> <p><i>ii. Aumento dos custos da matéria-prima</i></p>

Figura 3.9 – Ferramenta *SWOT* aplicada à avaliação de métodos de química analítica verde

Fonte: Deetlefs e Seddon, 2010, p.20-22.

Para fins da presente dissertação, a concepção original da matriz *SWOT* pode ser adaptada para identificar as forças e fraquezas de um método analítico (atuais)

e contrastá-las matricialmente com as oportunidades e ameaças atuais que poderão ser traduzidas em forças e fraquezas futuras, dependendo do posicionamento estratégico que foi definido com base na análise *SWOT*.

3.5. Abordagem qualitativa e integrada para avaliação de métodos analíticos segundo métricas sustentáveis

Propõe-se nesta seção uma abordagem integrada de avaliação dos ‘perfis verdes’ de métodos analíticos, inspirada fundamentalmente no esquema apresentado por Guardia e Garrigues (2011). A Figura 3.10, a seguir, mostra esquematicamente a sistemática integrada para avaliação da graduação verde de um determinado método analítico.

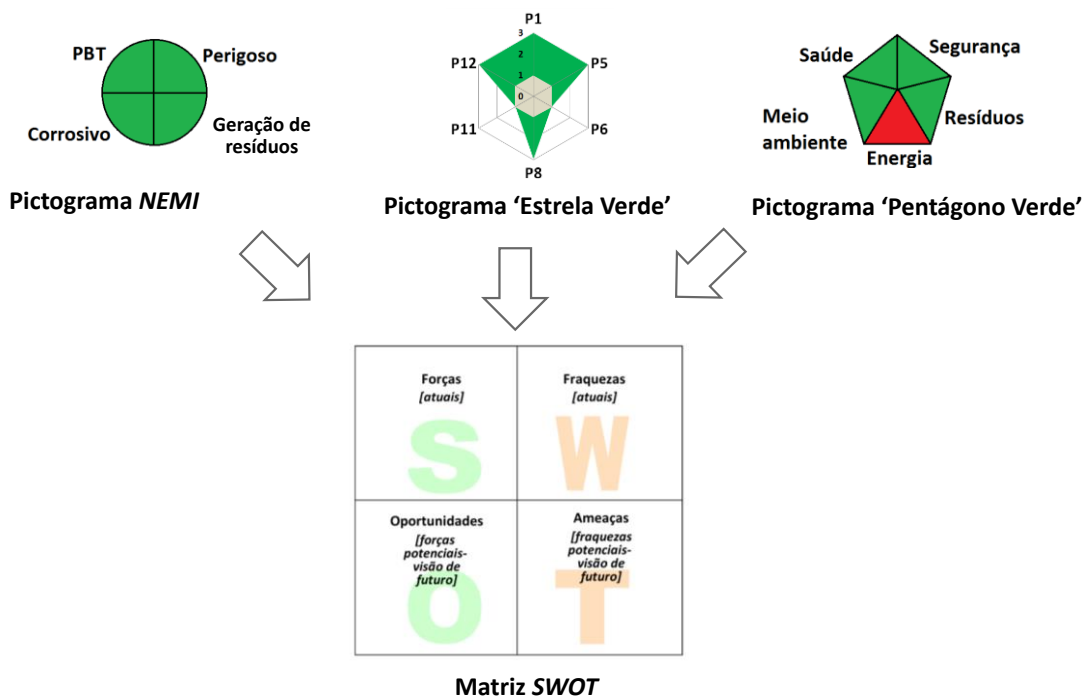


Figura 3.10 – Representação da sistemática para avaliação do ‘perfil verde’ de um determinado método analítico

Fonte: Adaptação de Guardia e Garrigues, 2011.

Em relação à proposição original Guardia e Garrigues (2011), substituíram-se os pictogramas complementares ao pictograma *NEMI* pelos descritos nas seções 3.2 e 3.3 (pictogramas EV e PV, respectivamente). Os novos pictogramas foram selecionados para fins do desenvolvimento do estudo de caso, porque se mostraram mais adequados em função da definição objetiva de critérios e de escalas de pontuação definidas nos Quadros 3.1 a 3.3. Tais escalas conferem mais

objetividade à etapa de enquadramento dos métodos de acordo com os critérios de segurança, saúde, meio ambiente, resíduos e eficiência energética.

A abordagem aqui proposta incorpora os conceitos, critérios e escalas apresentadas nas seções anteriores e compreende as seguintes etapas:

- Identificação dos métodos analíticos empregados pela unidade organizacional em foco;
- Consulta à base de dados *NEMI*, à lista PBT – TRI e a *List of Lists*, ambas divulgadas pela US EPA, para classificar os métodos em relação aos quatro critérios do ‘perfil verde’ proposto pelo *Green Chemistry Institute* (EUA), conforme [Figura 3.2](#);
- Consulta ao Quadro 3.2 e a referenciais normativos sobre perigos e riscos à saúde humana e ao meio ambiente, para classificar os métodos em relação aos princípios da QV aplicáveis à QAV ([Figura 3.5](#));
- Consulta ao Quadro 3.3 e a referenciais normativos como o guia *NFPA 704*, publicado pela *National Fire Protection Association*, a lista PBT – TRI e a *List of Lists* (US EPA, 2012a; 2012b), visando classificar os métodos a em relação aos critérios do pictograma “Pentágono Verde”, conforme [Figura 3.8](#);
- Análise conjunta dos três pictogramas (*NEMI*, “Estrela Verde” e “Pentágono Verde”) de cada método para indicação (ou não) da análise *SWOT*;
- Construção da matriz *SWOT* para os métodos analíticos considerados ‘menos verdes’, visando identificar as forças e fraquezas associadas ao método e oportunidades e ameaças, que poderão se transformar em forças e fraquezas no futuro (ilustrada na [Figura 3.9](#));
- Consolidação da avaliação integrada dos métodos analíticos e elaboração de plano de ação para melhoria dos atuais ‘perfis verdes’, incluindo proposição de desenvolvimento de novos métodos analíticos verdes, quando aplicável.

3.6. Considerações finais sobre o capítulo

A Química Analítica moderna oferece muitas técnicas e instrumentos para a determinação de um dado analito em diferentes amostras. Dentre os principais desafios da Química Analítica Verde, destacam-se: (i) eliminação ou redução do uso de substâncias químicas (solventes, reagentes, conservantes, aditivos para ajuste de pH e outros); (ii) minimização do consumo de energia; (iii) gerenciamento adequado ou minimização da formação de resíduos; e (iv) maior segurança para o analista.

A definição de estratégias de Química Analítica Verde no sentido de aumentar a graduação verde (*greenness*) de métodos analíticos requer necessariamente uma solução de compromisso entre os parâmetros de desempenho e os requisitos da Química Analítica Verde (expressos pelos diversos critérios e métricas descritas neste capítulo). Como comentado no capítulo 2, a confiabilidade dos métodos analíticos pode facilmente ser questionada em situações nas quais há minimização do tamanho ou quantidade de amostras, aplicação de métodos diretos e miniaturização de instrumentos.

No entanto, o rápido desenvolvimento tecnológico e o avanço do conhecimento científico sobre os impactos das atividades de Química Analítica na área de saúde, meio ambiente e segurança (SMS) estão levando à definição de estratégias de Química Analítica Verde cada vez mais robustas, i.e., aquelas que considerem o atendimento a requisitos de SMS *vis-à-vis* requisitos convencionais de desempenho.

Nesse contexto, foi fundamental para fins da presente pesquisa, conhecer as possibilidades e recursos oferecidos pela base de dados *NEMI*, bem como as ferramentas apresentadas nos trabalhos de Keith et al. (2005; 2007); Guardia e Garrigues (2011); Ribeiro, Costa e Machado (2010); Ribeiro e Machado (2012); Driver (2009); e Deetlefs e Seddon (2010). Esses conteúdos serviram de base para a elaboração e aplicação dos instrumentos de pesquisa ao longo do desenvolvimento do estudo de caso propriamente dito (capítulo 4). Nessa perspectiva, os métodos analíticos realizados em maior escala pelo Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Centro de Pesquisas (Cenpes) da Petrobras deverão ser identificados e caracterizados, em uma primeira etapa,

utilizando-se os critérios do pictograma *NEMI*. Uma vez concluída a etapa de avaliação dos métodos, aplicando-se a ferramenta *NEMI*, as próximas etapas incluem a construção dos pictogramas complementares (Figuras 3.5 e 3.8) e o uso da ferramenta *SWOT* (Figura 3.9), visando-se consolidar a avaliação e definir, de forma robusta, alternativas para os métodos em questão.

Finalmente, conclui-se que o desenvolvimento e aplicação de métricas holísticas e integradas em uma única abordagem conceitual – como proposto nesta pesquisa – constituem pilares para o avanço da Química Analítica Verde e apresentam diversas vantagens, a saber: (i) permitem visualizar facilmente o alinhamento de cada método analítico aos princípios da QV aplicáveis; (ii) fornecem critérios objetivos e métricas para classificar os métodos segundo escalas de graduação verde (*greenness*); e (iii) contribuem para o fortalecimento de uma atitude proativa e preventiva em relação às questões de segurança, meio ambiente, saúde ocupacional e eficiência energética.

A abordagem integrada proposta nesta dissertação, além das vantagens acima, poderá ser adotada em diversas situações e contextos organizacionais, pela simplicidade e caráter didático dos pictogramas sugeridos e da matriz *SWOT*, ferramenta de fácil aplicação e consagrada no campo de planejamento estratégico.