

## 4

### **Estudo de caso: Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes – Petrobras**

A partir dos resultados da revisão bibliográfica e documental que nortearam a definição dos objetivos da pesquisa e a escolha das ferramentas de avaliação mais adequadas para o contexto do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes – Petrobras, iniciou-se a fase da pesquisa aplicada propriamente dita. Nessa fase, demonstrou-se no âmbito desse Laboratório a adequação do uso do pictograma do ‘*National Environmental Methods Index*’ (*NEMI*), dos pictogramas complementares e da Matriz *SWOT*, adaptada para fins de aplicação no contexto da Química Analítica Verde (capítulo 4).

Apresenta-se neste capítulo o estudo de caso do Laboratório de Métodos Especiais, focalizando-se os resultados da pesquisa de campo realizada junto a pesquisadores desse Laboratório, com o apoio direto da Gerência de Química.

O desenvolvimento do estudo de caso, conforme protocolo de Yin (2005), compreendeu sete etapas, a saber: (i) definição das questões do estudo de caso; (ii) seleção do tipo de estudo; (iii) delimitação e caracterização da unidade de análise e seu contexto organizacional; (iv) elaboração da ferramenta para a pesquisa de campo (roteiro para as entrevistas e formulários para o diagnóstico); (v) coleta, formatação e análise dos dados; (vi) descrição dos resultados, com proposições de modificações em métodos tradicionais ou desenvolvimento/adoção de novos métodos analíticos; e (vii) elaboração das conclusões do estudo de caso.

#### **4.1.**

##### **Questões e proposições do caso**

A questão principal deste estudo é avaliar os métodos do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Centro de Pesquisas da Petrobras, segundo abordagem conceitual que integra ferramentas de avaliação adotadas nesse campo e referenciais normativos consagrados em nível internacional. Essa abordagem é apresentada no capítulo 3.

Pretende-se, com os resultados deste estudo de caso responder quatro das seis questões específicas da pesquisa, a saber:

- Qual a graduação verde dos métodos analíticos mais executados pelo Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes-Petrobras, analisados segundo a abordagem conceitual que integra três pictogramas de perfis verdes – *National Environmental Methods Index (NEMI)* e pictogramas complementares?;
- Dentre os métodos avaliados, qual o potencial para modificação ou substituição das metodologias por alternativas ‘mais verdes’, baseando-se no estado-da-arte da QAV e buscando-se alinhamento aos objetivos do Projeto Estratégico 'Excelência em SMS" da Petrobras?;
- Que modificações ou alternativas mais verdes poderão ser propostas à Gerência de Química do Cenpes – Petrobras em relação aos métodos e como avaliar os potenciais ganhos?

#### 4.2.

#### Tipo de caso: por que estudo de caso único holístico?

Apresentam-se na Figura 4.1 os quatro tipos de estudos de casos, conforme a classificação apresentada por Yin (2005). Destacam-se os projetos de caso único, com indicação da unidade de análise do presente estudo de caso e seu contexto organizacional.

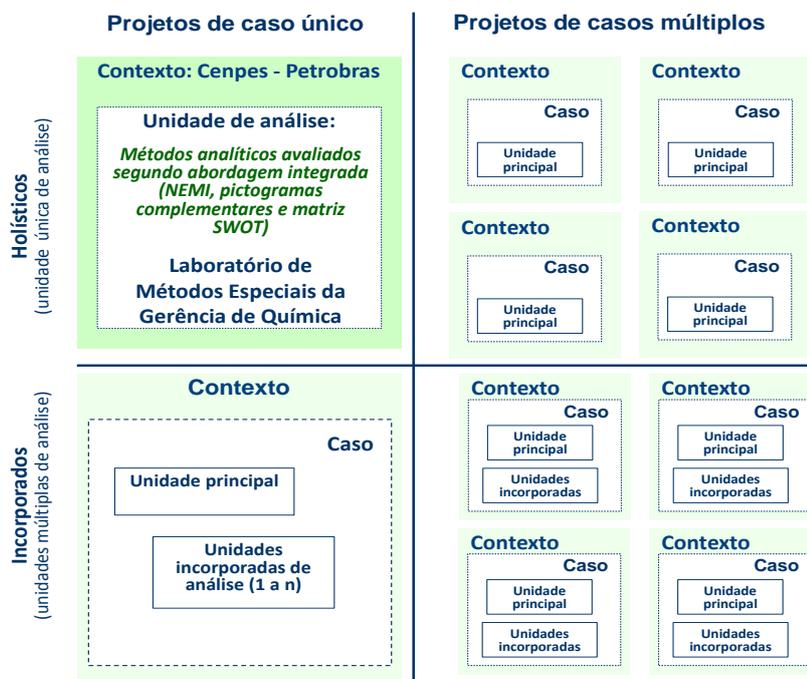


Figura 4.1 – Seleção do tipo do estudo de caso

Fonte: Adaptado de Yin (2005, p. 61).

Em relação aos estudos de casos, Yin (2005) afirma que eles representam a estratégia preferida de pesquisa, em situações que as questões são do tipo ‘como’ e ‘porque’ e quando o pesquisador tem pouco controle sobre os fatos ou ainda quando o foco se encontra em fenômenos contemporâneos inseridos em algum contexto da vida real.

O autor sugere seis fontes de evidências no sentido de se obter um bom estudo de caso. São elas: (i) documentação; (ii) registro em arquivos; (iii) entrevistas; (iv) observações diretas; (v) observações participantes; e (vi) artefatos físicos. Neste estudo de caso, buscou-se utilizar o maior número possível dessas fontes de evidências, pois como recomenda Yin (2005): “quanto mais fontes forem utilizadas, melhor para a qualidade do estudo de caso”. Atenção especial foi dada durante as entrevistas junto aos pesquisadores do Departamento de Química da PUC-Rio. Segundo Lima (2004), a entrevista, “...termina desenvolvendo uma espécie de comprometimento do entrevistado com a pesquisa, aumentando a credibilidade do material coletado” (Lima, 2004, p. 13).

O tipo de caso selecionado foi o estudo de caso único holístico, considerando-se:

- um único contexto organizacional – o Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello – Cenpes da Petrobras;
- uma unidade de análise – a avaliação de métodos analíticos mais executados pelo Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes-Petrobras, segundo abordagem integrada (pictograma NEMI, pictogramas complementares e matriz *SWOT*);
- a contribuição do Laboratório de Métodos Especiais para a estratégia de sustentabilidade corporativa da Petrobras, na perspectiva do desenvolvimento de novos métodos analíticos ‘verdes’ e da substituição de métodos hoje adotados com perfil menos ‘verde’.

#### **4.3.**

#### **Unidade de análise e seu contexto**

A unidade de análise deve considerar o modo como o problema de pesquisa foi definido. Dessa forma, analisando-se o problema de pesquisa, definiu-se que a unidade de análise é avaliar os métodos do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Centro de Pesquisas da Petrobras, segundo abordagem

conceitual que integra ferramentas de avaliação adotadas nesse campo e referenciais normativos consagrados em nível internacional. A seguir, apresentam-se de forma resumida o perfil institucional do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química e seu contexto organizacional – o Cenpes. Busca-se evidenciar o alinhamento do desenvolvimento de novos métodos analíticos ‘verdes’ e da substituição de métodos hoje adotados a iniciativas do Projeto Estratégico “Excelência em SMS” da Petrobras.

#### **4.3.1. Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química**

Inicialmente, descrevem-se as atividades principais da Gerência de Química do Cenpes, na qual se situa o Laboratório de Métodos Especiais no organograma desse Centro de Pesquisa. Suas atividades compreendem pesquisa e desenvolvimento de novas metodologias de análise, assim como a realização de diversas análises para atendimento a demandas específicas de todas as áreas da Petrobras. Muitos procedimentos utilizados em química analítica necessitam da utilização de compostos nocivos ao meio ambiente ou de etapas com consumo significativo de reagentes, como parte da preservação da amostra, preparação e separação, controle de qualidade, calibração e limpeza de equipamentos. Esta etapa pode envolver a formação de resíduos ou subprodutos que podem ser mais tóxicos que o próprio analito quantificado (Carvalho, 2009).

O Laboratório de Métodos Especiais é um laboratório de pré-tratamento de amostras, com o objetivo de prepará-las para análises posteriores para outros Laboratórios da Gerência. O Laboratório de Métodos Especiais tem capacidade e infraestrutura para executar 23 métodos analíticos, sendo os cinco métodos listados abaixo os mais demandados pelas diversas áreas da empresa (Carvalho, 2010).

Esses métodos foram indicados por um consultor sênior da Gerência de Química do Cenpes para o presente estudo de caso. São eles:

- Extração sólido-líquido (via Soxhlet);
- Determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por destilação em rota-vapor;
- Determinação do teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica;
- Extração líquido-líquido;
- Determinação do teor de umidade em amostras sólidas.

O Laboratório de Métodos Especiais tem como uma de suas abordagens rotineiras a utilização de ferramentas de extração para o fracionamento de amostras complexas, viabilizando-se a análise de frações separadas mais simples por outras técnicas analíticas (Carvalho, 2010).

Apresentam-se no Quadro 4.1, a seguir, os objetivos e uma descrição sucinta de cada método.

Quadro 4.1 – Objetivos e itens de impacto dos métodos mais executados pelo Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes

Método	Objetivo	Itens de impacto	Procedimento
Extração sólido-líquido (via Soxhlet)	Separar os componentes orgânicos, identifica-los e quantificá-los.	<u>Equipamentos:</u> Manta com aquecimento e agitação. Balança analítica. <u>Substâncias químicas:</u> hexano, tolueno e diclorometano como solventes. <u>Geração de resíduos:</u> o volume total de solventes utilizados é superior a 700 ml (250 ml de cada solvente). Todo esse volume é evaporado ao término da extração e vai para a atmosfera. Adicionalmente, a massa da amostra se situa entre 5 a 10 g. <u>Risco químico ou operacional:</u> aplicável.	Padrão de execução do Cenpes-Petrobras PE-4CE-00530-0
Determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor	Retirar solventes polares e apolares, ou mistura desses, de amostras de produtos comerciais por evaporação em rota-vapor.	<u>Equipamentos:</u> Evaporador rotativo; bomba de vácuo; banho de aquecimento; balança analítica. <u>Substâncias químicas:</u> silicone. <u>Geração de resíduos:</u> a massa de resíduos é da ordem de 10g, correspondente à massa da amostra utilizada. <u>Risco químico ou operacional:</u> aplicável.	Padrão de execução do Cenpes-Petrobras PE-4CE-00266-0
Determinação do teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica	Eliminar os materiais voláteis, bem como todo material orgânico.	<u>Equipamentos:</u> Manta de aquecimento; Bico de Bunsen; e mufla (até 700° C por 4 horas). <u>Substâncias químicas:</u> não se aplica. <u>Geração de resíduos:</u> a massa de resíduos é da ordem de 5g, correspondente à massa da amostra utilizada. <u>Risco químico ou operacional:</u> aplicável.	Padrão de execução do Cenpes-Petrobras PE-4CE-00419-A
Extração líquido-líquido	Extração aplicada a amostras em solução líquida que possua mais afinidade por um solvente imiscível do que com o solvente original.	<u>Equipamentos:</u> Utiliza funil de separação e balança analítica. <u>Substâncias químicas:</u> utiliza vários solventes, porém o mais empregado é diclorometano. Em alguns casos, há necessidade de ajuste do pH, sendo necessária a adição de ácidos. <u>Geração de resíduos:</u> o volume total de solventes utilizados é da ordem de 200 ml. Todo esse volume é evaporado ao término da extração e vai para a atmosfera. Adicionalmente, o volume da amostra se situa entre 100 e 200 ml. <u>Risco químico ou operacional:</u> aplicável.	Padrão de execução do Cenpes-Petrobras PE-4CE-00399-0
Determinação do teor de umidade em amostras sólidas	Determinar o teor de unidade em amostras sólidas.	<u>Equipamentos:</u> Estufa a vácuo; e balança analítica. <u>Substâncias químicas:</u> não se aplica. <u>Geração de resíduos:</u> a massa de resíduos se situa entre 10 e 20 g, correspondente à massa da amostra utilizada. <u>Risco químico ou operacional:</u> aplicável.	Padrão de execução do Cenpes-Petrobras PE-4CE-00323-A

Dentre os métodos apresentados no Quadro 4.1, destaca-se a extração sólido-líquido via Soxhlet. Esse método de extração é clássico, porém necessita de um volume significativo de solvente, que pode variar em função do tempo de extração e das perdas por evaporação que ocorrem ao longo de sua execução. O volume total de solventes utilizados é superior a 700 ml (250 ml de cada solvente). Todo esse volume é evaporado ao término da extração e vai para a atmosfera. Adicionalmente, a massa da amostra se situa entre 5 a 10 g.

Cabe ressaltar que todos os cinco métodos a serem avaliados durante o estudo de caso apresentam indiretas relacionadas à exposição do técnico ao risco operacional. Envolvem contato direto do analista com amostras, substâncias químicas e temperatura, sendo necessárias atenção e cautela no manuseio dos sistemas.

#### **4.3.2.**

#### **Química Analítica Verde e o Projeto Estratégico 'Excelência em Segurança, Meio Ambiente e Saúde' (SMS)**

Em sua busca contínua pela excelência em SMS, a Petrobras estruturou, em 2006, o Projeto Estratégico 'Excelência em Segurança, Meio Ambiente e Saúde (SMS)', dando continuidade à implantação de 15 diretrizes corporativas de SMS na Companhia, a partir de 2001, e ao Programa de Segurança de Processo da Petrobras, concluído em 2005. A proposta era consolidar conquistas já obtidas em termos de desempenho em SMS e promover melhorias para preparar a Companhia para o crescimento projetado em seu Plano Estratégico – 2020. O Projeto foi estruturado em duas fases e abrange todas as áreas de negócio da empresa, as atividades de P&D e Engenharia, as unidades no exterior e as empresas subsidiárias.

A primeira fase de implantação do Projeto foi iniciada em 2006 e concluída em 2010, passando antes por uma revisão. Já a segunda, em andamento no momento, deverá estar concluída até 2015.

O projeto tem como pilares seis iniciativas, a saber:

- Gestão integrada de SMS;
- Ecoeficiência de operações e produtos;
- Prevenção contra acidentes, incidentes e desvios;
- Saúde dos trabalhadores;
- Prontidão para atuar em situações de emergência;
- Minimização de riscos e passivos.

Como abordado no capítulo 2, segundo Keith et al. (2007), cinco princípios da Química Verde aplicam-se diretamente à Química Analítica Verde. O Quadro 4.2 mostra o alinhamento entre as seis iniciativas do Projeto Estratégico Excelência em SMS da Petrobras e os princípios da Química Verde aplicáveis à Química Analítica. Com base nos trabalhos de Guardia e Garrigues (2012) e Keith et al. (2007), busca-se evidenciar a contribuição da adoção de estratégias de Química Analítica Verde na implementação das iniciativas do Projeto.

Quadro 4.2 – Química Analítica Verde e o Projeto Estratégico ‘Excelência em Segurança, Meio Ambiente e Saúde (SMS)’

Iniciativa do Projeto Estratégico Excelência em SMS	Princípios da Química Analítica Verde (QAV)	Estratégias de QAV
Gestão integrada de SMS	Todos os princípios aplicáveis.	Miniaturização para tratamento de amostras. Substituições de solventes. Extrações assistidas. Microssistemas analíticos. Automação e técnicas de fluxo.
Ecoeficiência de operações e produtos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Busca pela eficiência energética (princípio #6);</li> <li>• Evitar a formação de derivados (princípio #8).</li> </ul>	Miniaturização para tratamento de amostras. Extrações assistidas. Microssistemas analíticos. Automação e técnicas de fluxo.
Prevenção contra acidentes, incidentes e desvios	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes (princípio # 12).</li> <li>• Prevenção (princípio #1).</li> <li>• Uso de solventes e substâncias auxiliares seguras (princípio #5);</li> <li>• Análise em tempo real para prevenção de poluição (princípio #11).</li> </ul>	Substituições de solventes; Automação e técnicas de fluxo.
Saúde dos trabalhadores	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes (princípio # 12);</li> <li>• Uso de solventes e substâncias auxiliares seguras (princípio #5);</li> <li>• Prevenção (princípio #1).</li> </ul>	Substituições de solventes; Automação e técnicas de fluxo; Miniaturização para tratamento de amostras.
Prontidão para atuar em situações de emergência	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prevenção (princípio #1).</li> <li>• Análise em tempo real para prevenção de poluição (princípio #11).</li> </ul>	Tratamento on-line de resíduos. Automação e técnicas de fluxo. Microssistemas analíticos.
Minimização de riscos e passivos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso de solventes e substâncias auxiliares seguras (princípio #5);</li> <li>• Evitar a formação de derivados (princípio #8).</li> <li>• Análise em tempo real para prevenção de poluição (princípio #11).</li> </ul>	Miniaturização para tratamento de amostras. Substituições de solventes. Extrações assistidas. Microssistemas analíticos. Automação e técnicas de fluxo.

Fonte: Elaboração própria, com base em Guardia e Garrigues (2012) e Keith et al. (2007).

Inicialmente, destaca-se que a iniciativa ‘Gestão integrada de SMS’, pela sua abrangência. Essa iniciativa alinha-se a todos os princípios mencionados e a maioria das estratégias de Química Analítica<sup>1</sup>.

Os princípios #1 e #12 estão ligados à prevenção de acidentes e à segurança ocupacional e podem ser associados a duas das iniciativas do Projeto, a saber: (i) prevenção contra acidentes, incidentes e desvios; e (ii) saúde dos trabalhadores. Considera-se que para essas iniciativas, todas as estratégias de Química Analítica Verde apresentadas por Guardia e Garrigues (2012) poderão contribuir para o alcance dos respectivos objetivos.

A iniciativa voltada para a minimização de riscos e passivos alinha-se diretamente aos princípios #5 (uso de solventes e substâncias auxiliares seguras), ao princípio #8 (evitar a formação de derivados) e ao princípio #11 (análise em tempo real para prevenção de poluição). Solventes perigosos podem trazer consequências aos trabalhadores que têm contato direto com esses compostos durante suas atividades de rotina. Ainda, o descarte de resíduos gerados pode resultar em um aumento de custos operacionais.

Já a iniciativa ‘Ecoeficiência de operações e produtos’ alinha-se aos princípios #6 (busca pela eficiência energética) e #8 (evitar a formação de derivados) que, por sua vez, se relacionam às estratégias de miniaturização para tratamento de amostras, extrações assistidas, microssistemas analíticos, bem como automação e técnicas de fluxo. Referem-se, portanto, à execução de métodos analíticos com gasto energético menor, um número menor de etapas e utilização da menor quantidade possível de reagentes.

A iniciativa ‘Prontidão para atuar em situações de emergência’ associa-se aos princípios #1 e #11 e às estratégias de automação e técnicas de fluxo e microssistemas analíticos.

Finalmente, para a minimização de riscos e passivos, podem-se adotar estratégias de miniaturização para tratamento de amostras, substituições de solventes, extrações assistidas e microssistemas analíticos.

---

<sup>1</sup> Miniaturização para tratamento de amostras. Substituições de solventes. Extrações assistidas. Microssistemas analíticos. Automação e técnicas de fluxo. Tratamento *on-line* de resíduos (Guardia e Garrigues, 2012).

#### 4.4. Instrumentos de pesquisa

Lakatos e Marconi (2008) recomendam que um instrumento de pesquisa seja testado antes da sua utilização definitiva. Conforme as autoras, alguns exemplares do instrumento devem ser aplicados em uma pequena população escolhida. Nesse sentido, a pesquisadora buscou adaptar para o contexto do Cenpes os conteúdos originais das ferramentas de avaliação dos métodos analíticos descritos em capítulos anteriores, submetendo-os previamente a alguns pesquisadores do Laboratório, a título de pré-teste.

Os instrumentos de pesquisa adotados na fase de coleta de dados incluem:

- Formulário 1: para a coleta de informações nos padrões de execução do Cenpes referentes aos métodos analíticos em foco;
- Formulário 2: para análise da graduação verde dos métodos mais executados pelo Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes, segundo os critérios dos pictogramas *NEMI*, ‘Estrela Verde’ e ‘Pentágono Verde’ (ver descrições dos pictogramas no capítulo 3);
- Formulário 3: para a construção das matrizes *SWOT* referentes aos métodos com perfis ‘menos verdes’ (conforme esquema da Figura 4.7);
- Formulário 4: para sugestões de substituição ou modificação de métodos, a partir da análise das fraquezas atuais e das oportunidades futuras (matrizes *SWOT*).

Os formulários mencionados acima (após a fase de pré-teste) encontram-se no Apêndice 1.

#### 4.5. Coleta, tratamento e análise dos dados

A coleta de dados foi realizada por consulta direta aos padrões de execução do Cenpes referentes aos métodos em foco e boletins analíticos do período de março de 2013 a março de 2014. O fluxograma apresentado na Figura 4.2 mostra as etapas de coleta, tratamento e análise dos dados, bem como as fases subsequentes até a proposição de alternativas ‘verdes’.

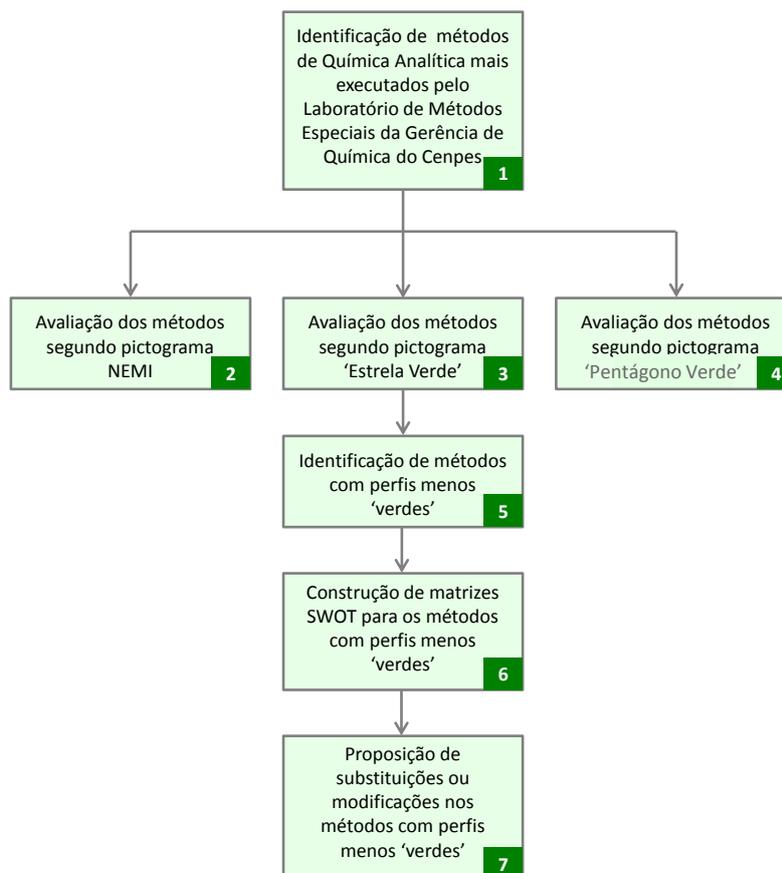


Figura 4.2 – Fluxograma de execução do estudo de caso

Fonte: Elaboração própria. Adaptação de Oliveira (2011).

A seguir, descrevem-se cada etapa do fluxograma, como segue:

- Etapa 1 – identificação e descrição dos métodos de Química Analítica mais executados pelo Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes;
- Etapas 2, 3 e 4: avaliação da graduação verde dos métodos analíticos selecionados na etapa 1, analisados em paralelo segundo três pictogramas (*NEMI*, 'Estrela Verde' e 'pentágono verde');
- Etapa 5: identificação dos métodos com perfis 'menos verdes';
- Etapa 6: construção das matrizes *SWOT* para os métodos analíticos identificados na etapa 5, evidenciando as forças e fraquezas (atuais) e as ameaças e oportunidades (futuras);
- Etapa 7 – proposição de substituição ou modificações nos métodos com perfis 'menos verdes', a partir da análise das informações geradas nas etapas anteriores.

Nas etapas 1 a 4, as seguintes informações foram coletadas:

- Descrição dos métodos de Química Analítica executados no Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes selecionados para fins deste estudo de caso e respectivas descrições (Formulário 1 preenchido);
- Análise dos métodos analíticos segundo os critérios de ‘perfil verde’ dos pictogramas *NEMI*, ‘Estrela Verde’ e ‘pentágono verde’ (Formulário 2 preenchido);
- Construção das matrizes *SWOT* para os métodos com perfis ‘menos verdes’ (Formulário 3 preenchido);
- Proposições de substituição ou modificação de métodos com perfis ‘menos verdes’, a partir dos resultados das respectivas matrizes *SWOT* (Formulário 4 preenchido).

#### **4.6. Discussão dos resultados**

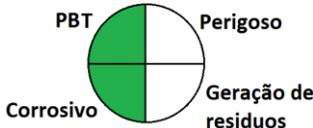
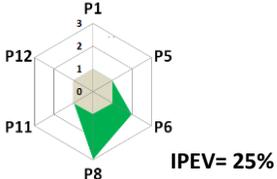
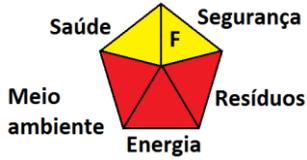
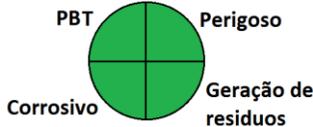
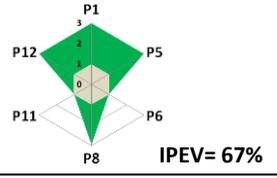
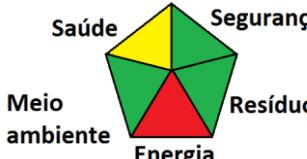
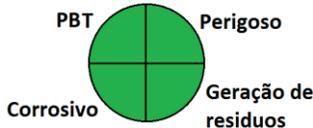
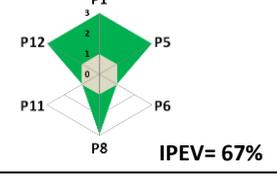
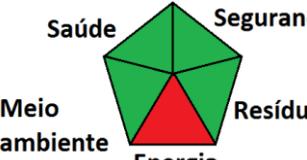
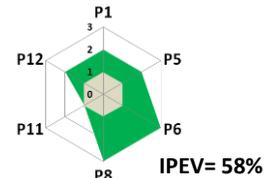
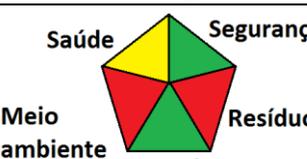
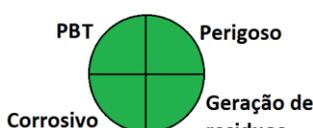
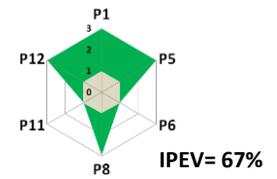
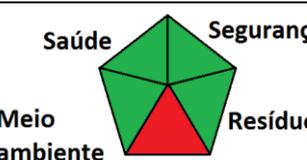
Apresentam-se e discutem-se os resultados da avaliação de cinco métodos analíticos mais executados pelo Laboratório de Métodos Especiais, na perspectiva de comprovação empírica da abordagem integrada proposta no capítulo anterior. Busca-se nesta seção responder as questões do estudo de caso enunciadas na seção 4.1, com base na análise e discussão dos resultados obtidos. Nesse sentido, a seção encontra-se estruturada por questão do estudo.

##### **4.6.1. Graduação verde dos métodos analíticos mais executados pelo Laboratório de Métodos Especiais**

Nesta seção, será respondida a primeira questão do estudo: “Qual a graduação verde dos métodos analíticos mais executados pelo Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes – Petrobras, analisados segundo a abordagem conceitual que integra três pictogramas de perfis verdes – *National Environmental Methods Index (NEMI)* e pictogramas complementares?”.

O Quadro 4.3 apresenta os resultados da análise dos ‘perfis verdes’ dos métodos em foco.

Quadro 4.3 – Análise da graduação verde dos métodos analíticos mais executados do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química - Cenpes

Método	Pictograma NEMI (*)	Pictograma 'Estrela Verde' (**)	Pictograma 'Pentágono Verde' (***)	Indicação para SWOT?
Extração sólido-líquido (via Soxhlet)				Sim.
Determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor				Sim.
Determinação do teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica				Sim.
Extração líquido-líquido				Sim.
Determinação do teor de umidade em amostras sólidas				Sim.

**Legenda:** (\*) **Pictograma NEMI:** verde – não atendimento ao critério (negativo); branco – atendimento ao critério (negativo). Ver Figura 4.2. (\*\*) **Pictograma 'Estrela Verde'** – cor verde – atendimento ao princípio da Química Verde aplicável. Máximo da graduação verde é alcançado quando a pontuação para todos os princípios for (3) (estrela de área máxima). A graduação verde mínima corresponde à pontuação (1) para todos os princípios. Ver Figura 4.3 e Quadro 4.2. (\*\*\*) **Pictograma 'Pentágono Verde':** cor verde – indica que o método é 'mais verde' em relação ao critério da seção do pentágono e corresponde ao valor (1); cor amarela – refere-se ao valor médio (2); cor vermelha indica que o método é 'menos verde', tendo recebido o valor (3) na avaliação em relação ao critério em foco.

Como pode ser observado no Quadro 4.3, o método de extração sólido-líquido (via Soxhlet), analisado segundo os critérios *NEMI*, apresenta dois quadrantes do pictograma na cor verde. Esses quadrantes referem-se a métodos corrosivos e que empregam substâncias da lista *PBT-TRI*, da *US EPA* (ver Anexo 1). Receberam a cor verde, em função do método não ser executado em meio aquoso (portanto não corrosivo). Utiliza, ao invés de meio aquoso, os solventes hexano, tolueno e diclorometano, que não constam da lista *PBT-TRI* da *US EPA* (critério PBT). Com relação ao quadrante ‘geração de resíduos’, o volume total de solventes utilizados é superior a 700 ml (250 ml de cada solvente). Todo esse volume é evaporado ao término da extração e vai para a atmosfera. Adicionalmente, a massa da amostra se situa entre 5 a 10g.

O Quadro 4.4 resume os resultados da avaliação do método segundo os critérios do pictograma *NEMI*.

Quadro 4.4 – Análise da graduação verde do método de extração sólido-líquido (via Soxhlet) segundo o pictograma *NEMI*

<b>Critério <i>NEMI</i></b>	<b>Avaliação</b>	<b>Cor no pictograma</b>
PBT	Os solventes diclorometano, hexano e tolueno não constam da lista do PBT-TRI, da <i>US EPA</i> .	
Perigoso	Os solventes diclorometano, hexano e tolueno constam da ‘ <i>List of the Lists</i> ’, da <i>US EPA</i> (2012).	
Corrosivo	Não é realizado em meio aquoso ( $2 > \text{pH} > 12$ ).	
Geração de resíduos	O volume total de solventes utilizados é superior a 700 ml (250 ml de cada solvente). Todo esse volume é evaporado ao término da extração e vai para a atmosfera. Adicionalmente, a massa da amostra se situa entre 5 a 10g.	

Na sequência, o método foi avaliado segundo os critérios e escalas do pictograma “Estrela Verde”, tendo como resultado geral um IPEV<sup>2</sup> de 25%. Esse foi o menor valor de IPEV obtido nas avaliações dos cinco métodos selecionados para o estudo de caso (Quadro 4.5).

<sup>2</sup> 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%.

Quadro 4.5 – Análise da graduação verde do método de extração sólido-líquido (via Soxhlet) segundo o Pictograma “Estrela Verde”

Critério	Avaliação	Pontuação	%
Prevenção (princípio #1)	O volume de solventes empregado é evaporado ao término da extração e vai para a atmosfera. Conforme <i>Hazard Codes</i> (Europe), os códigos referentes aos solventes são: (i) hexano – Xn, N; (ii) tolueno – Xn; e (iii) diclorometano – Xn. Nesse caso, dois solventes tem risco moderado e um solvente tem risco elevado (hexano).	1	0
Uso de solventes e substâncias auxiliares seguras (princípio #5)	De acordo com <i>Hazard Codes</i> (Europe), os códigos referentes aos solventes empregados são: (i) hexano – Xn, N; (ii) tolueno – Xn; e (iii) diclorometano – Xn. Nesse caso, dois solventes tem risco moderado e um solvente tem risco elevado (hexano).	1	0
Busca pela eficiência energética (princípio #6)	Qualquer solvente tem que ser aquecido para que ocorra ebulição. Pressão ambiental.	2	50
Evitar a derivatização (princípio #8)	Não se usa derivatizantes.	3	100
Análise em tempo real para prevenção de poluição (princípio #11)	Não ocorre o monitoramento e controle em tempo real.	1	0
Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes (princípio #12).	Conforme <i>Hazard Codes</i> (Europe), os códigos referentes aos solventes empregados são: hexano – F e tolueno – F. Nesse caso, dois solventes envolvem um risco elevado de acidente químico. O diclorometano não possui indicação.	1	0
<b>Índice de Preenchimento da Estrela Verde (IPEV)</b>			<b>25%</b>

Com relação ao terceiro pictograma – ‘Pentágono Verde’, o método de extração sólido-líquido (via Soxhlet) foi considerado ‘menos verde’, tendo recebido o valor (3) em relação aos cinco critérios. O Quadro 4.6 reúne as informações que fundamentaram a avaliação e a pontuação dada ao método em relação aos critérios do pentágono.

Quadro 4.6 – Análise da graduação verde do método de extração sólido-líquido (via Soxhlet) segundo o Pictograma “Pentágono Verde”

Princípio	Avaliação	Pontuação	Cor
Energia	Segundo Driver (2009), a extração via Soxhlet consome energia superior a 1,5kWh.	3	
Meio ambiente	A massa de solventes utilizada é superior a 250 g e os três solventes empregados constam da Lista <i>Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act</i> (CERCLA). Não constam da lista <i>Regulated Chemicals For Accidental Release Prevention</i> (CAA 112(r))	3	
Resíduos	A massa de solventes utilizada é superior a 250 g. O volume de solventes empregado é evaporado ao término da extração e vai para a atmosfera.	3	
Saúde	Os códigos NFPA 704 de dois solventes empregados apresentam grau 2 no quadrante ‘Saúde’ (tolueno e diclorometano). O hexano apresenta grau 1 no mesmo quadrante. Segundo Driver (2009), a pontuação é 2, porque deve ser considerada o grau maior.	2	
Segurança	Os códigos NFPA 704 de dois solventes empregados apresentam grau 3 no quadrante ‘Inflamabilidade’ (tolueno e hexano). O diclorometano apresenta grau 0 neste quadrante. Quanto à reatividade, todos os solventes apresentaram grau 0. Segundo Driver (2009), a pontuação é 2, porque deve ser considerada o grau maior, no caso inflamabilidade =3.	2F	F

Conforme apresentado no Quadro 4.7, o método para determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor, analisado segundo os critérios *NEMI*, apresenta todos os quadrantes do pictograma na cor verde. Essa graduação máxima se justifica pelo fato do método não utilizar nenhum solvente ou reagente. A massa de resíduos é inferior a 10 g, correspondente à massa da amostra utilizada. Cabe ressaltar que a substância utilizada no banho de aquecimento (silicone) não conta da *List of the Lists* (EPA, 2012b) e reaproveitável (Quadro 4.7, abaixo).

Quadro 4.7 – Análise da graduação verde do método para determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor, segundo o pictograma *NEMI*

<b>Critério <i>NEMI</i></b>	<b>Avaliação</b>	<b>Cor no pictograma</b>
PBT	Não se utilizam solventes ou reagentes.	
Perigoso	Não se utilizam solventes ou reagentes. A substância utilizada no banho de aquecimento (silicone) não conta da <i>List of the Lists</i> (US EPA, 2012) e reaproveitável.	
Corrosivo	Não é realizado em meio aquoso ( $2 > \text{pH} > 12$ ).	
Geração de resíduos	A massa de resíduos é inferior a 10 g, correspondente à massa da amostra utilizada.	

Em seguida, o Quadro 4.8 apresenta os resultados da avaliação segundo os critérios e escalas do pictograma “Estrela Verde”, tendo como resultado geral um IPEV de 67%.

Quadro 4.8 – Análise da graduação verde do método para determinação de teor de matéria ativa por evaporação em rota-vapor, segundo o pictograma “Estrela Verde”

<b>Critério</b>	<b>Avaliação</b>	<b>Pontuação</b>	<b>%</b>
Prevenção (princípio #1)	Não se utilizam solventes ou reagentes. Conforme <i>Hazard Codes</i> (Europe), o código referente à substância empregada no banho (silicone) não tem nenhuma indicação de perigosa.	3	100
Uso de solventes e substâncias auxiliares seguras (princípio #5)	Não se utilizam solventes ou reagentes. Segundo consulta aos <i>Hazard Codes</i> (Europe), o código referente à substância empregada no banho (silicone) não tem nenhuma indicação de perigosa.	3	100
Busca pela eficiência energética (princípio #6)	Temperaturas superiores a 100° C. Pressão reduzida.	1	0
Evitar a derivatização (princípio #8)	Não se usa derivatizantes.	3	100
Análise em tempo real para prevenção de poluição (princípio #11)	Não ocorre o monitoramento e controle em tempo real.	1	0
Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes (princípio #12).	Não se utilizam solventes ou reagentes. A substância utilizada no banho de aquecimento (silicone) não é perigosa e pode ser reaproveitável. Conforme <i>Hazard Codes</i> (Europe), o código referente à substância empregada no banho não tem indicação de perigosa.	3	100
<b>Índice de Preenchimento da Estrela Verde (IPEV)</b>			<b>67%</b>

No que se refere ao terceiro pictograma – ‘Pentágono Verde’, o método para determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor obteve graduação verde em relação a três dos cinco critérios (segurança, meio ambiente e resíduos). Com referência ao critério “Saúde” recebeu a cor amarela e ao critério “Energia” a cor vermelha. O Quadro 4.9 reúne as informações que fundamentaram a avaliação e a pontuação dada ao método em relação aos critérios deste pictograma.

Quadro 4.9 – Análise da graduação verde do método para determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor segundo o pictograma “Pentágono Verde”

Princípio	Avaliação	Pontuação	Cor
Energia	Segundo Driver (2009), esse método por utilizar o equipamento de evaporação rotativa consome energia equivalente a 0,037 kWh. No entanto, o procedimento de evaporação pode levar cerca de 4 horas (superior a 2,5 horas), o que indica a pontuação 3, segundo a autora.	3	Red
Meio ambiente	Não se utilizam solventes ou reagentes. A substância utilizada no banho de aquecimento (silicone) é reaproveitável e não consta da <i>List of the Lists</i> (US EPA, 2012).	1	Green
Resíduos	A massa de resíduos é inferior a 10 g, correspondente à massa da amostra utilizada.	1	Green
Saúde	Não se utilizam solventes ou reagentes. O código NFPA 704 do silicone indica grau 2 para o quadrante ‘Saúde’. Segundo Driver (2009), a pontuação é 2.	2	Yellow
Segurança	Não se utilizam solventes ou reagentes. O código NFPA 704 do silicone indica grau 1 para o quadrante ‘Inflamabilidade’ e grau 0 para ‘Reatividade’. Segundo Driver (2009), a pontuação é 1.	1	Green

O Quadro 4.10 mostra que o método para determinação de teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica, analisado segundo os critérios *NEMI*, apresenta todos os quadrantes do pictograma na cor verde. A graduação máxima se justifica pelo fato do método não utilizar nenhum solvente ou reagente. A massa de resíduos é da ordem de 5 g, correspondente à massa da amostra utilizada.

Quadro 4.10 – Análise da graduação verde do método para determinação de teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica, segundo o pictograma *NEMI*

Critério <i>NEMI</i>	Avaliação	Cor no pictograma
PBT	Não se utilizam solventes ou reagentes.	Green
Perigoso	Não se utilizam solventes ou reagentes.	Green
Corrosivo	Não é realizado em meio aquoso ( $2 > \text{pH} > 12$ ).	Green
Geração de resíduos	A massa de resíduos é da ordem de 5 g, correspondente à massa da amostra utilizada.	Green

Em seguida, o método foi avaliado segundo os critérios e escalas do pictograma “Estrela Verde”, tendo como resultado geral um IPEV<sup>3</sup> de 67%. O Quadro 4.11 mostra os resultados da avaliação.

Quadro 4.11 – Análise da graduação verde do método para determinação de teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica, segundo o pictograma “Estrela Verde”

<b>Critério</b>	<b>Avaliação</b>	<b>Pontuação</b>	<b>%</b>
Prevenção (princípio #1)	Não se utilizam solventes ou reagentes.	3	100
Uso de solventes e substâncias auxiliares seguras (princípio #5)	Não se utilizam solventes ou reagentes.	3	100
Busca pela eficiência energética (princípio #6)	Temperaturas da ordem de 700° C. Conforme Ribeiro et al. (2010), quando a temperatura ou pressão for muito afastada da condição ambiente a pontuação é igual a 1.	1	0
Evitar a derivatização (princípio #8)	Não se usam derivatizantes.	3	100
Análise em tempo real para prevenção de poluição (princípio #11)	Não ocorre o monitoramento e controle em tempo real.	1	0
Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes (princípio #12).	Não se utilizam solventes ou reagentes.	3	100
<b>Índice de Preenchimento da Estrela Verde (IPEV)</b>			<b>67%</b>

No que se refere ao terceiro pictograma – ‘Pentágono Verde’, o método para determinação de teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica foi considerado o mais verde, tendo recebido o valor (3) em relação a quatro critérios, a saber: saúde, segurança, meio ambiente e resíduos. Somente em relação ao critério “energia”, a cor foi vermelha (pontuação=1).

O Quadro 4.12 reúne as informações que fundamentaram a avaliação e a pontuação dada ao método em relação aos critérios do pentágono verde.

<sup>3</sup> 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%.

Quadro 4.12 – Análise da graduação verde do método para determinação de teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica, segundo o pictograma “Pentágono Verde”

Princípio	Avaliação	Pontuação	Cor
Energia	Segundo Driver (2009), esse método emprega equipamentos que consomem energia acima de 1,5 KWh.	3	Red
Meio ambiente	Não se utilizam solventes ou reagentes.	1	Green
Resíduos	A massa de resíduos é da ordem de 5 g, correspondente à massa da amostra utilizada.	1	Green
Saúde	Não se utilizam solventes ou reagentes.	1	Green
Segurança	Não se utilizam solventes ou reagentes.	1	Green

Como pode ser observado no Quadro 4.13, o método de extração líquido-líquido, analisado de acordo com os critérios *NEMI*, apresenta somente um dos quadrantes do pictograma na cor verde. Esse método não emprega substâncias da lista *PBT-TRI*, da *US EPA* (ver Anexo 1). Com relação ao quadrante ‘geração de resíduos’, o volume total de solventes utilizados é da ordem de 200 ml. Todo esse volume é evaporado ao término da extração e vai para a atmosfera. Adicionalmente, o volume da amostra se situa entre 100 e 200 ml.

Quadro 4.13 – Análise da graduação verde do método de extração líquido-líquido, segundo o pictograma *NEMI*

Critério <i>NEMI</i>	Avaliação	Cor no pictograma
PBT	O solvente diclorometano não consta da lista do PBT-TRI, da <i>US EPA</i> .	Green
Perigoso	O solvente diclorometano consta da ‘ <i>List of the Lists</i> ’, da <i>US EPA</i> (2012).	
Corrosivo	Em alguns casos, há necessidade de adição de ácido para quebrar emulsão.	
Geração de resíduos	O volume total de solventes utilizados é da ordem de 200 ml. Adicionalmente, o volume de amostra se situa entre 100 a 200 ml.	

Na sequência, o método foi avaliado segundo a ferramenta “Estrela Verde”, tendo como resultado geral um IPEV de 58% (Quadro 4.14).

Quadro 4.14 – Análise da graduação verde do método de extração líquido-líquido, segundo o pictograma “Estrela Verde”

Critério	Avaliação	Pontuação	%
Prevenção (princípio #1)	O volume de solventes empregado é evaporado ao término da extração e vai para a atmosfera. Conforme <i>Hazard Codes</i> (Europe), o código referente ao solvente diclorometano é Xn para o risco “Saúde”, no caso de manuseio inadequado de resíduos. Nesse caso, o método tem risco moderado.	2	50
Uso de solventes e substâncias auxiliares seguras (princípio #5)	De acordo com <i>Hazard Codes</i> (Europe), o código referente ao solvente diclorometano é Xn. Nesse caso, o solvente tem risco moderado.	2	50

Quadro 4.14 – Análise da graduação verde do método de extração líquido-líquido, segundo o pictograma “Estrela Verde” (cont.)

Critério	Avaliação	Pontuação	%
Busca pela eficiência energética (princípio #6)	Realizado em temperatura e pressão ambientes.	3	100
Evitar a derivatização (princípio #8)	Não se usa derivatizantes.	3	100
Análise em tempo real para prevenção de poluição (princípio #11)	Não ocorre o monitoramento e controle em tempo real.	1	0
Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes (princípio #12).	Conforme <i>Hazard Codes</i> (Europe), o código referente ao solvente diclorometano é Xn para o risco “Saúde”. Nesse caso, o solvente tem risco moderado.	2	50
<b>Índice de Preenchimento da Estrela Verde (IPEV)</b>			<b>58%</b>

Com relação ao terceiro pictograma – ‘Pentágono Verde’, o método de extração líquido-líquido obteve pontuação máxima em relação a dois critérios (segurança e energia). As pontuações mais baixas referem-se aos critérios ‘meio ambiente’ e ‘resíduos’.

O Quadro 4.15 reúne as informações que fundamentaram a avaliação e a pontuação dada ao método em relação aos critérios do pentágono verde.

Quadro 4.15 – Análise da graduação verde do método de extração líquido-líquido, segundo o pictograma “Pentágono Verde”

Princípio	Avaliação	Pontuação	Cor
Energia	O método utiliza apenas funil de separação e balança analítica. Consumo de energia inferior a 0,1 KWh.	1	Verde
Meio ambiente	O volume total de solventes utilizado é da ordem de 200 ml (corresponde a 264 g). O solvente diclorometano consta da Lista <i>Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act</i> (CERCLA). Não consta da lista <i>Regulated Chemicals For Accidental Release Prevention</i> (CAA 112(r))	3	Vermelho
Resíduos	O volume total de solventes utilizado é da ordem de 200 ml (corresponde a 264 g). Massa de solventes superior a 250 g, portanto a pontuação é 3.	3	Vermelho
Saúde	O código NFPA 704 do solvente empregado apresenta grau 2 no quadrante ‘Saúde’. Segundo Driver (2009), a pontuação é 2.	2	Amarelo
Segurança	O código NFPA 704 do solvente diclorometano apresenta grau 0 nos quadrantes ‘Inflamabilidade’ e ‘Reatividade’. Segundo Driver (2009), a pontuação é 1.	1	Verde

Como pode ser observado no Quadro 4.16, o método para determinação do teor de umidade em amostras sólidas, analisado de acordo com os critérios *NEMI*,

apresenta todos os quadrantes na cor verde. Com relação ao quadrante ‘geração de resíduos’, a massa de resíduos se situa entre 10 e 20g, correspondente à amostra utilizada. (Quadro 4.16).

Quadro 4.16 – Análise da graduação verde do método para determinação do teor de umidade em amostras sólidas, segundo o pictograma *NEMI*

<b>Critério <i>NEMI</i></b>	<b>Avaliação</b>	<b>Cor no pictograma</b>
PBT	Não utiliza solventes e reagentes.	
Perigoso	Não utilizam solventes e reagentes.	
Corrosivo	Não utiliza solventes e reagentes.	
Geração de resíduos	A massa de resíduos se situa entre 10 e 20g, correspondente à amostra utilizada.	

Na sequência, o método foi avaliado segundo os critérios e escalas do pictograma “Estrela Verde”, tendo como resultado geral um IPEV de 67% (Quadro 4.17).

Quadro 4.17 – Análise da graduação verde do método para determinação do teor de umidade em amostras sólidas, segundo o pictograma “Estrela Verde”

<b>Critério</b>	<b>Avaliação</b>	<b>Pontuação</b>	<b>%</b>
Prevenção (princípio #1)	Não utiliza solventes e reagentes.	3	100
Uso de solventes e substâncias auxiliares seguras (princípio #5)	Não utiliza solventes e reagentes.	3	100
Busca pela eficiência energética (princípio #6)	Utiliza temperatura da ordem de 60° C e pressão reduzida (estufa a vácuo).	1	0
Evitar a derivatização (princípio #8)	Não se usa derivatizantes.	3	100
Análise em tempo real para prevenção de poluição (princípio #11)	Não ocorre o monitoramento e controle em tempo real.	1	0
Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes (princípio #12).	Não utiliza solventes e reagentes.	3	100
<b>Índice de Preenchimento da Estrela Verde (IPEV)</b>			<b>67%</b>

Com relação ao terceiro pictograma – ‘Pentágono Verde’, o método de extração líquido-líquido e o método para determinação do teor de cinzas foram considerado os ‘mais verdes’, tendo recebido o valor (3) em relação a quatro dos cinco critérios. O Quadro 4.18 reúne as informações que fundamentaram a

avaliação e a pontuação dada ao método em relação aos critérios do pentágono verde.

Quadro 4.18 – Análise da graduação verde do método para determinação do teor de umidade em amostras sólidas, segundo o pictograma “Pentágono Verde”

Princípio	Avaliação	Pontuação	Cor
Energia	O procedimento de evaporação pode levar cerca de 4 horas (superior a 2,5 horas), o que indica a pontuação 3, segundo Driver (2009).	3	
Meio ambiente	Não utiliza solventes e reagentes.	1	
Resíduos	A massa de resíduos se situa entre 10 e 20g, correspondente à amostra utilizada.	1	
Saúde	Não utiliza solventes e reagentes.	1	
Segurança	Não utiliza solventes e reagentes.	1	

#### 4.6.2.

### Oportunidades de modificação ou substituição de métodos analíticos por alternativas mais verdes

Nesta seção, será respondida a segunda questão do estudo: “Dentre os métodos avaliados, quais poderão ser modificados ou substituídos, buscando-se o alinhamento aos objetivos do Projeto Estratégico 'Excelência em SMS' da Petrobras e ao estado-da-arte da QAV?;

Para responder tal questão, foram construídas matrizes *SWOT* referentes aos métodos selecionados, conforme mostram as Figuras 4.3 a 4.7.

A primeira matriz *SWOT* refere-se ao método de extração sólido-líquido via Soxhlet, como representado na Figura 4.3.

<b>Forças (atuais)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Metodologia consagrada.</li> <li>• Sistema simples e de fácil manuseio (manta e vidraria).</li> </ul>	<b>Fraquezas (atuais)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado consumo de solventes, com risco potencial à saúde, meio ambiente e segurança.</li> <li>• Princípios a serem trabalhados: #P1, #P5 e #P6.</li> <li>• Elevado período de análise: 6 a 24h</li> <li>• Consumo elevado de energia.</li> </ul>
<b>Oportunidades (forças futuras)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substituição por extração acelerada por solvente (ASE).</li> <li>• Substituição por extração em fluido super crítico.</li> <li>• Pesquisa de solventes e métodos de extração alternativos.</li> </ul>	<b>Ameaças (fraquezas futuras)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Investimento em pesquisa.</li> <li>• Investimento em novos equipamentos.</li> </ul>

Figura 4.3 – Matriz *SWOT* referente ao método 'Extração sólido-líquido via Soxhlet'

Fonte: Elaboração própria.

Com relação ao método de extração sólido-líquido via Soxhlet, foi possível identificar as forças e fraquezas atuais a partir dos pictogramas apresentados no Quadro 4.3 referentes a este método, bem como oportunidades potenciais associadas a sugestões de alternativas mais verdes e ameaças futuras em decorrência da necessidade de investimentos em pesquisa e aquisição de novos equipamentos (Figura 4.3). Conforme apresentado na matriz *SWOT* da Figura 4.3, os principais pontos fracos da extração sólido-líquido via Soxhlet referem-se ao alto consumo de solventes, com risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente, ao elevado consumo de energia, bem como ao longo tempo de análise (6 a 24 horas). Indicam-se os princípios da Química Verde que requerem atenção e que deverão ser norteadores para as proposições de alternativas mais verdes. São eles: #P1 – prevenção (da formação de resíduos); P#5 – uso de solventes e substâncias auxiliares seguras; e P#6 – busca pela eficiência energética.

Com relação ao quadrante inferior esquerdo da matriz (forças futuras), buscou-se na literatura especializada alternativas mais verdes que pudessem substituir os procedimentos atuais (Guardia e Garrigues, 2012; Bendicho et al., 2012).

Bendicho et al. (2012) comparam métodos de extração alternativos à extração sólido-líquido via Soxhlet em relação a quatro critérios: (i) tempo; (ii) energia; (iii) segurança; (iv) uso de solventes (Quadro 4.19).

Quadro 4.19 – Comparação dos métodos alternativos à extração sólido-líquido via Soxhlet

Método	Tempo	Energia	Segurança	Uso de solventes
Extração sólido-líquido via Soxhlet	6-24h	Alto consumo	Exposição de risco a vapores orgânicos.	150-500 ml de solventes orgânicos.
Extração assistida por micro-ondas.	10-30min	Consumo moderado	Potencial explosão em ambiente fechado.	10-40 ml de solventes orgânico.
Extração por fluido supercrítico.	10-60min	Consumo moderado	Muito seguro (alta pressão e temperatura).	2,5 ml e CO <sub>2</sub> .
Extração acelerada por solvente-(ASE).	10-20min	Consumo moderado	Muito seguro (alta pressão e temperatura).	10-40 ml de solventes orgânicos.

Fonte: Bendicho et al. (2012).

Observa-se que, dentre os métodos analisados, a extração via Soxhlet apresenta desempenho inferior em relação à extração por fluido supercrítico, à extração acelerada por solvente (ASE) e à extração por ultrassom. Os três métodos alternativos apresentam melhor desempenho na perspectiva da Química Analítica,

particularmente no que se refere ao atendimento aos princípios da Química Verde mencionados na Figura 4.3 (#P1, P#5 e P#6).

Já em relação ao quadrante inferior direito da matriz (fraquezas futuras), as dificuldades para substituição do método atualmente utilizado por alternativas verdes estão relacionadas principalmente à necessidade de investimentos em novos equipamentos e pesquisa para comprovação do desempenho analítico das alternativas em relação ao obtido atualmente com a extração via Soxhlet (critérios de acuidade, precisão, seletividade, sensibilidade e detectabilidade. No capítulo 2, aborda-se essa questão na perspectiva de Galuszka et al. (2013). Esses autores ressaltam que um dos inconvenientes do emprego de alternativas analíticas mais verdes em substituição aos métodos convencionais é um desempenho inferior do método alternativo (mais verde), considerando parâmetros usualmente adotados na avaliação comparativa de métodos analíticos.

Pela análise conjunta dos pictogramas referentes ao método para determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor, foi possível construir a matriz *SWOT*, que revelou ser este um dos métodos mais verdes dentre os cinco selecionados para o estudo de caso (Figura 4.4).

<p><b>Forças (atuais)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Metodologia consagrada.</li> <li>• Simplicidade de execução.</li> </ul> <p style="text-align: center;"><b>S</b></p>	<p><b>Fraquezas (atuais)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Consumo elevado de energia.</li> <li>• Princípio a ser trabalhado: #P6.</li> </ul> <p style="text-align: center;"><b>W</b></p>
<p><b>Oportunidades (forças futuras)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Substituição por cromatografia gasosa em algumas matrizes.</li> </ul> <p style="text-align: center;"><b>O</b></p>	<p><b>Ameaças (fraquezas futuras)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Investimento em novos equipamentos.</li> <li>• Dificuldade em identificar um método substituto.</li> </ul> <p style="text-align: center;"><b>T</b></p>

Figura 4.4 – Matriz *SWOT* referente ao método ‘Determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor’

Fonte: Elaboração própria.

Trata-se de metodologia consagrada e de simples execução, que não utiliza nenhum solvente ou reagente. A quantidade de resíduos gerada é inferior a 10 g, correspondente à massa da amostra utilizada e a única substância química utilizada no banho de aquecimento é silicone, que não conta da *List of the Lists* divulgada pela *US EPA* (2012b). No entanto, no que se refere ao critério de eficiência energética (Princípio P#6 da QV) o consumo de energia é elevado, em função do tempo de execução que ultrapassa 2,5 h.

Para o preenchimento do quadrante inferior esquerdo da matriz *SWOT* (forças futuras), buscou-se na literatura especializada alternativas mais verdes que pudessem substituir os procedimentos atuais (Guardia e Garrigues, 2012; Driver, 2009). Como resultado, identificou-se uma alternativa plausível que é a utilização de cromatografia gasosa, que, segundo Driver (2009), leva a um consumo menor de energia, embora ainda não possa ser considerada uma técnica analítica totalmente verde. Cabe ressaltar ainda que essa substituição apenas é viável em casos de amostras, cuja matéria ativa não possua ponto de ebulição alto. Nessa condição (ponto de ebulição alto), é possível que ocorra decomposição do insumo químico durante a análise.

Nos casos em que os solventes e matérias ativas possuam altos pontos de ebulição não há ainda alternativas analíticas mais verdes. Esse fato aponta para a necessidade de desenvolvimentos específicos em função da matriz a ser analisada, que implicarão em investimentos em novos equipamentos (quadrante inferior direito da Figura 4.4).

Com relação ao método para determinação do teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica, pode-se observar pelos pictogramas do Quadro 4.3 que esse é um dos dois métodos de graduação verde mais alta. No entanto, esse método emprega equipamentos que consomem energia acima de 1,5 KWh (mufla até 700° C por 4 horas, por exemplo) o que indica desempenho inferior em relação à eficiência energética. Outro ponto de atenção é a segurança do analista que se encontra exposto a altas temperaturas e manuseia recipientes quentes, com risco de queimadura.

Com relação à melhoria da eficiência energética, uma alternativa que pode ser considerada é a aplicação da análise termogravimétrica. A termogravimetria é uma técnica segundo a qual pode se monitorar a variação da massa de uma

amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Seu princípio de funcionamento é simples e consiste em analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em função da temperatura ou de uma gradiente de temperatura. Além da questão de menor consumo energético, há outro ganho a partir da aplicação desta técnica, qual seja a geração de resíduos em quantidades inferiores a 10 mg de resíduos.

A Figura 4.5 sintetiza os resultados da análise *SWOT* referente ao método para determinação do teor de cinzas em matéria orgânica.

<p><b>Forças (atuais)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Metodologia consagrada.</li> <li>• Não utiliza reagentes ou solventes.</li> </ul> <p><b>S</b></p>	<p><b>Fraquezas (atuais)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado consumo de energia.</li> <li>• Princípios a serem trabalhados: #P6.</li> <li>• Tempo elevado de análise: até 8 horas. Só a etapa de mufla leva 4 horas.</li> </ul> <p><b>W</b></p>
<p><b>Oportunidades (forças futuras)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substituição por análise termogravimétrica (TGA).</li> </ul> <p><b>O</b></p>	<p><b>Ameaças (fraquezas futuras)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Investimento em novos equipamentos.</li> </ul> <p><b>T</b></p>

Figura 4.5 – Matriz *SWOT* referente ao método ‘Determinação de resíduos de cinzas em matéria orgânica’

Fonte: Elaboração própria.

Como mencionado, o método de determinação de cinzas apresenta risco ao analista em função da exposição a temperaturas elevadas e do contato do manuseio de recipientes quentes. No caso da técnica de termogravimetria, a configuração do equipamento e a quantidade de amostra minimizam o risco de acidentes<sup>4</sup>.

Como forma de reforçar o potencial de substituição do método atual pela análise termogravimétrica, foi realizada no Laboratório de Métodos Especiais uma

<sup>4</sup> A inclusão de novos critérios nos pictogramas ‘Estrela Verde’ e ‘Pentágono Verde’ pode ser objeto de pesquisa e melhoria futura das ferramentas de avaliação de graduação verde de métodos analíticos. Durante a avaliação do método para determinação do teor de resíduos de cinzas, verificou-se que o método apresenta risco ao analista em função da exposição a temperaturas elevadas e do contato do manuseio de recipientes quentes, mas que esse aspecto não estava sendo considerado nas escalas que integram as descrições dos pictogramas mencionados.

avaliação da quantidade de resíduos gerados por ambos os métodos. Foram escolhidas aleatoriamente 10 amostras com características diferentes e os resultados apresentaram valores semelhantes, com diferença mínima (variação na segunda casa decimal).

Segundo a avaliação conjunta dos três pictogramas do Quadro 4.3, o método de extração líquido-líquido apresenta a segunda graduação menos verde, traduzida por três quadrantes brancos no pictograma *NEMI*, um IPEV de 58% no pictograma ‘Estrela Verde’ e duas áreas vermelhas e uma amarela no pictograma ‘Pentágono Verde’. Tem como pontos fracos o emprego de elevado volume de solventes, a demanda constante de manipulação da amostra pelo analista, a geração de resíduos com impactos potenciais ao meio ambiente.

A Figura 4.6 resume os resultados da análise *SWOT* referente ao método de extração líquido-líquido.

<p><b>Forças (atuais)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Metodologia consagrada.</li> <li>• Baixo consumo de energia.</li> </ul> <p style="text-align: center; font-size: 2em; color: green;">S</p>	<p><b>Fraquezas (atuais)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevado consumo de solventes.</li> <li>• Exposição do analista (riscos à saúde).</li> <li>• Geração de resíduos e impactos ao meio ambiente</li> <li>• Princípios a serem trabalhados: #P1, #P5 e #P12.</li> </ul> <p style="text-align: center; font-size: 2em; color: orange;">W</p>
<p><b>Oportunidades (forças futuras)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substituição dos solventes por alternativas mais verdes.</li> <li>• Substituição por extração em fase sólida, por membrana ou barra.</li> </ul> <p style="text-align: center; font-size: 2em; color: green;">O</p>	<p><b>Ameaças (fraquezas futuras)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Adaptação em função da matriz (amostra)</li> <li>• Investimento em materiais e desenvolvimento de métodos alternativos.</li> </ul> <p style="text-align: center; font-size: 2em; color: orange;">A</p>

Figura 4.6 – Matriz *SWOT* referente ao método ‘Extração líquido-líquido’

Fonte: Elaboração própria.

Buscando-se identificar na literatura especializada alternativas verdes para esse método, a extração em fase sólida é uma alternativa que pode ser adotada como substituta à extração sólido-líquido (Armenta et al., 2008). Baseado em sorção, esse método evita o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos, tanto na etapa de concentração como na de extração. Não forma emulsões, sendo a extração altamente eficiente e de fácil automação.

Outra alternativa é a microextração em fase sólida por ser um método rápido e livre de solventes. Nesse caso, os analitos são adsorvidos em uma fibra de sílica fundida revestida com uma camada de sorvente apropriado (Guardia e Garrigues, 2011). O fundamento da técnica baseia-se na partição dos analitos entre o filme de revestimento da fibra matriz, que é introduzida diretamente na amostra aquosa e o analito é concentrado na superfície sorvente por partição. A técnica é considerada simples, de baixo custo e de fácil automação (Barrionuevo e Lanças, 2000).

Uma terceira alternativa é a extração por sorção em barra magnética (SBSE), que é um método baseado na interação dos analitos com um revestimento de polidimetilsiloxano depositado em uma barra magnética (Armenta et al., 2008).

Durante o procedimento, a barra magnética é inserida na amostra (fase aquosa) e a extração dos compostos de interesse ocorre durante a agitação. Passado certo tempo, a barra de agitação é retirada da solução e introduzida em um sistema acoplado a um cromatógrafo a gás, onde ocorrerá a dessorção térmica dos analitos (Baltussen et al., 2002). A barra pode ser dessorvida com um pequeno volume de solvente. Porém, se os compostos forem voláteis ou semivoláteis, não haverá necessidade de utilização de solventes (Armenta et al., 2008).

Diante das três alternativas apresentadas, há uma expectativa favorável de atendimento aos princípios #P1, #P5 e #P12 da Química Verde, como indicado no quadrante superior direito da matriz *SWOT*. No entanto, os benefícios esperados com a aplicação prática dessas alternativas podem variar significativamente em função da matriz ou do analito analisado. Haverá necessidade de adaptação em função da matriz (amostra) e de investimentos em materiais e no desenvolvimento de métodos alternativos. Essas são as fraquezas potenciais apontadas no quadrante inferior direito da Figura 4.6.

Finalmente, em relação ao quinto método – determinação do teor de umidade em amostras sólidas – pode-se afirmar que esse é o método de maior graduação verde, juntamente com o método para determinação do teor de cinzas. No entanto, esse método tem tempo de análise superior a 1h e utiliza estufa a vácuo, que resultam em consumo de energia superior a 1,5Kwh. Essas características indicam desempenho inferior em relação à eficiência energética.

A Figura 4.7 resume os resultados da análise *SWOT* referente ao método ‘Determinação do teor de umidade em amostras sólidas’.

<p><b>Forças (atuais)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Metodologia consagrada.</li> <li>• Não utiliza solventes.</li> <li>• Não utiliza reagentes.</li> </ul> <p><b>S</b></p>	<p><b>Fraquezas (atuais)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto consumo de energia (estufa a vácuo e bomba a vácuo).</li> <li>• Princípio QV a ser trabalhado: #P6.</li> </ul> <p><b>W</b></p>
<p><b>Oportunidades (forças futuras)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substituição por balança de infravermelho.</li> </ul> <p><b>O</b></p>	<p><b>Ameaças (fraquezas futuras)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessidade de investimentos em equipamentos.</li> </ul> <p><b>T</b></p>

Figura 4.7 – Matriz *SWOT* referente ao método ‘Determinação do teor de umidade em amostras sólidas’

Fonte: Elaboração própria.

Para o preenchimento do quadrante inferior esquerdo da Figura 4.8, identificou-se uma oportunidade de substituição dos equipamentos utilizados atualmente por balança de infravermelho (IV). Esse equipamento é utilizado para determinação de umidade, sendo composto por uma balança acoplada a uma fonte de radiação. Os raios IV possuem comprimento de onda entre 700 nm e 50.000 nm. Nessa faixa de comprimento de onda, a quantidade de energia é suficiente para resultar na vibração das moléculas de uma substância, sem provocar uma reação, portanto ela é uma radiação não ionizante (Geaka, 2011).

No quadrante inferior direito da matriz, indica-se a necessidade de investimentos em equipamentos.

#### 4.6.3.

#### **Proposições para o Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química**

Finalmente, nesta seção será respondida a terceira questão do estudo: “Dentre os métodos avaliados, quais poderão ser modificados ou substituídos por alternativas ‘mais verdes’, baseando-se no estado-da-arte da QAV e buscando-se alinhamento aos objetivos do Projeto Estratégico ‘Excelência em SMS’ da Petrobras?”.

De acordo com as representações de matrizes *SWOT* apresentadas nas Figuras 4.3 a 4.7 e as discussões subjacentes às representações gráficas, conclui-se

que para todos os métodos, incluindo aqueles com graduação mais verde, existem alternativas plausíveis identificadas na literatura especializada (Barrionuevo e Lanças, 2000; Armenta et.al., 2008; Guardia e Garrigues, 2011; Geaka, 2011; Guardia e Garrigues, 2012; e Bendicho et al., 2012).

O Quadro 4.20 sintetiza as proposições de alternativas justificadas na seção anterior, com indicação dos impactos positivos nos pictogramas do Quadro 4.3.

Quadro 4.20 – Proposição de alternativas mais verdes para os métodos selecionados do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes

Método	Situação atual: pontos de atenção	Alternativas propostas segundo princípios da QV aplicáveis	Situação futura
Extração sólido-líquido (via Soxhlet)	<i>NEMI</i> : dois quadrantes brancos (perigoso e geração de resíduos).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extração assistida por micro-ondas;</li> <li>• Extração por fluido supercrítico;</li> <li>• Extração acelerada por solvente-(ASE).</li> </ul>	<i>NEMI</i> : todos os quadrantes verdes.
	<i>Estrela Verde</i> : IPEV= 25%. Todos os princípios menos P#8.		<i>Estrela Verde</i> : aumento significativo do IPEV. Atendimento aos princípios P#1, P#5, P#6, P#11 e P#12.
	<i>Pentágono Verde</i> : três áreas em vermelho e duas em amarelo (segurança e saúde).		<i>Pentágono Verde</i> : as áreas do pentágono tornam-se verdes.
Determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor	<i>NEMI</i> : todos os quadrantes verdes, nenhum ponto de atenção.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cromatografia gasosa em algumas matrizes</li> </ul>	<i>NEMI</i> : todos os quadrantes verdes. Não houve modificação no pictograma atual.
	<i>Estrela Verde</i> : IPEV= 67%. Princípios a serem atendidos: P#6 e P#11.		<i>Estrela Verde</i> : aumento significativo do IPEV. Atendimento aos princípios P#6 e P#11.
	<i>Pentágono Verde</i> : uma área em vermelho (energia) e uma área em amarelo (saúde).		<i>Pentágono Verde</i> : as áreas do pentágono podem se tornar verdes em casos de substituição por cromatografia gasosa.
Determinação do teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica	<i>NEMI</i> : todos os quadrantes verdes, nenhum ponto de atenção.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Análise termogravimétrica</li> </ul>	<i>NEMI</i> : todos os quadrantes verdes. Não houve modificação no pictograma atual
	<i>Estrela Verde</i> : IPEV= 67%. Princípios a serem atendidos: P#6 e P#11.		<i>Estrela Verde</i> : aumento significativo do IPEV.
	<i>Pentágono Verde</i> : somente uma área em vermelho (energia).		<i>Pentágono Verde</i> : as áreas do pentágono tornam-se verdes.
Extração líquido-líquido	<i>NEMI</i> : três quadrantes brancos (perigoso, geração de resíduos e corrosivo).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extração em fase sólida;</li> <li>• Microextração em fase sólida;</li> <li>• Extração por sorção em barra magnética (SBSE).</li> </ul>	<i>NEMI</i> : todos os quadrantes verdes.
	<i>Estrela Verde</i> : IPEV= 58%. Princípios a serem atendidos: P#1, P#5, P#11 e P#12.		<i>Estrela Verde</i> : aumento significativo do IPEV. Atendimento aos princípios P#1, P#5, P#11 e P#12.
	<i>Pentágono Verde</i> : duas áreas em vermelho (resíduos e meio ambiente) e uma área em amarelo (saúde).		<i>Pentágono Verde</i> : as áreas do pentágono tornam-se verdes.
Determinação do teor de umidade em amostras sólidas	<i>NEMI</i> : todos os quadrantes verdes, nenhum ponto de atenção.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Substituição por balança de infravermelho (IV).</li> </ul>	<i>NEMI</i> : todos os quadrantes verdes. Não houve modificação no pictograma atual
	<i>Estrela Verde</i> : IPEV= 67%. Princípios a serem atendidos: P#6 e P#11.		<i>Estrela Verde</i> : aumento significativo do IPEV. Atendimento aos princípios P#6 e P#11.
	<i>Pentágono Verde</i> : : somente uma área em vermelho (energia).		<i>Pentágono Verde</i> : as áreas do pentágono tornam-se verdes.

A partir dos resultados discutidos na seção anterior e sintetizados no Quadro 4.20, propõem-se, a seguir, quatro estratégias que podem ser estudadas ou adotadas no contexto do Laboratório de Métodos Especiais:

- Estratégia 1 - Implantação de novos equipamentos: conforme mencionado anteriormente, a implantação de sistemas automatizados de extração (por exemplo, extração acelerada por solvente – ASE) ou o uso de balanças de infravermelho resultam na diminuição do consumo energético. No caso específico do método de extração sólido-líquido, há também a redução do consumo de solventes ou utilização de solventes considerados “verdes” (fluido supercrítico). Além disso, existe o potencial de redução da quantidade de amostra utilizada, e, principalmente da quantidade de resíduo gerada. No entanto, uma avaliação posterior dos potenciais ganhos deve ser realizada, de forma a subsidiar o planejamento de aquisição desses equipamentos no futuro. Dependendo do custo do novo equipamento, a implantação pode ser realizada no médio ou no longo prazo;
- Estratégia 2 - Desenvolvimento de novas metodologias de análise: especificamente no caso da extração líquido-líquido, o consumo de solvente e geração de resíduos pode ser reduzido significativamente a partir da implantação de extração ou microextração em fase sólida. Embora as metodologias necessitem ser específicas ou adaptadas para cada matriz, uma avaliação sobre quais análises especificamente realizadas deve ser realizada para subsidiar este desenvolvimento. Para determinados casos realizados com bastante frequência, como, por exemplo, a extração de hidrocarbonetos presentes na água a partir do uso de diclorometano, provavelmente se justifica a implantação de extração em fase sólida, com custos relativamente baixos. Em função da necessidade de desenvolvimento e ajuste nas relações volume/solvente, é necessário algum tempo para substituição;
- Estratégia 3 - Otimização dos métodos atuais: nesta estratégia, a flexibilização da massa utilizada de amostra pode ser realizada desde que não impacte a qualidade do resultado. Consequentemente, além da menor quantidade de resíduo gerada e menor consumo de solventes, poderá ocorrer também um menor consumo de energia, em função da diminuição do tempo de análise. Outro aspecto de impacto refere-se ao número de amostras analisadas em uma determinada batelada. Deve-se evitar a realização da determinação de umidade ou cinzas em uma única amostra por vez. Para otimização e redução da quantidade de energia

utilizada, é necessário concentrar o número de amostras a serem analisadas em uma única batelada. Por exemplo, no caso da determinação do teor de umidade, é possível analisar até 8 amostras em uma concomitantemente. Isso resulta na diminuição significativa de energia utilizada por amostra. Esse tipo de ação pode ser implantada rapidamente, desde que seja realizado um estudo prévio das novas condições;

- Estratégia 4 - Pesquisa por metodologias alternativas: quando não for possível a aplicação de nenhuma das três estratégias anteriores, como é o caso da determinação do teor de matéria ativa a partir da utilização de rotavapor, há a necessidade de pesquisa mais intensa e detalhada por formas alternativas de determinação. Seriam ações de longo prazo.

A partir da discussão realizada, podem-se categorizar as ações em função de cada método da seguinte forma:

- Extração sólido-líquido: estratégia 1 – longo prazo (em função do custo do equipamento); e estratégia 3 (curto prazo);
- Determinação do teor de cinzas: estratégia 1 – médio prazo (em função do custo do equipamento, mas atenuado pelo conhecimento prévio adquirido); e estratégia 3 (curto prazo);
- Determinação do teor de matéria ativa: estratégia 4 (longo prazo);
- Extração líquido-líquido: estratégia 2 (médio prazo, em função do desenvolvimento necessário);
- Determinação do teor de umidade: estratégia 1 (em função do custo do equipamento) e estratégia 3 (curto prazo).

#### **4.7. Considerações finais sobre o estudo de caso**

Foi possível observar a partir dos pictogramas e das matrizes *SWOT* construídas, que para todos os métodos existem oportunidades de melhorias, tendo sido identificadas na literatura técnicas analíticas que podem ser utilizadas como potenciais substitutos. Os ganhos em potencial estão relacionados principalmente à minimização de resíduos, à eficiência energética e à redução do tempo de análise.

Particularmente, em relação aos resultados da avaliação da eficiência energética, quatro dos cinco métodos apresentaram oportunidades de melhoria, a

saber: (i) extração sólido-líquido via Soxhlet; (ii) determinação de teor de matéria ativa por evaporação em rota-vapor; (iii) determinação do teor de resíduos de cinzas; e (iv) determinação do teor de umidade.

Esses resultados demonstram a importância do uso de pictogramas complementares ao pictograma "*NEMI*", tendo em vista que a eficiência energética variável não é objeto de avaliação desta ferramenta. Com relação aos pictogramas complementares, cabe destacar que, não obstante a facilidade de uso e qualidade do pictograma "Estrela Verde", a avaliação de eficiência energética por esta ferramenta limita-se às variáveis de pressão e temperatura e não considera a métrica de consumo energético expresso em Kwh, como indicado na escala do pictograma "Pentágono Verde". Dessa forma, reforça-se a aplicabilidade do pictograma "Pentágono Verde", proposto por Driver (2009) na avaliação da graduação verde de métodos analíticos.