

## 5 Conclusões e recomendações

A presente pesquisa contribuiu para o avanço do conhecimento empírico sobre ferramentas de avaliação de métodos de Química Analítica, na perspectiva de uso de métodos e procedimentos ‘mais verdes’ por instituições de C&T, incluindo centros de P&D de grandes empresas. Nesse sentido, um estudo de caso foi desenvolvido no âmbito do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Centro de Pesquisas (Cenpes) da Petrobras. Os resultados obtidos ao longo da pesquisa aqui relatada permitiram que o objetivo geral da dissertação fosse alcançado.

As abordagens conceituais de sustentabilidade corporativa, criação de valor sustentável e Química Verde fundamentaram a identificação e a análise das principais ferramentas de avaliação da graduação verde de métodos de Química Analítica, em nível mundial, contribuindo de forma significativa para que os objetivos específicos da dissertação fossem alcançados.

Pelos aspectos descritos e resultados gerados no estudo de caso, a sistemática integrada aqui proposta, quando aplicada pela Gerência de Química do Cenpes em toda sua abrangência, poderá ser considerada como uma inovação organizacional. Permitirá que se obtenha uma visão ampliada da graduação verde de todos os métodos e procedimentos de Química Analítica executados por outros Laboratórios de Química Analítica do Cenpes, além do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química.

Com relação ao primeiro objetivo específico, conceituou-se Química Analítica Verde (QAV) com base nos trabalhos de Namiésnik (2001), Keith et al. (2007) e Armenta, Garrigues e Guardia (2008). Para a discussão sobre a importância da QAV no contexto da sustentabilidade corporativa de empresas e instituições de C&T, adotou-se a abordagem conceitual de criação de valor sustentável proposta por Hart e Milstein (1999; 2003; 2004).

Ainda com base na revisão bibliográfica e documental, foi possível identificar quais os princípios da Química Verde que são aplicáveis às atividades de Química Analítica Verde. São eles:

- Prevenção (princípio #1);
- Uso de solventes e substâncias auxiliares seguras (princípio #5);
- Busca pela eficiência energética (princípio #6);
- Evitar a derivatização (princípio #8);
- Análise em tempo real para prevenção de poluição (princípio #11);
- Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes (princípio #12).

Da discussão sobre a criação de valor sustentável por uma determinada empresa ou instituição de C&T, mediante o desenvolvimento e execução de métodos e procedimentos de QAV, pode-se concluir que:

- a maioria dos métodos analíticos apresenta uma graduação pouco verde, necessitando, portanto, de melhorias ou de substituições voltadas para a eliminação de reagentes tóxicos, redução do uso de reagentes e de energia, bem como para o aumento da segurança dos operadores;
- as melhorias ou substituições são necessárias ao longo de todo o processo analítico, começando com a amostragem e terminando com o tratamento adequado de resíduos analíticos;
- as alternativas mais verdes contemplam uma ou mais das seguintes estratégias: (i) uso de quimiometria e estatísticas para a redução do número de amostras; (ii) uso de sistemas analíticos integrados para melhoria da eficiência analítica; (iii) redução do uso de reagentes e solventes; (iv) consumo de reagentes, de preferência de origem renovável e menos tóxicos; e (v) miniaturização de métodos para reduzir os riscos para o operador e danos ao meio ambiente;
- os princípios da Química Verde aplicáveis à Química Analítica fornecem orientações essenciais para tornar as operações de laboratórios analíticos mais verdes. Considerando a diversidade de métodos de análise e suas características (em termos de consumo de energia, reagentes e solventes, geração de resíduos e segurança) é impossível formular princípios universais para todas as aplicações possíveis. As propostas de Keith (2007) e de Galuszka et al. (2013)

podem ser consideradas como abordagens gerais a serem testadas empiricamente em avaliações quantitativas de processos e métodos analíticos específicos, como no estudo de caso reportado nesta dissertação.

Em relação ao segundo objetivo – “identificar as ferramentas que estão sendo desenvolvidas e empregadas em nível mundial para avaliação de métodos analíticos, em conformidade com os princípios da ‘Química Analítica Verde’ e referenciais normativos consagrados” – optou-se pelo uso das seguintes ferramentas: (i) pictograma *NEMI*, baseado em quatro critérios definidos pelo *Green Chemistry Institute*, dos EUA; (ii) pictogramas complementares (‘Estrela Verde’ e ‘Pentágono Verde’), focalizando outros critérios, além daqueles do pictograma *NEMI*; e (iii) matriz *SWOT* para avaliação estratégica de métodos analíticos, conjugando a visão atual (pontos fortes e fracos do método) à visão futura (ameaças e oportunidades potenciais). Com relação ao pictograma ‘Estrela Verde’, 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 para fins de aplicação no estudo de caso, apenas aqueles aplicáveis à QAV, conforme recomendação de Keith et al. (2007). Essa adaptação pode ser considerada de caráter inovador por não ter sido ainda reportada na literatura especializada.

O terceiro objetivo – “analisar 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” – foi plenamente atingido mediante a aplicação prática da abordagem proposta nesta dissertação, cujos resultados foram discutidos em detalhe no capítulo 4. Apresentam-se aqui uma síntese das conclusões do estudo de caso.

As análises referentes à graduação verde dos métodos analíticos em foco permitiram concluir que, dentre os cinco métodos selecionados, três apresentaram perfis ‘mais verdes’, conforme os critérios do pictograma *NEMI* e complementares. São eles: (i) determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor; (ii) determinação do teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica; e (iii) determinação do teor de umidade em amostras

sólidas. Mesmo tendo alcançado a graduação verde máxima segundo o pictograma *NEMI*, esses métodos foram indicados para a fase posterior de análise (matriz *SWOT*), em função de pontos fracos apontados nos demais pictogramas, particularmente no que tange à eficiência energética.

Já os métodos com perfis considerados ‘menos verdes’ são: (i) extração sólido-líquido, via Soxhlet; e (ii) extração líquido-líquido. Os principais focos de atenção para fins de proposição de alternativas mais verdes associam-se ao emprego de substâncias químicas como hexano, tolueno e diclorometano como solventes; à geração de resíduos em quantidade e volume superiores aos limites definidos pelas ferramentas de análise; e ao risco químico ou operacional do manuseio das substâncias químicas citadas. Desse modo, o terceiro objetivo específico da pesquisa foi alcançado.

Com relação ao quarto objetivo da dissertação – “identificar os métodos hoje adotados pelo Laboratório que poderão ser modificados ou substituídos, em alinhamento aos objetivos do Projeto Estratégico ‘Excelência em SMS’ da Petrobras e ao estado-da-arte da QAV” – o mapeamento dos pontos fortes e fracos dos cinco métodos e a construção das respectivas matrizes *SWOT* confirmaram a relevância e aplicabilidade da sistemática proposta. Foi possível concluir, a partir dessas análises, 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 à minimização de resíduos, à eficiência energética e à redução do tempo de análise.

Com relação à eficiência energética dos cinco métodos avaliados, quatro 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 variável ‘eficiência energética’ 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’ com base nesta 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.

Atingiu-se o quinto objetivo – “propor modificações ou alternativas mais verdes à Gerência de Química do Cenpes – Petrobras em relação aos métodos avaliados”, com as seguintes alternativas de métodos e proposições de estratégias por método analisado.

Com relação ao método de extração sólido-líquido, propõem-se as seguintes alternativas: (i) extração assistida por micro-ondas; (ii) extração por fluido supercrítico; e (iii) extração acelerada por solvente-(ASE). Focalizando-se o método de determinação de teor de matéria ativa por evaporação em rota-vapor, sugere-se a substituição por cromatografia gasosa, limitando-se, porém, a algumas matrizes. Já em relação ao método de determinação do teor de resíduos de cinzas em matérias orgânica, propõe-se a substituição pela análise termogravimétrica. Em relação à extração sólido-líquido, recomendam-se as seguintes alternativas: (i) extração em fase sólida; (ii) microextração em fase sólida; e (iii) extração por sorção em barra magnética (SBSE). Para a determinação do teor de umidade em amostras sólidas, sugere-se o uso de balança de infravermelho (IV).

A análise sistêmica das alternativas acima permitiu formular quatro estratégias que podem ser estudadas ou adotadas no contexto do Laboratório de Métodos Especiais:

- Estratégia 1 - Implantação de novos equipamentos: 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: 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. Visando otimizar e reduzir a 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 oito 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 nenhum das três estratégias anteriores, como é o caso da determinação do teor de matéria ativa a partir da utilização de rota-vapor, há a necessidade de pesquisa mais intensa e detalhada por formas alternativas de determinação. Seriam ações de longo prazo.

Finalmente, podem-se categorizar as estratégias acima por método, indicando-se os horizontes temporais plausíveis para sua implantação:

- 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).

Para fins da adoção futura da sistemática de avaliação pela Gerência de Química do Cenpes e por outras unidades da Petrobras (que executam procedimentos e métodos de Química Analítica), recomenda-se:

- a disseminação ampla da sistemática integrada de avaliação dos métodos de Química Analítica Verde nos demais Laboratórios da Gerência de Química do Cenpes;
- articulação com a área de SMS do Cenpes para substituição efetiva de reagentes corrosivos, tóxicos ou perigosos por reagentes alternativos que tornem os perfis dos métodos analíticos 'mais verdes', como indicado no capítulo 4;
- a divulgação e implementação de estratégias e boas práticas de Química Analítica Verde, como sensoriamento remoto, emprego de métodos não invasivos e de quimiometria; miniaturização; automação; reciclagem, degradação e passivação *on-line*;

Na perspectiva da replicação da sistemática integrada de avaliação da graduação verde de métodos de Química Analítica em outras instituições de C&T e centros de P&D de empresas, recomenda-se sua ampla divulgação junto aos principais grupos de interesse, como instituições acadêmicas, órgãos governamentais, ONGs e empresas, dentre outros.

Finalmente, para trabalhos futuros de desdobramento da pesquisa e aprofundamento dos resultados, propõem-se:

- Ampliar a abrangência de aplicação da abordagem integrada proposta e testada empiricamente no desenvolvimento desta pesquisa, na perspectiva de propor melhorias para as ferramentas usadas e até desenvolver novos pictogramas ou escalas;

- Explorar e testar empiricamente ferramentas de avaliação não contempladas nesta dissertação;
- Conjuguar a análise *SWOT* com o método analítico hierárquico (AHP), visando à identificação dos métodos e aspectos mais críticos segundo a abordagem conceitual de Química Analítica Verde apresentada nesta dissertação.