

Cícera Meili de Britto do Nascimento

**Química analítica verde: uma abordagem qualitativa e
integrada para avaliação de métodos analíticos segundo
métricas sustentáveis**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio.

Orientadores: Prof^a Maria Fatima Ludovico de Almeida
Dr. Rogério Mesquita de Carvalho

Rio de Janeiro
Agosto de 2014



Cícera Meili de Britto do Nascimento

Química analítica verde: uma abordagem qualitativa e integrada para avaliação de métodos analíticos segundo métricas sustentáveis

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof.^a Maria Fatima Ludovico de Almeida

Orientadora/Presidente

Programa de Pós-Graduação em Metrologia – PUC-Rio

Dr. Rogério Mesquita de Carvalho

Co-orientador

Cenpes – Petrobras

Prof.^a Alessandra Licursi M.C. Cunha

Programa de Pós-Graduação em Química – PUC-Rio

Prof. Estevão Freire

Escola de Química – UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de agosto de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e de sua orientadora.

Cícera Meili de Britto do Nascimento

Licenciada em Química pela Fundação Educacional Souza Marques (Rio de Janeiro). Atualmente presta serviços ao Laboratório de Métodos Especiais do Centro de Pesquisas da Petrobras. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Metrologia da PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Nascimento, Cícera Meili de Britto do

Química analítica verde: uma abordagem qualitativa e integrada para avaliação de métodos analíticos segundo métricas sustentáveis / Cícera Meili de Britto do Nascimento ; orientadora: Maria Fatima Ludovico de Almeida ; co-orientador: Rogério Mesquita de Carvalho. – 2014.

115 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação, 2014.

Inclui bibliografia.

1. Metrologia – Teses. 2. Química analítica verde. 3. Química verde. 4. Sustentabilidade. 5. Normalização. 6. Graduação verde. 7. Métricas sustentáveis. I. Almeida, Maria Fatima Ludovico de. II. Carvalho, Rogério Mesquita de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação. IV. Título.

CDD: 389.1

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, que colocou pessoas tão especiais a meu lado, sem as quais certamente meu sonho não teria se materializado.

À minha orientadora Professora Fatima Ludovico, por acreditar em mim, pela amabilidade, orientação, incentivo, amizade e dedicação, que esteve ao meu lado durante estes dois anos (incluindo finais de semana e feriados) e não mediu esforços para me ajudar, sempre com uma solução simples para os meus problemas, que pareciam enormes, e boa disposição em todos os momentos. A sua sabedoria foi essencial para que chegasse ao fim deste trabalho com um sentimento de plena satisfação.

O meu sincero agradecimento ao co-orientador Rogério Mesquita de Carvalho. Muito obrigada pelo profissionalismo e pela disponibilidade que sempre revelou para comigo, especialmente na fase final de elaboração desta dissertação.

Ao responsável pelo Laboratório de Métodos Especiais do Cenpes – Petrobras, Marco Antônio Gomes Teixeira, por gentilmente ceder o espaço do Laboratório e por me mostrar durante anos os encantos da Química, me incentivando a acreditar que tudo daria certo, um exemplo como pesquisador.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Metrologia para Qualidade e Inovação (PósMQI) que foram importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento desta dissertação e, em especial, ao Professor Maurício Frota, pela oportunidade de desenvolvimento profissional e acadêmico.

À PUC-Rio e à Capes pelos auxílios concedidos. Aos funcionários do Programa PósMQI, principalmente à Márcia Ribeiro, pela disponibilidade em ajudar sempre.

Às pessoas do Laboratório Métodos Especiais, sempre disponíveis a me ajudar, Ricardo Ávila, Juscelino Gonçalves, Emmanuele Salles, Bruno Couto, Alexsander e Flavio Zuim.

Aos meus pais, meus irmãos Luiz e Geórgia, à minha amada tia Beth, que sempre me ensinou a nunca desistir de sonhar, à minha prima Rita e sobrinha Larissa, que mesmo distantes sempre torceram por mim.

Aos colegas do mestrado pela amizade e companheirismo no decorrer na caminhada deste curso, José Daniel, Krissy, Danilo, Lisbeth, Fagner, Sergio, Fernando, Luca, Carlos, Yuri e Livia. Um agradecimento especial ao Vagner, por dividir comigo as angústias e alegrias.

Aos amigos pelos momentos de descontração e afeto Monique Castilho, Maria Cecília Oliveira, Walquíria Rosa, Alexandra Monteiro, Carine Fransosi e Eliana Mello. Obrigada pela amizade!!

"À razão de tudo, minha amada filha Nicole Britto".

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Nascimento, Cícera Meili de Britto do. Almeida, Maria Fatima Ludovico de (Orientadora); Carvalho, Rogério Mesquita (Co-orientador). **Química analítica verde: uma abordagem qualitativa e integrada para avaliação de métodos analíticos segundo métricas sustentáveis**. Rio de Janeiro, 2014. 115 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O objetivo da dissertação é avaliar os métodos do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Centro de Pesquisas da Petrobras, conforme abordagem integrada de avaliação de perfis verdes desenvolvida para esse propósito. No contexto institucional no qual a pesquisa se insere, considera-se que os resultados desta pesquisa terão um grande potencial de aplicação em diversos laboratórios da Petrobras, além dos de seu Centro de Pesquisas, e em outras instituições de C&T no Brasil. Quanto aos fins, a pesquisa pode ser considerada aplicada e descritiva. Quanto aos meios de investigação, a metodologia compreende pesquisa bibliográfica e documental, pesquisa de campo e estudo de caso. Destacam-se como resultados: (i) mapeamento das ferramentas de avaliação da graduação verde de métodos de Química Analítica que estão sendo desenvolvidas e empregadas em nível mundial e que vêm contribuindo para o avanço da Química Analítica Verde (QAV); (ii) ‘perfis verdes’ dos métodos adotados pelo Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Centro de Pesquisas da Petrobras, adotando-se ferramentas de avaliação usadas no campo da Química Analítica Verde, em nível mundial; (iii) indicação de métodos que poderão ser modificados ou substituídos para atender aos princípios da ‘Química Verde’ aplicáveis, aos critérios definidos pelo *Green Chemistry Institute* e critérios complementares; (iv) estratégias de QAV e recomendações a serem encaminhadas aos gestores, ao corpo técnico do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes da Petrobras e às demais partes interessadas, incluindo governamentais.

Palavras-chave

Metrologia; química analítica verde; química verde; sustentabilidade; normalização; graduação verde; métricas sustentáveis.

Abstract

Nascimento, Cícera Meili de Britto do. Almeida, Maria Fatima Ludovico de (Advisor); Carvalho, Rogério Mesquita (Co-advisor). **Green Analytical Chemistry: a qualitative and integrated approach to the assessment of analytical methods by sustainable metrics**. Rio de Janeiro, 2014. 115 p. MSc. Dissertation – Programa de Pós-graduação em Metrologia. Concentration Area: Metrology for Quality and Innovation, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The main aim of this dissertation is to assess the potential of the Special Methods Laboratory of Chemistry Division of Petrobras R&D Centre (Cenpes) to develop and adopt Green Analytical Chemistry's methods, according to an integrated assessment approach developed for this purpose. Within the institutional context in which this research is situated, it is assumed that its results will have great potential for application in other laboratories of Petrobras, and also in other institutions of S&T in Brazil. This research can be considered descriptive and applied and the methodology encompasses bibliographical and documental research, field research, and case study. The main results can be summarized as follows: (i) mapping of greenness assessment tools that have been developed and used worldwide and have contributed to the advancement of Green Analytical Chemistry (GAC); (ii) 'green profiles' of the analytical methods adopted by the Special Methods Laboratory (Cenpes); (iii) indication of analytical methods that can be improved or replaced by greener ones; (iv) GAC strategies and recommendations addressed to the managers and the staff of the Special Methods Laboratory and other stakeholders, including governmental agencies.

Keywords

Metrology; green analytical chemistry; green chemistry; sustainability; standardization; greenness assessment; sustainable metrics.

Sumário

1. Introdução.....	13
1.1 Definição do problema de pesquisa.....	17
1.2 Objetivos: geral e específicos.....	18
1.3 Motivação.....	19
1.4 Metodologia.....	21
1.4.1 Fase exploratória e descritiva.....	22
1.4.2 Pesquisa aplicada.....	22
1.4.3 Fase conclusiva.....	23
1.5 Estrutura da dissertação.....	23
2. Sustentabilidade corporativa, normalização e química analítica verde.....	25
2.1 Bases conceituais.....	25
2.1.1 Sustentabilidade corporativa.....	26
2.1.2 Criação de valor sustentável.....	27
2.1.3 Química Verde: conceito e princípios.....	31
2.2 Química analítica na perspectiva da normalização.....	35
2.3 Química analítica na perspectiva da sustentabilidade corporativa: química analítica verde (QAV).....	36
2.4 Considerações finais sobre o capítulo.....	40
3. Ferramentas de avaliação de métodos de Química Analítica no contexto da Química Verde.....	42
3.1 <i>National Environmental Methods Index (NEMI)</i>	42
3.1.1 Visão geral da base de dados <i>NEMI</i>	43
3.1.2 ‘Perfis verdes’ integrados à base de dados <i>NEMI</i>	46
3.1.3 Avaliação dos métodos analíticos segundo o pictograma <i>NEMI</i>	47
3.2 Pictograma dos princípios da química verde aplicáveis à química analítica verde (Estrela Verde).....	48
3.2.1 Fundamentação do pictograma “Estrela Verde” (EV) e sua construção.....	48
3.2.2 ‘Perfis verdes’ representados em pictogramas ‘Estrelas Verdes’.....	51
3.3 Pictograma ‘Pentágono Verde’.....	53
3.3.1 Fundamentação do pictograma “Pentágono Verde” (PV) e sua construção.....	53
3.3.2 Perfis verdes representados em pictogramas ‘Pentágonos Verdes’.....	56
3.4 Matriz <i>SWOT</i> para avaliação estratégica de métodos analíticos.....	56
3.5 Abordagem qualitativa e integrada para avaliação de métodos analíticos segundo métricas sustentáveis.....	58
3.6 Considerações finais sobre o capítulo.....	60

4. Estudo de caso: Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes – Petrobras.....	62
4.1 Questões e proposições do caso.....	62
4.2 Tipo de caso: por que estudo de caso único holístico?.....	63
4.3 Unidade de análise e seu contexto.....	64
4.3.1 Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química.....	65
4.3.2 Química Analítica Verde e o Projeto Estratégico Excelência em Segurança, Meio Ambiente e Saúde Ocupacional (SMS).....	67
4.4 Instrumentos de pesquisa.....	70
4.5 Coleta, tratamento e análise dos dados.....	70
4.6 Discussão dos resultados.....	72
4.6.1 Graduação verde dos métodos analíticos mais executados pelo Laboratório de Métodos Especiais.....	72
4.6.2 Oportunidades de modificação ou substituição de métodos analíticos por alternativas mais verdes.....	82
4.6.3 Proposições para o Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química.....	89
4.7 Considerações finais sobre o estudo de caso.....	92
5. Conclusões e recomendações.....	94
Referências bibliográficas.....	102
Apêndice 1 – Instrumentos de pesquisa.....	110
Anexo 1 – <i>PBT Chemicals Covered by the TRI Program</i>.....	115

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Evolução da produção científica dos temas química verde e química analítica verde.....	20
Figura 1.2 - Desenho da pesquisa, seus componentes e métodos.....	21
Figura 2.1 - Criação de valor sustentável.....	28
Figura 2.2 - Influências da adoção de normas e guias sobre as atividades de química analítica e vice-versa.....	35
Figura 2.3 - Componentes de procedimentos analíticos no contexto da química analítica verde.....	39
Figura 3.1 - Página web do <i>National Environmental Methods Index</i>	43
Figura 3.2 - Representação de um pictograma <i>NEMI</i> com graduação verde máxima.....	47
Figura 3.3 - Representação de um pictograma EV com graduação verde máxima.....	51
Figura 3.4 - Representação de um pictograma EV com graduação verde nula	52
Figura 3.5 - Representação de um pictograma EV com IPEV=50.....	52
Figura 3.6 - Página web do <i>National Standard System for the Identification of the Hazards of Materials for Emergency Response</i> (NFPA 704).	54
Figura 3.7 - Diagrama NFPA 704 do diclorometano.....	54
Figura 3.8 - Exemplo didático de um pictograma PV de um determinado método.....	56
Figura 3.9 - Ferramenta <i>SWOT</i> aplicada à avaliação de métodos de Química Analítica Verde.....	57
Figura 3.10- Representação da sistemática integrada para avaliação do 'perfil verde' de um determinado método analítico.....	58
Figura 4.1 - Seleção do tipo do estudo de caso.....	63
Figura 4.2 - Fluxograma de execução do estudo de caso.....	71
Figura 4.3 - Matriz <i>SWOT</i> referente ao método 'Extração sólido-líquido (via Soxhlet)'.....	82
Figura 4.4 - Matriz <i>SWOT</i> referente ao método 'Determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor'.....	84
Figura 4.5 - Matriz <i>SWOT</i> referente ao método 'Determinação de resíduos de cinzas em matéria orgânica'.....	86
Figura 4.6 - Matriz <i>SWOT</i> referente ao método 'Extração líquido-líquido'.....	87
Figura 4.7 - Matriz <i>SWOT</i> referente ao método 'Determinação do teor de umidade em amostras sólidas'.....	89

Lista de Quadros

Quadro 3.1 - Métodos analíticos da base de dados <i>NEMI</i>	44
Quadro 3.2 - Critérios e escala de pontuação para construção dos pictogramas EV no contexto da Química Analítica Verde.....	49
Quadro 3.3 - Componentes e pontuações para construção dos pictogramas EV.....	50
Quadro 3.4 - Métricas e pontuações para construção dos pictogramas PV....	55
Quadro 4.1 - Objetivos e itens de impacto dos métodos mais executados pelo Laboratório de Métodos Especiais.....	66
Quadro 4.2 - Química Analítica Verde e o Projeto Estratégico 'Excelência em Segurança, Meio Ambiente e Saúde (SMS)'.....	68
Quadro 4.3 - Análise da graduação verde dos métodos analíticos mais executados do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química – Cenpes.....	73
Quadro 4.4 - Análise da graduação verde do método de extração sólido-líquido (via Soxhlet) segundo o pictograma <i>NEMI</i>	74
Quadro 4.5 - Análise da graduação verde do método de extração sólido-líquido (via Soxhlet) segundo o pictograma “Estrela Verde”.....	75
Quadro 4.6 - Análise da graduação verde do método de extração sólido-líquido (via Soxhlet) segundo o pictograma “Pentágono Verde”..	75
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 <i>NEMI</i>	76
Quadro 4.8 - Análise da graduação verde do método para determinação de teor de matéria ativa em produtos comerciais por evaporação em rota-vapor segundo o pictograma “Estrela Verde”.....	80
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”.....	76
Quadro 4.10 - Análise da graduação verde do método para determinação de teor de resíduos de cinzas em matéria orgânica segundo o pictograma <i>NEMI</i>	77
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”.....	77
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”.....	79
Quadro 4.13 - Análise da graduação verde do método de extração líquido-líquido segundo o pictograma <i>NEMI</i>	79
Quadro 4.14 - Análise da graduação verde do método de extração líquido-líquido segundo o pictograma “Estrela Verde”.....	79

Lista de Quadros (cont.)

Quadro 4.15 -	Análise da graduação verde do método de extração líquido-líquido segundo o pictograma “Pentágono Verde”.....	80
Quadro 4.16 -	Análise da graduação verde do método para determinação do teor de umidade em amostras sólidas segundo o Pictograma <i>NEMI</i>	81
Quadro 4.17 -	Análise da graduação verde do método para determinação do teor de umidade em amostras sólidas segundo o pictograma “Estrela Verde”.....	81
Quadro 4.18 -	Análise da graduação verde do método para determinação do teor de umidade em amostras sólidas segundo o pictograma “Pentágono Verde”.....	82
Quadro 4.19 -	Comparação dos métodos alternativos à extração sólido-líquido via Soxhlet.....	83
Quadro 4.20 -	Proposição de alternativas mais verdes para os métodos selecionados do Laboratório de Métodos Especiais da Gerência de Química do Cenpes.....	90

Siglas

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACS	-	<i>American Chemical Society</i>
AOAC	-	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C&T	-	Ciência e Tecnologia
CAA	-	<i>Regulated Chemicals For Accidental Release Prevention</i>
CAS	-	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CDP	-	Carbon Disclosure Project
CEN	-	<i>European Committee for Standardization</i>
Cenpes	-	Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello da Petrobras
CERCLA	-	<i>Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act</i>
CWA	-	<i>CEN Workshop Agreement</i>
EV	-	Estrela Verde
GCJ	-	<i>Green Chemistry Journal</i>
GHG Protocol	-	<i>Greenhouse Gas Protocol</i>
GRI	-	<i>Global Reporting Initiative</i>
IPEV	-	Índice de Preenchimento da Estrela Verde
ISO	-	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	-	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MDCB	-	<i>Methods and Data Comparability Board</i>
NEMI	-	<i>National Environmental Methods Index</i>
NFPA	-	<i>National Fire Protection Association</i>
OECD	-	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i>
OHSAS	-	Occupational Health & Safety Advisory Services
ONG	-	Organização não governamental
P&D	-	Pesquisa e desenvolvimento
PAHs	-	Hidrocarbonetos poliaromáticos
PBT	-	<i>Persistent Bioaccumulative Toxic</i>
Petrobras	-	Petróleo Brasileiro S.A.
QAV	-	Química analítica verde
QV	-	Química verde
SMS	-	Segurança, meio ambiente e saúde ocupacional
SWOT	-	<i>Strength, weakness, opportunity, threat</i>
TBL	-	<i>Triple Bottom Line</i>
TRI	-	<i>Toxics Release Inventory</i>
US DoE	-	<i>US Department of Energy</i>
US EPA	-	<i>United States Environmental Protection Agency</i>