



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**APLICAÇÃO DA ECO-ESCALA PARA AVALIAÇÃO DO
CARÁTER VERDE DE PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE
AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR
TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS**

FABIANA LUVIZON

Florianópolis
Dezembro/2020

Fabiana Luvizon

**APLICAÇÃO DA ECO-ESCALA PARA AVALIAÇÃO DO
CARÁTER VERDE DE PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE
AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR
TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Eduardo S. Chaves

Florianópolis
Dezembro/2020

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à minha família que sempre esteve ao meu lado, me incentivando, me apoiando e me transmitindo amor, força e paciência para seguir em frente, para alcançar meus objetivos. Este trabalho, mais esta conquista, é para vocês que amo tanto!

Em segundo lugar, porém não menos importante, gostaria de agradecer ao meu professor, amigo e orientador, Prof. Dr. Eduardo S. Chaves, que têm me acompanhado no último ano e que, espero, pelos próximos que estão por vir, por todo apoio, incentivo, confiança e paciência. Serei eternamente grata por todos os conhecimentos que aprendi contigo.

Agradeço também aos meus amigos e amigas que acompanharam o desenvolvimento do presente trabalho, bem como ao meu namorado, Bernardo, por toda força e incentivo para correr atrás de mais esta conquista.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Química por mais esta oportunidade.

Por fim, agradeço a Deus pela minha vida e por todas as portas que têm deixado abertas para mim.

Sumário

1		
2	1 INTRODUÇÃO	8
3	2 REVISÃO DA LITERATURA	10
4	2.1 Determinação de metais em matrizes diversas	10
5	2.2 Técnicas de preparo de amostras	10
6	2.2.1 Líquidos Iônicos	11
7	2.2.2 Solventes Eutéticos Profundos	12
8	2.3 Química Verde e Química Analítica Verde	13
9	2.4 Métricas Holísticas	15
10	3 OBJETIVOS	18
11	3.1 Objetivo Geral	18
12	3.2 Objetivos Específicos	18
13	4 METODOLOGIA	19
14	5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
15	5.1 Pontuações	23
16	5.1.1 Atribuição de pontos aos procedimentos que utilizaram DES	23
17	5.1.2 Atribuição de pontos aos procedimentos que utilizaram IL	27
18	5.2 Eco-escalas	32
19	5.3 Discussões	32
20	6 CONCLUSÃO	35
21	7 REFERÊNCIAS	35
22		

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

IL	Líquido Iônico (<i>Ionic Liquid</i>)			
DES	Solvente Eutético Profundo (<i>Deep Eutectic Solvent</i>)			
NADES	Solvente Eutético Profundo Natural (<i>Deep Eutectic Solvent</i>)			
HBA	Aceptor de Hidrogênio (<i>Hydrogen Bond Acceptor</i>)			
HBD	Doador de Hidrogênio (<i>Hydrogen Bond Donor</i>)			
GC	Química Verde (<i>Green Chemistry</i>)			
GAC	Química Analítica Verde (<i>Green Analytical Chemistry</i>)			
LCA	Avaliação do Ciclo de Vida (<i>Life Cycle Assessment</i>)			
NEMI	Índice Nacional de Métodos Ambientais (<i>National Environmental Methods Index</i>)			
EPA	Agência de Proteção Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>)			
FISPQ	Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos			
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)			
ETAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (<i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric</i>)			
DI-SDME	Microextração de Gota Única por Imersão Direta (<i>Direct Immersion Single-Drop Microextraction</i>)			
HS-SDME	Microextração de Gota Única por Headspace (<i>Headspace Single-Drop Microextraction</i>)			
DI-SPME	Microextração em Fase Sólida por Imersão Direta (<i>Direct Immersion Solid-Phase Microextraction</i>)			
HS-SPME	Microextração em Fase Sólida por Headspace (<i>Headspace Solid-Phase Microextraction</i>)			
DLLME	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (<i>Dispersive Liquid-Liquid Microextraction</i>)			
[C ₄ MIM][PF ₆]	1-Butil-3-Metilimidazólio	Hexafluoro	Fosfato	(<i>1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate</i>)
HMIMPF ₆	1-Metil-3-hexilimidazólio	Hexafluoro	Fosfato	(<i>1-Metyl-3-Hexylimilimidazolium Hexafluorophosphate</i>)
[C ₆ MIM][PF ₆]	1-Hexil-3-Metilimidazólio	Hexafluoro	Fosfato	(<i>1-Hexyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate</i>)

ChCl	Cloreto de Colina (<i>Choline Chloride</i>)
THF	Tetrahidrofurano

RESUMO

De modo a auxiliar a transposição, do meio qualitativo para o quantitativo, de conceitos teóricos sobre a Química Analítica Verde (GAC) e seus princípios, métricas e ferramentas holísticas passaram a ser desenvolvidas, implementadas na literatura e aplicadas na área acadêmica. Sendo assim, o uso desse tipo de recurso tornou-se de suma importância para avaliações do caráter verde de procedimentos analíticos, possibilitando mensurar a verdura e comparar diferentes solventes, reagentes, técnicas e metodologias. Por meio deste trabalho foi possível avaliar, do ponto de vista da GAC, procedimentos de preparo de amostras que fazem uso de solventes alternativos aos solventes orgânicos voláteis convencionais, tais como os Líquidos Iônicos (IL) e os Solventes Eutéticos Profundos (DES). Estes solventes, são apresentados na literatura como alternativas mais verdes, ou seja, ambientalmente amigáveis frente aos convencionais. Sabendo-se disto, utilizou-se a eco-escala como ferramenta holística para mensurar a verdura de procedimentos analíticos que utilizaram os solventes alternativos acima citados, como forma de comparar de forma quantitativa o caráter verde destes procedimentos de preparo de amostras. Atribuindo-se pontos de penalidade para cada etapa do procedimento analítico, bem como aos solventes e reagentes envolvidos nas etapas, pôde-se gerar uma pontuação correspondente à eco-escala e classificar a maioria dos trabalhos avaliados como excelentes em termos de verdura química (>75 pontos). Dos trabalhos avaliados, apenas um trabalho apresentou pontuação inferior a 75 pontos. Assim, comprovando maior aplicação dos princípios da Química Analítica Verde em metodologias que utilizam DES e ILs frente aos chamados orgânicos voláteis convencionais.

Palavras-chave: Solventes Eutéticos Profundos, Líquidos Iônicos, Química Analítica Verde, Eco-escala.

1 1 INTRODUÇÃO

2 No início do desenvolvimento industrial muito se pensava em novas tecnologias
3 e no avanço destas, porém não havia preocupação com produção sustentável. Hoje,
4 sabe-se que é de fundamental importância avaliar e considerar os possíveis impactos
5 ao meio ambiente nas mais diversas áreas industriais. Nesse sentido, as questões
6 ambientais se mantêm no foco de mídias nacionais e internacionais, bem como no
7 meio industrial e acadêmico de forma a alertar, incentivar, desenvolver e aplicar novas
8 metodologias e/ou processos que possibilitem a preservação do meio ambiente e da
9 saúde humana.

10 Nas primeiras discussões sobre sustentabilidade defendia-se que o controle de
11 resíduos gerados, como por exemplo a emissões de gases poluentes, seria suficiente.
12 Entretanto, estes constituem apenas uma das etapas de processos industriais e
13 laboratoriais, neste sentido, apenas o controle destes não é suficiente, tendo em vista
14 que todas as etapas possuem grande potencial de agressão ao meio ambiente e ao
15 operador. Neste contexto, abordagens voltadas à sustentabilidade começaram a
16 emergir, principalmente, no âmbito acadêmico no desenvolvimento de novas
17 metodologias de sínteses e preparos de amostras que pudessem substituir as
18 convencionais, visando soluções baixo custo, rápidas e ambientalmente amigáveis. A
19 Química Verde (GC, *Green Chemistry*) e a Química Analítica Verde (GAC, *Green*
20 *Analytical Chemistry*) surgem na área da química nesta perspectiva.

21 A GC abrange um conjunto de princípios que visam melhorias de processos
22 industriais e laboratoriais fornecendo benefícios para sínteses químicas em termos de
23 economia energética, ganho de segurança à saúde e ao meio ambiente e seletividade
24 de produto. Este conjunto de princípios ficou conhecido como os princípios da GC que
25 posteriormente foram reformulados para englobar todas as etapas de um
26 procedimento analítico dando origem aos princípios da GAC. Estes princípios,
27 desafiam os químicos analíticos à desenvolver práticas de laboratório mais
28 ambientalmente amigáveis e vêm ganhando cada vez mais espaço na comunidade
29 acadêmica e científica. Neste sentido, a busca por aprimorações instrumentais e
30 metodológicas deixou de ser apenas para alternativa para melhorar na qualidade de
31 análises químicas, cedendo espaço à busca da redução de impactos negativos para
32 o meio ambiente e para a saúde humana.

1 Todas as etapas de um procedimento analítico têm passado por reformulações
2 visando atender aos princípios da GAC. Sabendo-se que a etapa de preparo de
3 amostra é crucial em termos do caráter verde, pois, muitas vezes, envolve ensaios
4 laboriosos, geração de resíduos e uso de solventes tóxicos, esta tem se mantido no
5 foco de muitos pesquisadores. Muito já se evoluiu em termos de automatizações e
6 miniaturizações, porém a busca por novas fases extratoras, tanto sólidas quanto
7 líquidas, ainda é um grande desafio aos químicos analíticos. No que diz respeito as
8 fases extratoras líquidas, solventes alternativos aos orgânicos voláteis convencionais
9 são preferíveis, tais como Líquidos Iônicos (ILs, *Ionic Liquids*) e Solventes Eutéticos
10 Profundos (DESS, *Deep Eutectic Solvents*). Sabe-se que tanto os IL quanto os DES
11 são consolidados na literatura e aplicáveis em procedimentos de extração visando a
12 determinação de ampla variedade de compostos em matrizes diversas, como
13 amostras de alimentos e ambientais.

14 Embora o desenvolvimento de procedimentos analíticos conexos com os
15 conceitos da química verde tenha caminhado em ritmo acelerado, a quantificação do
16 caráter verde desses têm caminhado mais lentamente. Mensurar o quão verde um
17 procedimento é frente à outro, envolve dificuldades de transposição qualitativa para a
18 quantitativa. As métricas holísticas surgem como uma ferramenta de transposição que
19 auxilia na avaliação do caráter verde de procedimentos analíticos favorecendo a
20 comparação de abordagens, metodologias, técnica e reagentes utilizados em todo o
21 processo.

22 Nesta perspectiva, o presente trabalho visa mensurar, através de ferramentas
23 holísticas, o caráter verde de procedimentos analíticos, que utilizam solventes
24 alternativos aos chamados solventes orgânicos voláteis convencionais, utilizados na
25 etapa de preparo de amostras de métodos analíticos destinados a determinação de
26 metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica.

1 **2 REVISÃO DA LITERATURA**

2 **2.1 Determinação de metais em matrizes diversas**

3 A determinação de elementos potencialmente tóxicos em matrizes diversas é um
4 grande campo de pesquisa em química analítica, sabendo-se da toxicidade atribuída
5 a estes por sua persistência no meio ambiente, torna-se de suma importância o
6 controle de qualidade e de periculosidade de possíveis contaminações ¹.

7 Sendo assim, a determinação elementar em diferentes amostras é fundamental
8 para avaliar, por exemplo, a qualidade de armazenamento, frescor e estabilidade de
9 óleos comestíveis ², para identificar fontes de contaminações atmosféricas,
10 antropogênicas (mineração, combustão de combustíveis fósseis, outros) ou
11 provenientes do uso indevido ou excessivo de fertilizantes, no caso de amostras de
12 solos ³. Além disso, determinações elementares são essenciais para o controle da
13 qualidade de cosméticos ⁴, para o controle da qualidade de água residuais ⁵ e também
14 na avaliação dos benefícios e riscos associados ao consumo de suplementos
15 nutricionais ⁶.

16 No entanto, as determinações elementares em matrizes complexas, como as
17 acima citadas, podem ser dificultadas pela falta de compatibilidade com os
18 equipamentos utilizados para medições, sendo necessário, então, a inclusão de uma
19 etapa de preparo de amostras ao procedimento analítico.

20 **2.2 Técnicas de preparo de amostras**

21 Procedimentos analíticos baseiam-se em etapas que consistem na amostragem,
22 armazenamento e transporte, preparo de amostra, separação, identificação e
23 quantificação, validação analítica e avaliação estatística dos resultados, e tomada de
24 decisões. Sabe-se que o preparo de amostra é considerado uma etapa crítica,
25 requerendo a maior parte do tempo de análise e responsável por erros ocasionados
26 por perdas e/ou contaminações ⁷.

27 Sabendo-se que um preparo de amostras ideal consiste em um procedimento
28 rápido, de baixo custo, de fácil execução, com o menor número de etapas possível,
29 com baixo consumo de solventes e compatível com o instrumento analítico, a busca
30 por técnicas de preparo de amostra se mantém em foco de pesquisas acadêmicas em
31 busca do procedimento ideal, visando redução dos custos e a minimização dos
32 impactos ambientais ⁸.

1 Técnicas tradicionais de preparo de amostras, tais como digestão ácida,
2 extração Soxhlet, LLE e SPE, incluem em seus procedimentos alto consumo de
3 reagentes, solventes e/ou de amostras, necessitam de longos tempos de extração e,
4 de modo geral, utilizam solventes orgânicos voláteis aos quais são conferidos alta
5 toxicidade^{9, 10}. De forma a diminuir os impactos ambientais causados por tais técnicas
6 de preparo de amostras, o uso de fases extratoras alternativas têm ganhado destaque
7 por serem mais ambientalmente amigáveis, como a utilização de biosorvente para
8 extrações em fase sólida e solventes alternativos aos solventes orgânicos voláteis
9 convencionais, como IL e DES.

10 **2.2.1 Líquidos Iônicos**

11 Líquidos iônicos surgiram na década de 90, reportados pela primeira vez por
12 Paul Walden que observou propriedades físicas interessantes, como a fusão a
13 temperaturas menores que 100°C, do nitrato de etilamônio^{11, 12}.

14 Os líquidos iônicos são sais orgânicos, constituídos por íons: um cátion orgânico
15 e um ânion orgânico ou inorgânico, líquidos a temperatura ambiente ou próximo desta
16 ($T_{\text{fusão}} < 100^\circ\text{C}$). A grande variedade desses compostos fornece, conseqüentemente,
17 diversas possibilidades de combinações para formação de um IL. Uma vez que
18 existem muitas possibilidades de combinações, a escolha dos sais para a formação
19 de um IL deve estar diretamente relacionada a aplicação de interesse, pois mudanças
20 na composição deste, acarretam em mudanças de suas propriedades físico-químicas
21^{11, 13}.

22 Após as descobertas a respeito da versatilidade dos ILs, como descrito acima,
23 estes tornaram-se foco de pesquisadores de modo a usá-los como substituintes dos
24 solventes voláteis convencionais, já que estes podem apresentar características como
25 baixa pressão de vapor, estabilidade no ar e na água, além de não serem inflamáveis.
26 Além disso, possuem potencial para serem utilizados como catalisadores em diversos
27 processos químicos, uma vez que podem ser projetados para otimizar uma reação
28 específica. Sendo assim, tornaram-se conhecidos como “solvente de designer”^{12, 14}.

29 Tendo em vista a baixa pressão de vapor conferida à esse tipo de solvente, os
30 IL possuem números crescentes de aplicações, pois este não evapora em processos
31 assistidos por ultrassom, micro-ondas e com a utilização de altas temperaturas¹³.
32 Neste sentido YAVIR et al. (2020) aborda vantagens e desvantagens do uso de IL em
33 diferentes técnicas de microextração, tais como a microextração em gota única por

1 imersão direta (DI-SDME) e por *headspace* (HS-SDME), microextração líquido-líquido
2 dispersiva (DLLME), microextração em fase sólida por imersão direta (DI-SPME) e por
3 *headspace* (HS-SPME).

4 Com o desenvolvimento crescente de pesquisas direcionadas a compreensão
5 das propriedades e aplicações do ILs, hoje sabe-se que nem todos os ILs possuem
6 características mais verdes frente aos solventes voláteis convencionais. Justamente
7 pela ampla variedade de combinações, observou-se que alguns ILs podem ser
8 voláteis, inflamáveis, instáveis e tóxicos ¹⁵. Como alternativa, em 2002, surge uma
9 nova classe de IL os DESs ¹⁶

10 **2.2.2 Solventes Eutéticos Profundos**

11 Os solventes eutéticos profundos são uma nova classe de compostos químicos,
12 semelhantes aos ILs que estão cada vez mais presentes na literatura desde sua
13 primeira citação em 2002. Em seu primeiro relato, por ABBOTT et al. (2002), os
14 compostos foram sintetizados a partir de ureia e sais de amônia quaternária
15 substituídos, como por exemplo o cloreto de colina. Quando sintetizados em uma
16 razão molar específica dos reagentes de partida, apresentaram-se líquidos a
17 temperatura ambiente, possibilitando seu uso como solventes, e outras propriedades
18 incomuns como a formação de um composto que apresenta temperatura de fusão
19 menor do que de seus constituintes individualmente, tal característica contribuiu para
20 a formação do nome pelo qual passaram a ser conhecidos.

21 Apesar de serem chamados como uma nova classe de IL, os DESs possuem
22 características distintas deste, tais como o tipo de ligação predominante entre os
23 constituintes, na qual nos DESs predominam as ligações de hidrogênio enquanto que
24 nos ILs as ligações iônicas. Além disso, os DESs possuem vantagens de síntese
25 como rapidez, simplicidade e baixo custo, ainda possibilita a formação de compostos
26 ambientalmente amigáveis com alto grau de biodegradabilidade ^{17, 18}.

27 Os DESs são constituídos por dois ou mais compostos, sendo pelo menos um
28 deles uma espécie aceptora de hidrogênio e um ou mais composto doador de
29 hidrogênio. Os compostos capazes de aceitar hidrogênio são chamados de aceptores
30 de hidrogênio (HBA, *Hydrogen Bond Aceptor*) e são, geralmente, sais de aminas
31 quaternárias. Já os compostos capazes de doar hidrogênio, são chamados de
32 doadores de hidrogênio (HBD, *Hydrogen Bond Donor*), estes podem ser de diferentes
33 espécies químicas como álcoois, ácidos carboxílicos, amidas e carboidratos. O HBD

1 atua como agente complexante que interage com os grupos aniônicos. Esta interação
2 acarreta em um aumento molecular do DES, diminuindo a energia de rede e
3 posteriormente o ponto de fusão, explicando a formação de uma mistura eutética ¹⁹,
4 ^{20, 17}.

5 Assim como nos IL, há uma ampla variedade de compostos de partida para
6 sintetizar um DES, além da possibilidade de diferentes razões molares entre os grupos
7 HBA e HBD. Assim, torna-se de suma importância avaliar e conhecer as propriedades
8 físico-químicas dos DESs, pois estas variam de acordo com a sua composição e estão
9 diretamente relacionadas a sua aplicabilidade ²¹. Em geral, estas características são
10 majoritariamente influenciadas pela composição e razão molar da espécie doadora de
11 hidrogênio, uma vez que a quantidade de ligações de hidrogênio formada pode
12 influenciar em propriedades como viscosidade, densidade, ponto de fusão e
13 condutividade do DES formado como observado no trabalho de BAKHT et al. (2016).

14 Em meio a diferentes áreas de estudo nas quais os DESs são reportados na
15 literatura, em química analítica sua aplicação é majoritariamente em processos de
16 extração que visam determinações tanto de compostos orgânicos como inorgânicos.
17 Como alternativa mais verde frente aos reagentes convencionais utilizados no preparo
18 de amostra, o uso de DES como solvente extrator vem sendo cada vez mais utilizado
19 para análise de diversas matrizes.

20 **2.3 Química Verde e Química Analítica Verde**

21 Em busca do desenvolvimento de hábitos mais ambientalmente amigáveis, em
22 1991, a agência ambiental norte americana EPA (*Environmental Protection Agency*)
23 lançou o programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição” que
24 financiava projetos de pesquisa que visassem a prevenção de poluição em suas rotas
25 sintéticas²³. Neste mesmo período, outros conceitos surgiram como o de
26 sustentabilidade, sugerindo que devemos satisfazer as necessidades atuais dos seres
27 humanos sem comprometer as gerações futuras, o conceito de minimização de
28 resíduos, buscando processos que gerem nenhum ou poucos resíduos, o
29 favorecimento da reciclagem e o manuseio seguro destes resíduos. Dois anos depois
30 o programa foi expandido para incluir temas como solventes ecológicos e produtos
31 químicos mais seguros, sendo então renomeado como Química Verde ²⁴.

32 A GC defende a utilização de um conjunto de princípios que visam a eliminação
33 ou redução do uso ou geração de substâncias perigosas no *design*, fabricação e

1 aplicação de produtos químicos, para o desenvolvimento de condições reacionais que
2 podem fornecer benefícios para sínteses químicas em termos de eficiência energética,
3 seletividade de produto, simplicidade operacional e segurança à saúde e ao ambiente.
4 Os 12 princípios da GC, englobam o conjunto de princípios citados anteriormente que,
5 posteriormente, foram reformulados para englobar todas as etapas de um
6 procedimento analítico dando origem aos 12 princípios da GAC ²⁵.

7 Os 12 princípios da GC estão descritos no livro “*Green Chemistry: Theory and*
8 *Practice*” e citados por LENARDÃO et al. (2003). São eles:

- 9 1. Prevenção da produção de resíduos;
- 10 2. Economia atômica;
- 11 3. Síntese de produtos menos perigosos;
- 12 4. Desenho de produtos seguros;
- 13 5. Solventes e auxiliares mais seguros;
- 14 6. Eficiência energética;
- 15 7. Uso de fontes renováveis de energia;
- 16 8. Evitar a Formação de Derivados;
- 17 9. Catálise;
- 18 10. Desenho para degradação;
- 19 11. Análise em tempo real para prevenção da poluição;
- 20 12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes.

21 Pode-se observar que os 12 princípios da GC englobam etapas de processos de
22 sínteses, ou seja, os princípios da GC são adequadamente aplicados à área de
23 química orgânica, por exemplo, pois esta engloba processos que podem atender a
24 todos os princípios. Ao pensar na aplicabilidade destes princípios às outras áreas da
25 química, como por exemplo, a química analítica, alguns deles não seriam
26 devidamente aplicáveis, pois na maioria dos procedimentos analíticos, não há
27 envolvimento de processos de sínteses. Nesse sentido, em 2000, a Química Analítica
28 Verde surge como um ramo da GC na qual tem seus princípios próximos, porém
29 reformulados de forma a englobar todas as etapas dos processos analíticos. São os
30 12 princípios da GAC ²⁶:

- 31 1. Técnicas analíticas diretas devem ser aplicadas para evitar a necessidade de
32 tratamento da amostra;

- 1 2. O tamanho mínimo da amostra e o número mínimo de amostras são metas;
- 2 3. Devem ser realizadas medições *in situ*;
- 3 4. Integração, em processos analíticos, de redução do consumo de energia e
- 4 reagentes;
- 5 5. Métodos automatizados e miniaturizados devem ser preferíveis;
- 6 6. A derivatização deve ser evitada;
- 7 7. A geração de resíduos deve ser evitada sempre que possível e quando não
- 8 possível uma gestão adequada destes deve ser fornecido;
- 9 8. Métodos multielementar ou multiparâmetros são preferidos frente à métodos
- 10 monoelementar;
- 11 9. O uso de energia deve ser minimizado;
- 12 10. Reagentes obtidos de fonte renovável devem ser preferidos;
- 13 11. Reagentes tóxicos devem ser eliminados ou substituídos;
- 14 12. Segurança do operador deve ser aumentada.

15 Em suma, tanto a GC e a GAC caracterizam de forma qualitativa o caráter verde
16 de práticas industriais e laboratoriais e foram desenvolvidas para buscar a redução da
17 geração de resíduos, do consumo energético, do uso de solventes tóxicos, de tempo
18 de análises e exposição do operador e do meio ambiente à riscos. Criando então
19 novos conceitos e práticas de análises, tais como a DLLME, SPME (HS ou DI), LLME,
20 TF-SPME, SDME que atendem alguns dos princípios da GAC ²⁷.

21 **2.4 Métricas Holísticas**

22 Dificuldades de avaliação quantitativa do caráter verde de processos analíticos
23 surgem por conta da grande variedade de metodologias, solventes, analitos,
24 complexidade de matriz além de muitas etapas a serem consideradas. Neste sentido,
25 as métricas holísticas surgiram com o intuito de favorecer a transposição da forma
26 qualitativa da avaliação do caráter verde para uma forma quantitativa de avaliação.

27 Métricas tradicionais, tais como economia atômica, eficiência da massa de
28 reação, estrela verde e eco-escala, não são devidamente aplicadas à GAC, pois foram
29 introduzidos para fins de sínteses orgânicas. Adaptações destas e outras
30 metodologias de avaliação de verdura química, quantitativas e semiquantitativas,
31 foram sendo propostas na literatura com intuito de promover uma avaliação
32 adequada aos procedimentos analíticos como, por exemplo, a reformulação da

1 métrica por econômica atômica, a Avaliação do Ciclo de Vida (LCA), o Índice Nacional
2 de Métodos Ambientais (NEMI), Certificado Verde e uma adaptação da eco-escala ²⁸.

3 A reformulação da eco-escala para aplicação em procedimentos analíticos
4 também assume que um procedimento ideal, caracterizado pela eliminação ou
5 minimização de reagentes, consumo de energia e geração de resíduos, têm uma
6 pontuação igual a 100 pontos na eco-escala. Pontos de penalidade são atribuídos a
7 parâmetros que diferem do ideal e são subtraídos de 100, logo quanto mais a
8 pontuação se afasta da máxima, menos verde é o procedimento. Os resultados
9 obtidos da subtração classificam os procedimentos analíticos como excelente verdura
10 (>75 pontos), verdura aceitável (<75 e >50 pontos) e verdura inadequada (<50 pontos)
11 ²⁸.

12 Para atribuição dos pontos de penalidade às substâncias envolvidas nos
13 procedimentos, GAŁUSZKA et al. (2012) propõem que a avaliação dos riscos físicos,
14 ambientais e à saúde sejam atribuídos com base no Sistema Globalmente
15 Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS). A partir
16 dessa classificação cada substância é caracterizada por um ou mais pictogramas, a
17 quantidade de pictogramas corresponde a um subtotal de pontos que deve ser
18 multiplicado pelo valor atribuído à palavra de advertência sinalizada no GHS, na qual
19 0 pontos é atribuído aos reagentes sem pictogramas, 1 ponto de penalidade é
20 atribuído ao reagente que contém perigo menos grave, sinalizado pela palavra
21 “atenção” e 2 pontos são atribuídos ao reagente que contém perigos mais graves,
22 sinalizado pela palavra “perigo”. Além destas, outra pontuação também deve ser
23 multiplicada, a que se refere aos valores de quantidade utilizadas de cada solvente.
24 Do ponto de vista energético e residual, as pontuações devem ser atribuídas conforme
25 indicado na Tabela 1.

1 Tabela 1. Pontos de penalidade para calcular a eco-escala analítica.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade	<10 mL (g)	1	Quantidade X Perigo
	10-100 mL (g)	2	
	>100 mL (g)	3	
Perigo	Nenhum	0	
	Risco menos grave	1	
	Risco mais grave	2	
Energia	≤1,0 kWh por amostra		0
	≤1,5 kWh por amostra		1
	>1,5 kWh por amostra		2
Risco ocupacional	Processo analítico Hermético		0
	Emissão de vapores e gases para o ar		3
Resíduo Quantidade	Nenhum	0	Quantidade X Característica
	<1 mL	1	
	1-10 mL	3	
	>10 mL	5	
Característica	Reciclável	0	
	Degradável	1	
	Passivo	2	
	Não admite tratamento	3	
Somatório dos pontos			TOTAL

2 Fonte: Adaptado GALUSZKA et al. (2012).

1 **3 OBJETIVOS**

2 **3.1 Objetivo Geral**

3 Aplicar a eco-escala na avaliação do caráter verde de procedimentos de preparo
4 de amostras, descritos na literatura, que fazem uso de líquidos iônicos e solventes
5 eutéticos profundos para determinação de metais por técnicas espectrométricas.

6 **3.2 Objetivos Específicos**

- 7 • Aprofundar os conhecimentos teóricos em relação a Química Analítica Verde e
8 a eco-escala;
- 9 • Atribuir pontos de penalidade à todas as substâncias utilizadas no
10 procedimento analítico, bem como aos resíduos gerados e consumo
11 energético;
- 12 • Avaliar e classificar a verduza química dos procedimentos analíticos dos artigos
13 selecionados com embasamento na eco-escala;
- 14 • Comparar os procedimentos analíticos descritos na literatura que utilizam
15 Líquidos Iônicos (LI) e Solventes Eutéticos Profundos (DES), na etapa de
16 preparo de amostra, para extração de metais em matrizes diversas;
- 17 • Elucidar, no âmbito educacional e laboratorial, a importância do
18 desenvolvimento de procedimentos analíticos mais ambientalmente amigáveis.

1 4 METODOLOGIA

2 Sabendo-se da importância de determinações de elementos traço em matrizes
3 diversas, os trabalhos foram selecionados de modo à demonstrar a ampla
4 aplicabilidade dos solventes extratores alternativos. Para que a etapa de preparo de
5 amostras ganhasse maior destaque nas avaliações do caráter verde, uma vez que o
6 presente trabalho visa avaliar diferentes solventes utilizados nesta etapa, procurou-se
7 trabalhos que fizessem uso da mesma técnica analítica, ou que possuíssem o mesmo
8 ponto de penalidade, para que este fator não influenciasse nas pontuações obtidas.
9 Pelos mesmos motivos, as análises não levaram em consideração possíveis etapas
10 de pré-preparo e condicionamento de amostras e analitos.

11 Assim sendo, através da plataforma de busca “*Web of Science*” selecionou-se
12 artigos que utilizassem IL e DES como solventes extratores para determinação de
13 metais por espectrometria de absorção atômica. Em um primeiro momento realizou-
14 se a busca pelo solvente de interesse no formato “*ionic liquid**” e “*deep eutectic*
15 *solvent**”, pois ao utilizar o asterisco no final do tópico de busca de interesse a
16 plataforma também inclui nos resultados variações da palavra. Posteriormente,
17 utilizou-se um filtro para os trabalhos na área de química analítica, em sequência
18 aplicou-se outro filtro para trabalhos que envolviam extrações, a partir do tópico
19 “*extraction**”, e em sequência para determinação de metais, busca realizada utilizando
20 o tópico “*metal**”. Dentre os artigos resultantes, procurou-se os artigos que faziam uso
21 da espectrometria de absorção atômica e selecionou-se 4 trabalhos que utilizaram
22 DES e 4 que utilizaram IL como solventes extratores na etapa de preparo de amostra
23 para posterior determinação de metais, sendo estes os objetos de estudo deste
24 trabalho.

25 A metodologia para atribuição de pontos de penalidade é baseada na literatura
26 e conforme proposto por GALUSZKA et al. (2012). Inicialmente realizou-se uma
27 listagem de todas as substâncias envolvidas e dos equipamentos utilizados. Em
28 sequência, consultou-se a Ficha de Informação de Segurança para Produtos
29 Químicos (FISPQ) de cada substância e, a partir desta, observou-se a quantidade de
30 pictogramas, bem como informações a respeito da palavra de advertência,
31 biodegradabilidade e gestão de resíduos. Para a contabilização dos pontos no que diz
32 respeito aos reagentes, o total é obtido da multiplicação do sub-total de pontos
33 atribuídos em relação a quantidade de reagente consumido, pelo sub-total de pontos

1 em relação ao perigo. Sendo o sub-total em relação ao perigo dado pela multiplicação
 2 entre a quantidade de pictogramas e a pontuação atribuída à palavra de advertência.
 3 De forma semelhante é atribuído a pontuação total para os resíduos, a qual é obtida
 4 pela multiplicação da pontuação em relação a quantidade de resíduo gerado e pela
 5 característica deste. A partir dessas informações e com base nas FISPQ valores
 6 correspondentes às referências apresentados na Tabela 1, foram atribuídos de modo
 7 a completar as informações da Tabela 2.

8 Cabe ressaltar que, sempre que possível, deve-se procurar pela FISPQ da
 9 substância na concentração utilizada no trabalho, quando não disponível, a FISPQ da
 10 concentração mais próxima deve ser utilizada para a atribuição dos pontos.

11 Tabela 2. Tabela para atribuição de pontos de penalidade conforme referência.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade			Quantidade X Perigo
Perigo			
Energia	$\leq 1,0$ kWh por amostra $\leq 1,5$ kWh por amostra $> 1,5$ kWh por amostra		
Risco ocupacional	Processo analítico Hermético Emissão de vapores e gases para o ar		
Resíduo			Quantidade X Característica
Quantidade Característica			
Somatório dos pontos			

12 Fonte: Adaptado de GAŁUSZKA et al. (2012).

13 Sabendo-se que a eco-escala varia de 0 a 100, no qual 100 representa verdura
 14 máxima, a soma dos pontos atribuídos as categorias foram somados e descontados
 15 do valor máximo de acordo com a equação abaixo:

16
$$Eco - escala = 100 - total\ de\ pontos\ de\ penalidade$$
 Equação 1

17 Foi possível então atribuir valores a cada trabalho selecionado que corresponde
 18 a um valor da eco-escala. Esses valores foram avaliados e discutidos na sessão
 19 seguinte.

1 Para elucidar a metodologia proposta, esta será aqui desenvolvida passo a
2 passo para um dos objetos de estudo de forma a exemplificar. O trabalho escolhido
3 para tal exemplificação é intitulado “*Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent*
4 *for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and pre-*
5 *concentration of lead and cadmium in edible oils*”². Como descrito anteriormente, as
6 FISPQs foram coletadas e, com base na Tabela 1, atribui-se pontos de penalidade à
7 todas as substâncias envolvidas, bem como para o consumo energético, geração de
8 resíduos e risco ocupacional. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 3. Um
9 exemplo de como identificar as informações necessárias na FISPQ encontra-se na
10 Figura 1. A mesma metodologia foi utilizada para todos os trabalhos analisados.

11 Figura 1. Demonstração da FISPQ de solução de ácido nítrico utilizada na análise.

			
FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS FISPQ			
Revisão	Produto	Data da revisão	Página
03	Solução de Ácido Nítrico	12/02/2018	Página 2 de 6
2. Identificação de perigos			
ELEMENTO DE ROTULAGEM:			
			
PALAVRA DE ADVERTÊNCIA: Perigo.			

12

13 Fonte: Adaptado de VIDAL; ALVES (2012).

1 Tabela 3. Listagem e atribuição de pontos às substâncias envolvidas no trabalho
 2 selecionado.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade	Ureia	1	Quantidade X Perigo
	ChCl	1	
	HNO ₃	1	
Perigo	Ureia	0	0
	ChCl	0	0
	HNO ₃	2	2
Energia	Vórtex		0
	Aquecimento		1
	Banho ultrassônico		0
	Centrifuga		0
	ETAAS		1
Risco ocupacional	Processo analítico hermético		0
	Emissão de vapores e gases para o ar		3
Resíduo			Quantidade X Característica
Quantidade		0	
Característica		2	
Somatório dos pontos			7

3 Fonte: A autora (2020).

4 Sabendo-se o somatório dos pontos, o valor é aplicado na Equação 1 como
 5 representado a baixo.

6
$$Eco - escala = 100 - total\ de\ pontos\ de\ penalidade$$

7
$$Eco - escala = 100 - 7$$

8
$$Eco - escala = 93$$

1 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2 5.1 Pontuações

3 Após a aplicação da metodologia para atribuição de pontos de penalidade para
4 todos os trabalhos selecionados, as pontuações foram avaliadas com base na eco-
5 escala e os resultados encontram-se descritos abaixo.

6 5.1.1 Atribuição de pontos aos procedimentos que utilizaram DES

7 De modo a facilitar a identificação e citação dos trabalhos analisados no decorrer
8 desta sessão, códigos foram atribuídos à estes de acordo com o Quadro 1 e retirou-
9 se das tabelas de atribuição de pontos os reagentes e equipamentos nos quais a
10 pontuação atribuída fosse igual a 0 (zero).

11 Quadro 1. Relação dos códigos atribuídos aos objetos de estudo com os títulos dos
12 trabalhos.

Códigos	Nome do trabalho	Referência
DES1	<i>"Deep eutectic-based vortex-assisted/ultrasound-assisted liquid-phase microextractions of chromium species"</i>	FASIHI et al. (2020)
DES2	<i>"Speciation of Mercury in water and biological samples by eco-friendly ultrasound-assisted deep eutectic solvent based on liquid phase microextraction with electrothermal atomic absorption spectrometry"</i>	THONGSAW et al. (2019)
DES3	<i>"Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and pre-concentration of lead and cadmium in edible oils"</i>	KARIMI et al. (2015)
DES4	<i>"Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method based on a ternary deep eutectic solvent as chelating agent and extraction solvent for preconcentration of heavy metals from milk samples"</i>	SOROURADDIN; FARAJZADEH; DASTOORI (2019)

13 Fonte: A autora (2020).

14 A Tabela 4 apresentada abaixo representa as pontuações atribuídas ao DES1.
15 O trabalho utilizou um DES sintetizado a partir de cloreto de colina (ChCl) e fenol (1:2),

1 para extração e especiação de espécies de cromo (Cr^{3+} e Cr^{6+}). Adicionou-se 350 μL
 2 do DES à solução da amostra e esta mistura foi agitada com auxílio de um vórtex ou
 3 de um ultrassom. Após a completa dispersão, a mistura foi centrifugada seguida por
 4 adição de 400 μL de THF. O solvente de extração contendo os analitos foi coletado e
 5 injetado no F AAS. O método desenvolvido foi aplicado para diferentes amostras de
 6 alimentos e águas.

7 Tabela 4. Pontuação para o DES1.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade	Fenol	1	Quantidade X Perigo
	ChCl	1	
	THF	1	
Perigo	Fenol	6	6
	ChCl	0	0
	THF	6	6
Energia Risco ocupacional	F AAS		1
	Emissão de vapores e gases para o ar		3
Resíduo			Quantidade X Característica
	Quantidade	1	
Característica		3	
Somatório dos pontos			3
			19

8 Fonte: A autora (2020).

9 O trabalho DES2, baseia-se no desenvolvimento de um método para especiação
 10 de espécies de mercúrio, tais como Hg^{2+} e CH_3Hg^+ , para ser aplicado em diversas
 11 amostras de água e peixes de água doce. Neste, após os devidos pré-tratamentos da
 12 amostra, foram adicionados 500 μL do DES sintetizado a partir de ChCl e fenol (1:3).
 13 Posteriormente, 500 μL de THF foram adicionados à mistura e esta foi levada ao
 14 banho ultrassônico. Após a separação das fases por centrifugação, o DES contendo
 15 os analitos foi analisado por ETAAS, com uso de modificador de nitrato de paládio. A
 16 atribuição de pontos de penalidade ao DES2 apresenta-se na Tabela 5.

1 Tabela 5. Pontuação para o DES2.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade	Fenol	1	Quantidade X Perigo
	ChCl	1	
	THF	1	
	Pd(NO ₃) ₂	1	
Perigo	Fenol	6	6
	ChCl	0	0
	THF	6	6
	Pd(NO ₃) ₂	0	0
Energia Risco ocupacional	ETAAS		1
	Emissão de vapores e gases para o ar		3
Resíduo			Quantidade X Característica
	Quantidade	0	
Característica	3		
Somatório dos pontos			0
			16

2 Fonte: A autora (2020).

3 O método desenvolvido no DES3 visou a determinação de chumbo e cádmio em
 4 amostras de óleos comestíveis. Adicionou-se uma mistura (4:1) de DES, formado por
 5 ChCl e ureia (1:2), e solução de ácido nítrico 2% às amostras, a solução foi agitada
 6 por vórtex e aquecida a 50 °C e, em sequência, as fases foram separadas por
 7 centrifugação. O óleo sobrenadante foi retirado e a fase contendo DES e os analitos
 8 foi submetida a análise por ETAAS. Tendo em vista tal procedimento, foi possível
 9 atribuir pontos de penalidade às suas etapas e os valores encontram-se na Tabela 6.

1 Tabela 6. Pontuação para o DES3.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade	Ureia	1	Quantidade X Perigo
	ChCl	1	
	HNO ₃	1	
Perigo	Ureia	0	0
	ChCl	0	0
	HNO ₃	2	2
Energia Risco ocupacional	ETAAS		1
	Emissão de vapores e gases para o ar		3
Resíduo			Quantidade X Característica
Quantidade		0	
Característica		2	
Somatório dos pontos			0
			6

2 Fonte: A autora (2020).

3 Na Tabela 7 representada abaixo constam as pontuações atribuídas ao
 4 procedimento experimental do DES4. Este visou a determinação de cádmio, cobre e
 5 chumbo em diversas amostras de leite através do uso de um DES formado por mentol,
 6 sorbitol e ácido mandélico (1:2:1) como solvente extrator e metanol como solvente
 7 dispersor para a técnica de DLLME. Injetou-se rapidamente na amostra, devidamente
 8 tratada, uma mistura contendo 1,5 mL de metanol e 100 µL do DES. Após a separação
 9 das fases por centrifugação, a fase contendo o DES e os analitos foi retirada por
 10 solidificação, e após o derretimento da fase separada esta teve sua viscosidade
 11 diminuída com adição de metanol até um volume final de 300 µL para sequente análise
 12 por F AAS.

1 Tabela 7. Pontuação para o DES4.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade	Mentol	1	Quantidade X Perigo
	Sorbitol	1	
	Ácido mandélico	1	
	Metanol	1	
Perigo	Mentol	1	1
	Sorbitol	0	0
	Ácido mandélico	2	2
	Metanol	6	6
Energia Risco ocupacional	F AAS		1
	Emissão de vapores e gases para o ar		3
Resíduo			Quantidade X Característica
Quantidade		1	
Característica		3	
			3
Somatório dos pontos			16

2 Fonte: A autora (2020).

3 5.1.2 Atribuição de pontos aos procedimentos que utilizaram IL

4 De forma semelhante à realizada para os trabalhos de DES, códigos foram
 5 atribuídos a estes de acordo com o Quadro 2 e retirou-se das tabelas de atribuição de
 6 pontos os reagentes e equipamentos nos quais a pontuação atribuída fosse igual a 0
 7 (zero).

1 Quadro 2. Relação dos códigos atribuídos aos objetos de estudo com os títulos dos
2 trabalhos.

Códigos	Nome do trabalho	Referência
IL1	<i>"Simultaneous preconcentration of toxic elements in eye makeup products through single drop ionic liquid based non-dispersive microextraction method using narrow glass column: Multivariate application"</i>	AKHTAR et al. (2020)
IL2	<i>"Ultrasonic-energy enhance the ionic liquid-based dual microextraction to preconcentrate the lead in ground and stored rainwater sample as compared to conventional shaking method"</i>	NIZAMANI; KAZI; AFRIDI (2018)
IL3	<i>"Ionic liquid-phase ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of cadmium in water samples "</i>	LI et al. (2009)
IL4	<i>"Selective determination of inorganic cobalt in nutritional supplements by ultrasound-assisted temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid phase microextraction and eletrothermal atomic absorption spectrometry"</i>	BERTON et al. (2012)

3 Fonte: A autora (2020).

4 O primeiro trabalho analisado, IL1, utilizou 50 µL de [C₄MIN][PF₆], um líquido
5 iônico, como solvente extrator de cádmio, arsênio, chumbo e níquel para análise de
6 cosméticos, como maquiagem para olhos, por ETAAS. O método utilizado de preparo
7 de amostras foi a microextração de gota única com base em líquido iônico não
8 dispersiva, a qual requer o uso de uma longa coluna estreita que deve ser
9 devidamente lavada e condicionada anteriormente ao uso, neste caso com NaOH e
10 Triton X-114. Após a extração, a gota única formada pelo solvente extrator, na parte
11 inferior da coluna, teve sua viscosidade diminuída com ácido nítrico para favorecer a
12 compatibilidade com a técnica de análise. As pontuações atribuídas a este trabalho
13 estão apresentadas na Tabela 8.

1 Tabela 8. Pontuação para IL1.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade	[C ₄ MIN][PF ₆]	1	Quantidade X Perigo
	HNO ₃	1	
	Triton X-114	2	
	NaOH	2	
Perigo	[C ₄ MIN][PF ₆]	1	1
	HNO ₃	2	2
	Triton X-114	6	6
	NaOH	2	2
Energia	ETAAS		1
Risco Ocupacional	Emissão de vapores e gases para o ar		3
Resíduo			Quantidade X Característica
Quantidade		5	
Característica		3	
			15
Somatório dos pontos			30

2 Fonte: A autora (2020).

3 A Tabela 9 apresentada abaixo representa as pontuações atribuídas ao
 4 procedimento do trabalho IL2, neste utilizou-se 125 µL de [C₄MIN][PF₆], um líquido
 5 iônico, como solvente extrator para determinação de chumbo em amostras de água
 6 da chuva por F AAS. Após o devido tratamento das amostras, o IL foi adicionado e
 7 posteriormente sonicado, com auxílio do ultrassom, e aquecido a 50 °C. A separação
 8 de fases foi realizada por centrifugação e a fase contendo o IL enriquecida com os
 9 analitos foi retirada e depositada em outro frasco. A esta adicionou-se 0,4 mL ácido
 10 nítrico e retornou-se a mistura ao aquecimento e sonicação, sob as mesmas
 11 condições anteriores. Após uma segunda centrifugação, a porção aquosa foi separada
 12 e injetada no instrumento de análise.

1 Tabela 9. Pontuação para IL2.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade	[C ₄ MIN][PF ₆]	1	Quantidade X Perigo
	HNO ₃	1	
Perigo	[C ₄ MIN][PF ₆]	1	1
	HNO ₃	2	2
Energia Risco ocupacional	F AAS		1
	Emissão de vapores e gases para o ar		3
Resíduo Quantidade Característica		1	Quantidade X Característica
		3	
Somatório dos pontos			3
			10

2 Fonte: A autora (2020).

3 O trabalho IL3 consiste no desenvolvimento de um método para determinação
 4 de cádmio em amostras de água por ETAAS. Neste, após devido condicionamento
 5 das amostras, utilizou-se 73 µL de [HMIN][PF₆], como solvente extrator, que foram
 6 adicionados às soluções das amostras e submetidas a sonicação por ultrassom e
 7 resfriadas com água gelada. Uma solução turva foi formada, deixada em repouso por
 8 2 minutos e centrifugada. 15 µL da fase decantada foi separada e a esta adicionou-se
 9 30 µL de ácido nítrico 50% (v/v) e 105 µL de etanol 95%. A solução final obtida foi
 10 utilizada para as análises. As pontuações atribuídas ao procedimento estão descritas
 11 na Tabela 10.

1 Tabela 10. Pontuação para IL3.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade	[HMIN][PF ₆]	1	Quantidade X Perigo
	HNO ₃	1	
	Etanol		
Perigo	[HMIN][PF ₆]	1	1
	HNO ₃	2	2
	Etanol	2	2
Energia		ETAAS	1
Risco ocupacional	Emissão de vapores e gases para o ar		3
Resíduo			Quantidade X Característica
Quantidade		0	
Característica		3	
			0
Somatório dos pontos			9

2 Fonte: A autora (2020).

3 Por fim, o trabalho IL4 objetivou a determinação de cobalto em amostras de
 4 suplementos nutricionais. Neste, adicionou-se 80 mg de [C₆MIN][PF₆] à amostra
 5 previamente tratada e uma solução homogênea foi formada, esta foi sonicada a baixas
 6 temperaturas e centrifugada. Após a separação, a fase aquosa foi descartada e a fase
 7 contendo o IL e os analitos adicionou-se 70 µL de metanol seguido por injeção direta
 8 para análise por ETAAS. As pontuações atribuídas ao procedimento descrito acima
 9 encontram-se na Tabela 11.

1 Tabela 11. Pontuação para IL4.

	Reagentes	Sub-total	Total
Quantidade	[C ₆ MIN][PF ₆]	1	Quantidade X Perigo
	Metanol	1	
Perigo	[C ₆ MIN][PF ₆]	1	1
	Metanol	6	6
Energia Risco ocupacional	ETAAS		1
	Emissão de vapores e gases para o ar		3
Resíduo			Quantidade X Característica
Quantidade		0	
Característica		3	
			0
Somatório dos pontos			11

2 Fonte: A autora (2020).

3 5.2 Eco-escalas

4 A partir da Equação 1 e das pontuações obtidas nas sessões 5.1.1 e 5.1.2 uma
5 pontuação respectiva da eco-escala foi atribuída para cada trabalho analisado e os
6 valores correspondentes constam na Tabela 12.

7 Tabela 12. Pontuações da eco-escala para os diferentes trabalhos analisados que
8 utilizaram DES e IL como solvente extrator.

	DES1	DES2	DES3	DES4	IL1	IL2	IL3	IL4
Eco-escala	81	84	94	84	70	90	91	89

9 Fonte: A autora (2020).

10 5.3 Discussões

11 A partir da Tabela 12, pode-se observar que, a maioria dos procedimentos
12 avaliados apresentaram um caráter verde excelente (>75 pontos), com exceção do
13 IL1, ao qual foi atribuído um caráter verde aceitável (<75 e >50). Tal pontuação foi
14 atribuída ao IL1, pois se fazia necessário uma etapa de limpeza da coluna para
15 garantir que não houvesse aderência de produtos químicos durante o procedimento,
16 ou seja, tal passo necessário para a técnica escolhida acarretou em uso de solventes

1 extras e grande geração de resíduos, afastando o procedimento de uma verdura
2 excelente.

3 De forma geral, os trabalhos avaliados apresentaram uma verdura excelente,
4 indicando o uso adequado de solventes alternativos frente aos orgânicos
5 convencionais na etapa de preparo de amostra, conferindo bons limites de detecção
6 e de recuperação aos métodos desenvolvidos além de ganhos ambientais e
7 econômicos. Como pode-se observar no trabalho exemplificado por GAŁUSZKA et al.
8 (2012) para determinação de cobre em latão com solventes convencionais, a
9 pontuação a este atribuída foi igual a 29 pontos. Para possível comparação, retirou-
10 se a pontuação proveniente da solução padrão de cobre utilizada, obtendo-se uma
11 pontuação de 26 pontos, logo pode-se atribuir um valor de 74 pontos na eco-escala,
12 mostrando-se ter menor verdura química do que os trabalhos aqui analisados, com
13 exceção do IL1, por motivos já descritos.

14 Um cuidado importante ao se fazer este tipo de comparação, deve ser em
15 relação a avaliação da metodologia como um todo, dando atenção aos solventes
16 utilizados, bem como as quantidades destes, pois solventes extratores distintos
17 necessitam de metodologias diferentes e adequadas a estes, sendo assim, a
18 comparação somente das pontuações atribuídas aos solventes extratores podem
19 gerar falsas verduras químicas. Como ocorrido no trabalho IL1, uma etapa adicional
20 de limpeza foi requerida para possibilitar a extração utilizando IL como solvente
21 alternativo, logo a pontuação foi aumentada significativamente. Neste sentido, a eco-
22 escala pode contribuir e auxiliar na escolha da técnica de preparo de amostra a ser
23 utilizada no procedimento analítico, uma vez que é possível realizar a mesma antes
24 do desenvolvimento do método de forma a prever a verdura química

25 Outro ponto importante a ser analisado é em relação à técnica de análise, aos
26 trabalhos DES2, DES3, IL1, IL3 e IL4 que utilizaram ETAAS a pontuação para geração
27 de resíduos é 0 (zero), pois após a análise não sobram resíduos da amostra. Logo, é
28 conferida à esta técnica maior caráter verde quando comparado com a F AAS uma
29 vez que não há geração de resíduos e à ambas são atribuídas as mesmas pontuações
30 de perigo ocupacional. Ainda cabe destacar a vantagem da possibilidade do uso de
31 modificadores químicos na técnica de ETAAS, frente à F AAS, pois estes acarretam
32 no aumento da estabilidade térmica do analito, favorecendo uma separação efetiva
33 destes da matriz, diminuindo as interferências e melhorando os resultados obtidos

1 sem adição de custos ambientais ou à saúde do operador como observado no trabalho
2 DES2.

3 Em relação à comparação de IL e DES, observou-se que a diferença é mínima
4 em relação às pontuações, nas quais os ILs apresentam-se mais verdes, porém sabe-
5 se que os DESs são defendidos na literatura como uma alternativa mais verde até
6 mesmo para os ILs, uma vez que estes podem apresentar toxicidade próxima senão
7 igual aos solventes convencionais.

8 Desta forma, pode-se perceber uma limitação da ferramenta holística eco-escala
9 e da presente análise. Sabe-se que a grande maioria dos DESs apresentam alta
10 biodegradabilidade, o que confere à estes maior verdura, e menor necessidade de
11 condicionamento dos analitos, pois como observado nos trabalhos avaliados, em
12 suma, as metodologias utilizando IL necessitam de um pré-preparo, como introdução
13 de agentes complexantes, de forma a aumentar a eficiência de extração a partir do
14 aumento da interação analito-agente complexante com o IL.

15 Ainda a respeito da comparação entre ILs e DESs, cabe aqui comentar que a
16 síntese destes não foram englobadas nas avaliações, pois esta avaliação possuiu
17 como foco a etapa de preparo de amostra. Para complementar este trabalho poderia
18 ser realizado uma análise simultânea da verdura química da síntese destes na qual
19 seria claramente observado um ganho em termos de verdura química para os DESs,
20 uma vez que a síntese destes é simples e relativamente rápida em comparação com
21 as de ILs, os quais demandam ensaios laboriosos, uso de solventes tóxicos,
22 derivatização e geração de resíduos, como pode-se observar no trabalho de LI et al.
23 (2007).

24 Vale ressaltar que todos os trabalhos avaliados baseavam-se em técnicas de
25 microextração, ou seja, apenas microlitros dos solventes eram utilizados o que
26 favoreceu a atribuição de uma boa pontuação a todos por estarem de acordo com os
27 princípios da GAC.

28 É válido mencionar que, em geral, na etapa de quantificação faz-se uso de
29 curvas de calibração com padrões aquoso e/ou simulação de matriz que são fontes
30 de perigos ao operador e ao meio ambiente. Ainda deve-se levar em consideração a
31 geração de grandes volumes de resíduos, principalmente no uso de calibração por
32 adição de analito, na qual é necessário uma curva para cada amostra. Sendo assim,
33 a não consideração de todo o procedimento analítico, como por exemplo as etapas

1 de validação, confere à eco-escala mais uma limitação em termos de análises exatas,
2 já que os resultados obtidos para esta serão incompletos.

3 Mesmo sabendo-se das limitações acima descritas, a aplicação de uma métrica
4 ou ferramenta holística que favoreça a transposição do qualitativo para o quantitativo
5 em termos de verduza química de procedimentos analíticos é de suma importância
6 para o desenvolvimento de metodologias mais ambientalmente amigáveis e
7 visualização dos possíveis impactos ambientais e à saúde humana, uma vez que
8 muitas vezes analistas trabalham sem a consciência dos riscos à ele conferidos.

9 **6 CONCLUSÃO**

10 A partir do presente trabalho pode-se perceber que a utilização de solventes
11 alternativos aos solventes orgânicos voláteis, tais como Líquidos Iônicos (IL) e
12 Solventes Eutéticos Profundos (DES), na etapa de preparo de amostras conferem ao
13 procedimento analítico um excelente caráter verde.

14 Embora a aplicação da ferramenta holística eco-escala possua limitações que
15 podem levar à uma interpretação errônea da verduza química de procedimentos
16 analíticos, esta apresentou-se como uma excelente forma de avaliar o caráter verde
17 reforçando a necessidade do desenvolvimento de novas metodologias e
18 procedimentos conexos com os princípios da Química Analítica Verde (GAC). No
19 mesmo sentido, deve-se pensar na expansão deste tipo de ferramenta para que,
20 sempre que possível, seja aplicada aos trabalhos científicos de forma a mensurar a
21 verduza, reavaliar procedimentos já estabelecidos na literatura, comparar ganhos
22 ambientais na aplicação de diferentes solventes e metodologias, e ainda possibilitar
23 um melhor planejamento de experimentos, uma vez que pode-se realizar a eco-escala
24 antes mesmo de realizar os experimentos e pontuar quais etapas ou reagentes não
25 vão ao encontro dos princípios da GAC, evitando consequências ambientais e à saúde
26 do operador precocemente.

27 **7 REFERÊNCIAS**

- 28 1. RANJBAR, L.; YAMINI, Y.; SALEH, A.; SEIDI, S.; FARAJI, M. Ionic liquid based
29 dispersive liquid-liquid microextraction combined with ICP-OES for the determination
30 of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental
31 water samples. **Microchimica Acta**, v. 177, n. 1–2, p. 119–127, 2012a.
- 32 2. KARIMI, M.; DADFARNIA, S.; SHABANI, A. M. H.; TAMADDON, F.; AZADI, D. Deep
33 eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its

- 1 application in ligandless extraction and preconcentration of lead and cadmium in edible
2 oils. **Talanta**, v. 144, p. 648–654, 2015b. Elsevier. Disponível em:
3 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.021>>. .
- 4 3. MATONG, J. M.; NYABA, L.; NOMNGONGO, P. N. Determination of As, Cr, Mo,
5 Sb, Se and V in agricultural soil samples by inductively coupled plasma optical
6 emission spectrometry after simple and rapid solvent extraction using choline chloride-
7 oxalic acid deep eutectic solvent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135,
8 n. October 2016, p. 152–157, 2017c. Elsevier. Disponível em:
9 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.033>>. .
- 10 4. AKHTAR, A.; KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I.; BAIG, J. A.; KHAN, M. Simultaneous
11 preconcentration of toxic elements in eye makeup products through single drop ionic
12 liquid based non-dispersive microextraction method using narrow glass column:
13 Multivariate application. **Microchemical Journal**, v. 157, n. March, p. 104963, 2020d.
14 Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104963>>. .
- 15 5. TIAN, M.; FANG, L.; YAN, X.; XIAO, W.; ROW, K. H. Determination of Heavy Metal
16 Ions and Organic Pollutants in Water Samples Using Ionic Liquids and Ionic Liquid-
17 Modified Sorbents. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2019, 2019e.
- 18 6. BERTON, P.; MARTINIS, E. M.; MARTINEZ, L. D.; WUILLOUD, R. G. Selective
19 determination of inorganic cobalt in nutritional supplements by ultrasound-assisted
20 temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid phase microextraction and
21 electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 713, p.
22 56–62, 2012f. Elsevier B.V. Disponível em:
23 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.024>>. .
- 24 7. BORGES, K. B.; PEREIRA, A. C.; MANO, V. Introdução ao preparo de amostras.
25 **Preparo de amostras para análises de compostos orgânicos**. 1/2015 ed., p.802,
26 2015g. LTC.
- 27 8. AHMAD, W.; AL-SIBAAI, A. A.; BASHAMMAKH, A. S.; ALWAEL, H.; EL-SHAHAWI,
28 M. S. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis.
29 **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 72, p. 181–192, 2015h. Disponível em:
30 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.022>>. .
- 31 9. FERREIRA, B. L.; BEIK, J. V.; ALVES, S. J. Z.; et al. Extração assistida por
32 ultrassom para determinação de lipídeos em alimentos: um experimento de
33 laboratório. , v. 140, n. 00, p. 1–6, 2020i. Disponível em:
34 <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170592>>. .
- 35 10. CUNHA, S. C.; FERNANDES, J. O. Extraction techniques with deep eutectic
36 solvents. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 225–239, 2018j. Elsevier
37 B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.05.001>>. .
- 38 11. PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical
39 industry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 123–150, 2008k.
- 40 12. NASIRPOUR, N.; MOHAMMADPOURFARD, M.; ZEINALI HERIS, S. Ionic liquids:
41 Promising compounds for sustainable chemical processes and applications. **Chemical**
42 **Engineering Research and Design**, v. 160, n. Lc, p. 264–300, 2020l. Institution of
43 Chemical Engineers. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006>>. .

- 1 13. YAVIR, K.; KONIECZNA, K.; MARCINKOWSKI, Ł.; KLOSKOWSKI, A. Ionic liquids
2 in the microextraction techniques: The influence of ILs structure and properties. **TrAC**
3 **- Trends in Analytical Chemistry**, v. 130, 2020m.
- 4 14. CLARK, K. D.; EMAUS, M. N.; VARONA, M.; BOWERS, A. N.; ANDERSON, J. L.
5 Ionic liquids: solvents and sorbents in sample preparation. **Journal of Separation**
6 **Science**, v. 41, n. 1, p. 209–235, 2018n.
- 7 15. PŁOTKA-WASYLKA, J.; DE LA GUARDIA, M.; ANDRUCH, V.; VILKOVÁ, M. Deep
8 eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences. **Microchemical Journal**,
9 v. 159, n. July, 2020o.
- 10 16. ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH,
11 V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical**
12 **Communications**, v. 9, n. 1, p. 70–71, 2002p.
- 13 17. GARCÍA, G.; APARICIO, S.; ULLAH, R.; ATILHAN, M. Deep eutectic solvents:
14 Physicochemical properties and gas separation applications. **Energy and Fuels**, v.
15 29, n. 4, p. 2616–2644, 2015q.
- 16 18. LIU, Y.; FRIESEN, J. B.; MCALPINE, J. B.; et al. Natural Deep Eutectic Solvents:
17 Properties, Applications, and Perspectives. **Journal of Natural Products**, v. 81, n. 3,
18 p. 679–690, 2018r.
- 19 19. LIU, Q.; ZHAO, X.; YU, D.; et al. Novel deep eutectic solvents with different
20 functional groups towards highly efficient dissolution of lignin. **Green Chemistry**, v. 21,
21 n. 19, p. 5291–5297, 2019s.
- 22 20. PAIVA, A.; CRAVEIRO, R.; AROSO, I.; et al. Natural deep eutectic solvents -
23 Solvents for the 21st century. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n.
24 5, p. 1063–1071, 2014t.
- 25 21. LONGO, L. S.; CRAVEIRO, M. V. Deep eutectic solvents as unconventional media
26 for multicomponent reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n.
27 10, p. 1999–2025, 2018u.
- 28 22. BAKHT, M. A.; ANSARI, M. J.; RIADI, Y.; et al. Physicochemical characterization
29 of benzalkonium chloride and urea based deep eutectic solvent (DES): A novel catalyst
30 for the efficient synthesis of isoxazolines under ultrasonic irradiation. **Journal of**
31 **Molecular Liquids**, v. 224, p. 1249–1255, 2016v. Elsevier B.V. Disponível em:
32 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.105>>. .
- 33 23. LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; FERREIRA BATISTA, A.
34 C.; DA CRUZ SILVEIRA, C. “Green chemistry” - Os 12 princípios da química verde e
35 sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123–
36 129, 2003w.
- 37 24. FARIAS, L. A.; FEDERAL, U.; PAULO, D. S.; et al. Vinte anos de química verde:
38 Conquistas e desafios. , v. 34, n. 6, p. 1089–1093, 2011x.
- 39 25. ANASTAS, PAUL T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry: Theory and practice**.
40 Oxford: Oxford University Press, 1998y.
- 41 26. GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green

- 1 analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices.
2 **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 50, p. 78–84, 2013z.
- 3 27. ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. The role of green extraction
4 techniques in Green Analytical Chemistry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**,
5 v. 71, p. 2–8, 2015aa. Elsevier B.V. Disponível em:
6 <<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.12.011>>. .
- 7 28. GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M.; KONIECZKA, P.; NAMIEŚNIK, J.
8 Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. **TrAC -**
9 **Trends in Analytical Chemistry**, v. 37, p. 61–72, 2012ab.
- 10 29. VIDAL, R.; ALVES, P. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos.
11 , 2012ac. Disponível em: <<http://www.ecibra.com.br/fispq/SODIO>
12 [BICARBONATO.pdf](http://www.ecibra.com.br/fispq/SODIO)>. .
- 13 30. FASIHI, M.; RAJABI, M.; BARFI, B.; SAJJADI, S. M. Deep eutectic-based vortex-
14 assisted/ultrasound-assisted liquid-phase microextractions of chromium species.
15 **Journal of the Iranian Chemical Society**, , n. 0123456789, 2020ad. Springer Berlin
16 Heidelberg. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13738-020-01890-6>>. .
- 17 31. THONGSAW, A.; UDNAN, Y.; ROSS, G. M.; CHAIYASITH, W. C. Speciation of
18 mercury in water and biological samples by eco-friendly ultrasound-assisted deep
19 eutectic solvent based on liquid phase microextraction with electrothermal atomic
20 absorption spectrometry. **Talanta**, v. 197, n. January, p. 310–318, 2019ae. Elsevier
21 B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.018>>. .
- 22 32. SOROURADDIN, S. M.; FARAJZADEH, M. A.; DASTOORI, H. Development of a
23 dispersive liquid-liquid microextraction method based on a ternary deep eutectic
24 solvent as chelating agent and extraction solvent for preconcentration of heavy metals
25 from milk samples. **Talanta**, v. 208, n. September 2019, p. 120485, 2019af. Elsevier
26 B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120485>>. .
- 27 33. NIZAMANI, S.; KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I. Ultrasonic-energy enhance the ionic
28 liquid-based dual microextraction to preconcentrate the lead in ground and stored rain
29 water samples as compared to conventional shaking method. **Ultrasonics**
30 **Sonochemistry**, v. 40, n. May 2017, p. 265–270, 2018ag. Elsevier. Disponível em:
31 <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.024>>. .
- 32 34. LI, S.; CAI, S.; HU, W.; CHEN, H.; LIU, H. Ionic liquid-based ultrasound-assisted
33 dispersive liquid-liquid microextraction combined with electrothermal atomic
34 absorption spectrometry for a sensitive determination of cadmium in water samples.
35 **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 7, p. 666–671,
36 2009ah. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2009.05.023>>. .
- 37 35. LI, Z.; WEI, Q.; YUAN, R.; et al. A new room temperature ionic liquid 1-butyl-3-
38 trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate as a solvent for extraction and
39 preconcentration of mercury with determination by cold vapor atomic absorption
40 spectrometry. **Talanta**, v. 71, n. 1, p. 68–72, 2007ai.