

### 3 Estado-da-arte da Química Analítica Verde

A busca por metodologias em Química Analítica Verde engloba várias estratégias para minimizar ou eliminar o uso de substâncias tóxicas e a geração de resíduos. O foco principal tem sido o desenvolvimento de novas alternativas para minimizar a quantidade de produtos secundários formados durante as análises e a substituição de solventes tóxicos (Armenta et al., 2008; Guardia e Garrigues, 2011).

A Figura 3.1 ilustra os vários passos que compõem uma análise química, para os quais podem ser aplicadas diversas abordagens.



Figura 3.1 – Esquema geral de um sistema analítico

Fonte: Koel e Kaljurand, 2010.

A análise começa com o tratamento da amostra e sua preparação para a etapa de separação dos componentes. Como se pode inferir, todas as etapas de um método podem ser revistas de forma a eliminar ou reduzir o seu impacto no meio ambiente (Correa e Zuin, 2009).

Segundo Namiesnik (1999, 2001), dados da literatura sobre as tendências em Química Analítica na época da publicação de seus trabalhos já indicavam que o progresso havia sido particularmente rápido no desenvolvimento de métodos e técnicas visando garantir o cumprimento dos princípios da Química Verde. Sobre o assunto, Koel e Kaljurand (2010) afirmam que o desenvolvimento de métodos instrumentais contribui para a redução do uso de energia, principalmente quando os métodos são totalmente automatizados e usam pequenas quantidades da

amostra. Além da miniaturização, automação, eliminação ou redução do uso de materiais perigosos, a hifenação (i.e., integração de técnicas de extração, concentração, separação e detecção) de técnicas analíticas tem se configurado como uma forte tendência.

Neste capítulo, apresentam-se as principais estratégias da Química Analítica Verde reportadas na literatura especializada, a saber: (i) minituarização para tratamento de amostras líquidas e sólidas; (ii) uso de microssistemas analíticos; automação e emprego de técnicas de fluxo; e (iii) tratamento *on-line* de resíduos.

### 3.1. Miniaturização como uma estratégia para Química Analítica Verde

Atualmente, a miniaturização é uma forte tendência em muitos campos analíticos, sendo também a primeira exigência na tentativa de desenvolver procedimentos analíticos integrados, que podem ser considerados como primeiro passo para desenvolver sistemas analíticos totalmente hifenados, semiautomáticos e autônomos. Muitas vantagens e benefícios têm sido considerados como frutos dos esforços empregados para miniaturizar procedimentos analíticos nas últimas duas décadas.

A miniaturização influencia fortemente outra clara tendência da Química Analítica moderna, que é o desenvolvimento de metodologias analíticas verdes e procedimentos que contribuam para reduzir o uso de solventes e reagentes tóxicos, a quantidade de resíduos gerados, bem como a redução do uso de energia, através da redução do tempo gasto nas análises. A Figura 3.2 mostra uma descrição gráfica de vários níveis possíveis de integração dos processos analíticos.

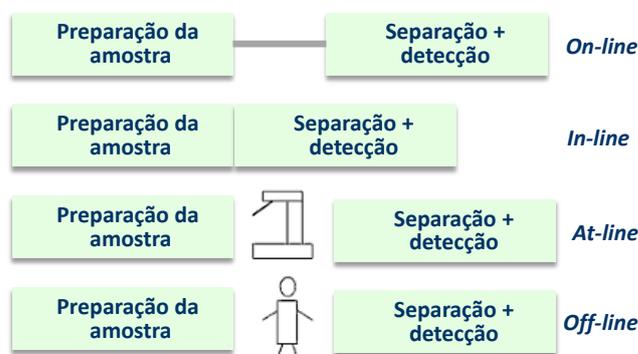


Figura 3.2 – Diferentes níveis de integração entre sistemas analíticos

Fonte: Guardia e Garrigues, 2011.

Um sistema analítico é chamado ‘*on-line*’ (integrado ou hifenado) quando o extrato ou efluente da preparação da amostra é transferido sem interveção do analista para o sistema de separação. O sistema é definido como ‘*in-line*’, quando a parte final do tratamento da amostra é efetuada no instrumento utilizado. Se o extrato ou efluente é transferido para o instrumento utilizado na determinação final com o uso de sistema mecânico ou robótico, diz-se que o sistema é ‘*at-line*’ e, finalmente, se o extrato é transferido para o instrumento analítico pelo analista, o processo não é integrado ou hifenado e o sistema é definido como ‘*off-line*’. (Guardia e Garrigues, 2011).

### **3.2. Miniaturização para tratamento de amostras líquidas**

A miniaturização de um procedimento analítico, segundo Guardia e Garrigues (2011), pode ser alcançada mediante a melhoria de sistemas convencionais ou pelo desenvolvimento completo de novas técnicas. As subseções seguintes mostrarão que ambas alternativas podem ser aplicadas à extração líquido-líquido (sigla em inglês, *LLE*).

#### **3.2.1. Técnicas miniaturizadas de extração por solvente**

Apresentam-se neste item técnicas de extração que podem ser miniaturizadas: (i) extração líquido-líquido (*LLE*); e (ii) microextração por solventes.

##### **3.2.1.1. Extração líquido-líquido (*LLE*)**

A extração líquido-líquido (*LLE*) consiste na extração seqüencial de uma amostra aquosa com um solvente orgânico imiscível, na qual os componentes-alvo apresentam solubilidade bem maior que a da água. *LLE* não utiliza equipamentos e permite a realização de extrações simultâneas, por isso, é considerada uma das técnicas mais simples para a extração de amostras líquidas. Além de consumir um alto volume de solvente e demandar constante manipulação da amostra pelo analista, o processo *LLE* é propenso a formar emulsões, que aumentam o tempo da análise e perda do analito, em muitos casos.

O objetivo de *LLE* miniaturizada é reduzir a quantidade de solvente orgânico aquoso, tanto quanto possível para enriquecer o analito e eliminar a necessidade de concentração subsequente da camada orgânica separada. A derivatização - transformação de um composto químico em um produto de estrutura química similar, chamado de derivado - dos compostos alvo na fase aquosa ou na camada orgânica tem sido utilizada com resultados satisfatórios. Quando os volumes da fase aquosa e do extrator forem muito pequenos, a extração líquido-líquido pode ser realizada por cromatografia em frasco e a técnica analítica é chamada de ‘*in-vial*’ *LLE*. O aspecto mais interessante desta técnica é a redução do tempo de análise e a alta e significativa redução no consumo de solventes, contribuindo dessa forma para a promoção do perfil verde do método (Guardia e Garrigues, 2011).

### 3.2.1.2.

#### Microextração por solventes

Várias técnicas baseadas em *micro-LLE* foram desenvolvidas nos últimos 15 anos e são conhecidas como “técnicas de microextração por solventes” (sigla em inglês, *SME*). Essas técnicas, além de utilizarem quantidades mínimas de solventes orgânicos apresentam menos etapas na preparação da amostra. Essas técnicas são classificadas de acordo com vários critérios, como o número de fases que compõem o processo e a extração. Dentre as metodologias de microextração por solventes desenvolvidas nos últimos anos, podem ser destacadas a microextração em gota espessa (sigla em inglês, *SDME*), microextração dispersiva líquido-líquido (sigla em inglês, *DLLME*) e a microextração em fase líquida com fibras ocas (sigla em inglês, *LPME*).

A técnica *DLLME* consiste na rápida injeção para uma amostra aquosa (até 10 mL) de uma quantidade relativamente pequena de um solvente de extração imiscível em água (10 – 50 µL) dissolvida em 0,5 – 02 mL de um solvente solúvel em água. Então, uma solução turva é formada. O analito na amostra é extraído para o interior de gotículas do solvente de extração. Após a extração, a separação das fases é realizada por centrifugação, e o analito é determinado na fase sedimentada. A viabilidade da técnica, que emprega um volume consideravelmente pequeno de solvente, tem sido demonstrada pelas precisas

determinações de compostos polares e não-polares. A microextração dispersiva líquido-líquido tem como fase extratora uma microgota (1-8  $\mu\text{L}$ ) de um solvente orgânico imiscível em água em uma solução aquosa doadora (1-10  $\mu\text{L}$ ). Dentre os principais fatores que impulsionam a *SDME* a desenvolver-se rapidamente e ser aplicada em diversos campos de pesquisa, estão a facilidade de execução da técnica, que pode ser operada manualmente ou com o uso de equipamentos simples e o uso de quantidades extremamente baixas de solventes (Guardia e Garrigues, 2011).

A microextração em fase líquida com fibras ocas (sigla em inglês, *LPME*) é uma técnica que combina o conceito de extração com membranas com o uso e reduzido de solventes orgânicos. Não há necessidade de aparato específico para implantação da *LPME*, que pode ser considerada uma evolução dos métodos de microextração com solventes. Nesta técnica, os poros de uma membrana capilar porosa hidrofóbica são impregnados com solvente orgânico, com finalidade extratora e o lúmen tubular é preenchido com microlitros de uma fase receptora. É possível aplicar agitação durante todo o processo de extração, pois a fase receptora não entra em contato direto com a matriz aquosa (fase doadora).

A Figura 3.4 mostra que a *LPME* pode ser usada de dois modos, ou seja, em sistemas de duas ou de três fases.

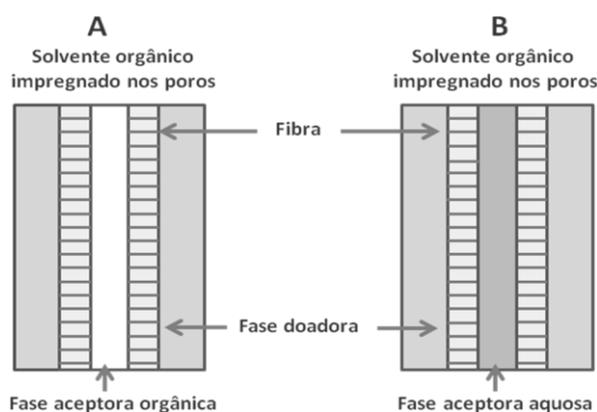


Figura 3.3 – Modos de extração utilizados na microextração em fase líquida (*LPME*): duas fases (A) e três fases (B)

Fonte: Oliveira et al., 2008.

Tanto no sistema de duas fases, quanto no sistema de três fases, o analito é extraído da matriz aquosa através de um solvente orgânico imiscível em água e imobilizado nos poros da membrana. Em seguida, o analito passa para a fase

acceptora presente no lúmen. No sistema de duas fases, a fase acceptora é constituída do mesmo solvente orgânico empregado no início. Diferentemente, no sistema de três fases, a fase acceptora é uma solução aquosa.

Dentre as limitações apresentadas pela *LPME*, ressalta-se a dificuldade de extração de analitos altamente polares e hidrofóbicos, que ocasiona a necessidade de adição de pares iônicos na amostra. Outra limitação da técnica é quanto à seletividade, devido ao fato de só poder ser realizada com a utilização de solventes com alto ponto de ebulição. Embora já tenham sido feitas algumas tentativas de utilizar a *LPME* em cromatografia líquida de alto desempenho (sigla em inglês, *HPLC*) e cromatografia por exclusão (sigla em inglês, *CE*), essa técnica ainda é feita de forma manual, resultando em uma possível perda da precisão do método. Apesar das limitações, vários estudos publicados ressaltam importantes aplicações da *LPME* efetuadas em extrações de analitos em amostras biológicas, como plasma, urina, sangue total, leite materno, saliva, dentre outros (Guardia e Garrigues, 2011).

### **3.2.2. Técnicas miniaturizadas de extração por sorção**

Muitas técnicas de pré-tratamento de amostras, clínicas ou ambientais, são baseadas na captura dos compostos alvo em um sorvente adequado. Após a fase de pré-concentração, a dessorção do analito pode ser realizada por eluição com um pequeno volume de um solvente apropriado ou por dessorção térmica, que é mais vantajosa por não utilizar solvente, porém tem seu uso limitado apenas para compostos voláteis e semivoláteis (Guardia e Garrigues, 2011).

#### **3.2.2.1. Extração em fase sólida (*SPE*)**

A extração em fase sólida (sigla em inglês, *SPE*), técnica baseada em sorção, é importante no contexto da Química Analítica Verde por evitar o uso de grandes quantidades de solvente orgânico, seja na fase de concentração ou na de extração. É muito vantajosa porque não forma emulsões, sendo a extração altamente eficiente e de fácil automação (Armenta et al., 2008). Atualmente é a técnica mais utilizada para a limpeza de analitos de fluidos biológicos e amostras

ambientais aquosas. As pesquisas em desenvolvimento de sorventes continuam em andamento e vêm contribuindo para a simplificação dos procedimentos de preparação de amostras e para aumentar o perfil verde dos processos analíticos. Novos procedimentos *on-line* baseados em *SPE* também vêm sendo desenvolvidos, como a extração em fase sólida/cromatografia líquida (sigla em inglês, *SPE-LC*) e extração em fase sólida/cromatografia gasosa (em inglês, *SPE-GC*). O fator principal que possibilitou esses sistemas hifenados foi a miniaturização do processo *SPE*, que utiliza volumes muito menores de solventes e apresenta tempo de análise bastante reduzido em relação às abordagens convencionais (Guardia e Garrigues, 2011).

### 3.2.2.2. Microextração em fase sólida (*SPME*)

O desenvolvimento da técnica de microextração em fase sólida (sigla em inglês, *SPME*) foi de grande importância para a pré-concentração de amostras verdes, pois é um método rápido, livre de solventes. Os analitos são adsorvidos em uma fibra de sílica fundida revestida com uma camada de sorvente apropriado (Guardia e Garrigues, 2011). O fundamento da técnica baseia-se na partição dos analitos entre o filme de revestimento da fibra matriz, que é introduzida diretamente na amostra aquosa e o analito é concentrado na superfície sorvente por partição. A técnica é considerada simples, de baixo custo e de fácil automação (Barrionuevo e Lanças, 2000). A Figura 3.4 mostra o aparato para a realização de *SPME*.

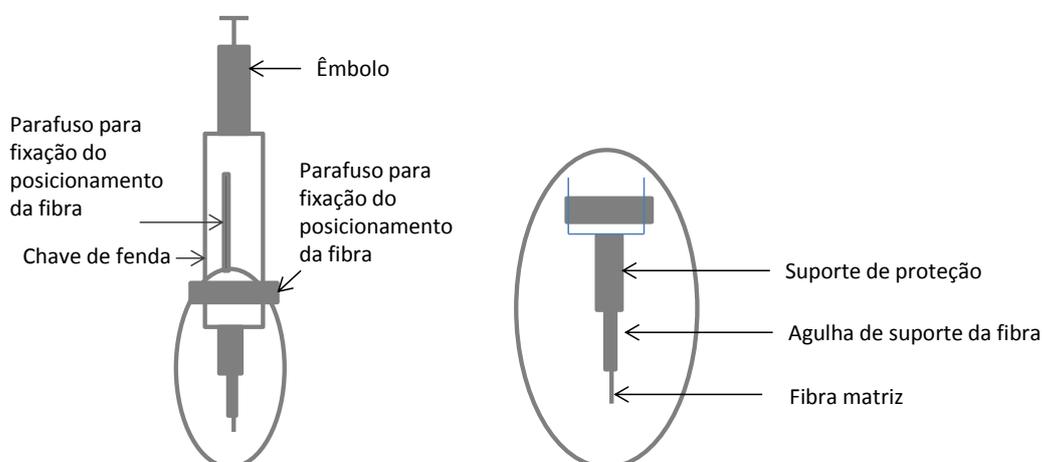


Figura 3.4 – Equipamento para realização de *SPME*

Fonte: Guardia e Garrigues, 2011.

### 3.2.2.3.

#### **Extração por sorção em barra magnética (SBSE)**

A extração por sorção em barra magnética (em inglês, *SBSE*) é uma técnica baseada na interação dos analitos com um revestimento de polidimetilsiloxano (em inglês, *PDMS*) depositado em uma barra de agitação magnética (Armenta et al., 2008). Durante o procedimento, a barra magnética de agitação é inserida na amostra (fase aquosa) e a extração dos compostos de interesse ocorre durante a agitação. Passado certo tempo, a barra de agitação é retirada da solução e introduzida em um sistema acoplado a um cromatógrafo a gás, onde ocorrerá a dessorção térmica dos analitos (Baltussen et al., 2002). A barra pode ser dessorvida com um pequeno volume de solvente, porém, se os compostos forem voláteis ou semi-voláteis, não há necessidade de utilização de solventes (Armenta et al., 2008).

### 3.3.

#### **Miniaturização de técnicas analíticas para o tratamento de amostras sólidas**

Existe uma variedade de técnicas que não podem ser diretamente aplicadas às matrizes semi-sólidas ambientais e biológicas, ou seja, amostras que contenham grandes quantidades de lipídeos, proteínas ou matéria orgânica. Para realizar análises nesse tipo de amostra, geralmente é preciso realizar a extração inicial dos componentes-alvo da matriz complexa na qual estão inseridos. O caráter não-seletivo da maioria dos exaustivos procedimentos de extração utilizados nessa etapa exige a subsequente purificação ou fracionamento dos analitos diretamente do material co-extraído para assegurar a exatidão da determinação instrumental dos componentes alvos.

Nesta seção será dada especial atenção às técnicas que contribuem para um dos principais objetivos do tratamento verde de amostras, que é a redução efetiva do consumo de reagentes, utilização de técnicas e estratégias analíticas que permitam uma maior seletividade, contribuindo assim para a simplificação ou mesmo eliminação do tratamento de descontaminação do extrato gerado antes da análise.

### 3.3.1. Matriz de dispersão em fase sólida (MSPD)

Esse processo resulta na distribuição homogênea dos componentes da matriz na superfície sorvente e, na prática, pode ser considerado uma extração sólido-sólido. Além de ser uma preparação de amostras muito simples, barata e relativamente rápida, tem demonstrado ser uma valiosa alternativa para as exaustivas técnicas clássicas de extração.

A miniaturização da *MSPD* pode ser alcançada simplesmente pela redução da quantidade de amostra submetida à análise, com conseqüente redução da quantidade de sorvente utilizado para dispersão. A miniaturização torna possível a redução de dezenas de gramas de sorvente e centenas de mililitros de solventes requeridos pelos métodos convencionais.

Na forma miniaturizada da *MSPD*, a quantidade de sorvente utilizada fica em torno de 1g ou menos e a de solvente fica em torno de 5 – 20 ml. A redução do tempo da análise também é observada, pois o processo de separação ocorre em menos de 1 h e com o mínimo de manipulação da amostra pelo analista.

A Figura 3.3 mostra a comparação dos cromatogramas de *GC – MS* do total de íons obtidos com diferentes combinações de sorvente-eluyente durante a análise de pesticidas em insetos.

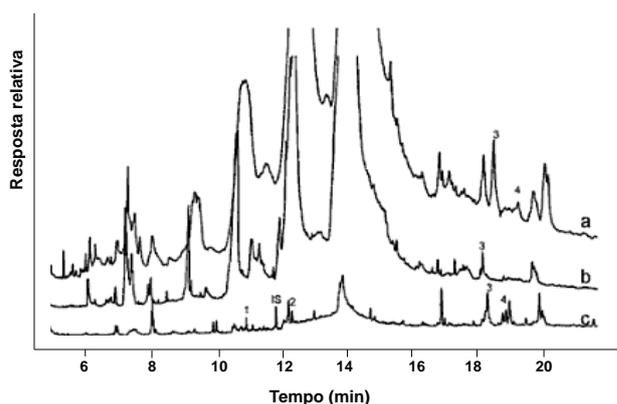


Figura 3.5 – Comparação de cromatogramas de *GC–MS* de íons obtidos de diferentes combinações de solvente-eluyente em análise de pesticida em insetos

Legenda: (a) Acetato de etila de C8 ligado à mistura sílica/amostra; (b) Acetato de etila de C8 ligado à mistura sílica/amostra com lavagem antes da extração; (c) n-hexano de mistura sílica/amostra. Picos: (1) *diazinon*; (2) *malation*; (3) *permetrina*; (4) *ciflutrina*; e (IS) *metilparation*.

Fonte: Guardia e Garrigues, 2011.

A *MSPD* não necessita de equipamentos especiais e é viável para aplicação nesse campo (Guardia e Garrigues, 2011). Por razões como essa e por outras anteriormente mencionadas, como a redução do consumo de reagentes químicos, menor exposição do analista através da manipulação da amostra, redução do tempo de análise, com conseqüente aumento da produção do laboratório, *MSPD* miniaturizada demonstra ser uma viável alternativa verde para as metodologias analíticas clássicas no mesmo campo de sua atuação.

### **3.3.2. Melhoramento de técnicas de extração com fluidos/solventes**

O desempenho da preparação de matrizes semisólidas pode ser melhorado pelo aquecimento ou agitação da amostra usando como extrator um fluido ou solvente com maior índice de difusão. Esse entendimento é a base para a Extração com Fluido Super Crítico (em inglês, *SFE*) e Extração com Água Superaquecida (*SWE*) (Guardia e Garrigues, 2011). A *SFE* tornou-se um método de rotina para o tratamento de analitos termicamente sensíveis.

Boa parte das análises *SFE* são realizadas com dióxido de carbono (*SFE*-CO<sub>2</sub>), que além de serem não inflamáveis e não tóxicas, seu ponto crítico (31,1°C, 74,8 atm). De qualquer forma, a *SFE* tem seu desempenho afetado pela escolha do solvente, temperatura e pressão de extração, bem como pelo uso de alguns modificadores (co-solventes). O principal desafio enfrentado pela *SFE*-CO<sub>2</sub> é a muito baixa solubilidade dos materiais polares e o seu uso tem sido ampliado pelo uso de um modificador, principalmente metanol, ou adição de quelatos. Uma alternativa polar à *SFE*-CO<sub>2</sub> é a Extração com Água Superaquecida (*SWE*), que tem como vantagem a polaridade ajustável devido a enorme redução da constante dielétrica da água pressurizada (100 - 373°C), além de reduzir as ligações de hidrogênio. O método, no entanto é limitado pelas altas temperaturas para algumas análises como, organopesticidas e herbicidas triazinas. A alta temperatura da água é inflamável e não tóxica, mas semelhante ao método *SFE*, muitos procedimentos de *SWE* usam co-solventes modificadores para melhorar a extração (Keith et al., 2007).

### 3.3.2.2.

#### **Extração com líquido pressurizado (*PLE*)**

A extração com líquido pressurizado (em inglês, *PLE*), que trabalha com solventes na região subcrítica, procura facilitar a extração dos analitos da amostra aplicando uma pressão constante. Atualmente, devido a sua grande aceitação, a *PLE* é largamente utilizada em vários procedimentos de extração e em muitos campos de estudo, incluindo procedimentos nos quais a água é usada como extrator. No procedimento *PLE*, a amostra fica dispersa em um solvente inerte, como, por exemplo, sulfato de sódio, e é introduzida em uma célula de aço inoxidável e posteriormente inserida em um sistema de fluxo fechado. Extrai-se com o solvente selecionado na temperatura acima de seu ponto de ebulição atmosférico. Devido à necessidade do solvente ser mantido líquido durante a extração, são requeridas pressões relativamente altas.

O bom desempenho da *PLE*, rapidez e moderado consumo de solventes são reconhecidos como seus principais méritos e justificam sua vasta aplicação. Porém, apesar de suas muitas características atrativas, o número de estudos com *PLE* miniaturizados, até agora, são bastante limitados, provavelmente devido a problemas com sistemas comerciais (Guardia e Garrigues, 2011).

### 3.3.2.3

#### **Extração assistida por micro-ondas (*MAE*)**

A extração assistida por micro-ondas (em inglês, *MAE*) tem se mostrado altamente aplicável nas extrações a partir de matrizes de amostras difíceis e previamente tratadas pelo método de extração Soxhlet.

Com esse tipo de extração, o tempo de análise e quantidade de solventes são elevados. A *MAE* quando é feita em recipientes abertos é denominada de *MAE* focalizada e quando é realizada em recipientes fechados de *MAE* pressurizada. Alguns estudos que abordam a aplicação das técnicas de micro-ondas em amostras ambientais ilustram a ampla gama de matrizes utilizadas, incluindo a extração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de solo, metilmercúrio de sedimentos, bem como traços de metais e resíduos de pesticidas em plantas.

O tratamento por micro-ondas sugere uma técnica de separação de amostra livre de solventes, por meio de aquecimento e destilação seca para óleos essenciais, em substituição a hidrodestilação, por exemplo. A Figura 3.4 mostra um equipamento de extração por microondas livre de solventes (Keith et al., 2007).

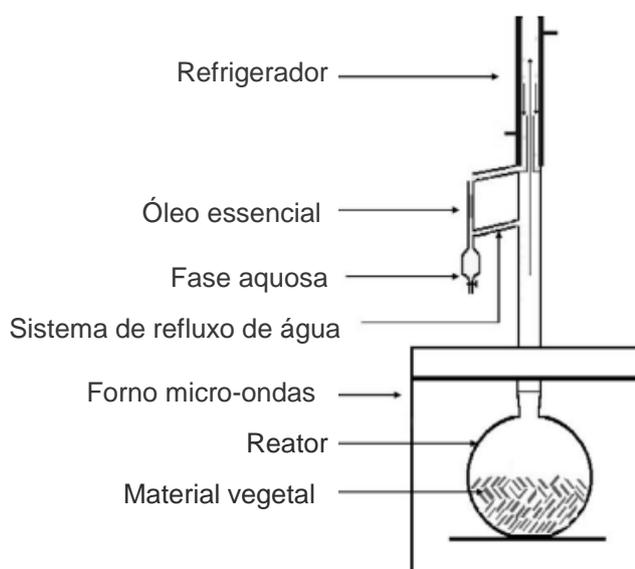


Figura 3.6 – Equipamento de extração por micro-ondas, livre de solventes

Fonte: Lucchesi et al. (2004).

#### 3.3.2.4. Extração assistida por ultrassom

A extração por ultrassom utiliza ondas acústicas de alta frequência para criar bolhas microscópicas em líquidos. Ao entrarem em colapso, essas bolhas produzem pequenas ondas de choque e geram algumas cavidades bem adaptadas para promover a dissolução dos sólidos. A extração ultrassônica, além de ser utilizada em análises inorgânicas, tem sido aplicada para uma variedade de extrações orgânicas, dentre as quais podem ser citadas a extração de ftalatos de cosméticos em etanol/água por *HPLC*, a extração de nicotina de amostras farmacêuticas em heptano por cromatografia gasosa. Nesses exemplos, as quantidades de solventes requeridas podem ser extremamente reduzidas, quando comparadas com métodos convencionais (Keith et al., 2007).

### **3.4. Microssistemas analíticos**

O conceito de microssistemas para análises totais ( $\mu$ TAS) foi proposto nos anos 1990 por Manz e colaboradores (Manz et al., 1990). O desenvolvimento dos  $\mu$ TAS possibilitou a integração das várias etapas de uma análise em um único dispositivo ou chip. Por esse motivo os  $\mu$ TAS são também chamados de “*lab-on-a-chip*” ou simplesmente LOC. Os  $\mu$ TAS ou LOC transformam as informações químicas da amostra em sinais elétricos ou óticos, facilita a automação e beneficia o ambiente (Coltro et al., 2007).

O uso dos  $\mu$ TAS é uma importante ferramenta para minimizar a geração de resíduos pelas análises químicas. Seu uso é essencial quando a quantidade de amostra a ser analisada é muito pequena, além de ser muito atrativo para a Química Analítica Verde, pois a quantidade de resíduos gerados é altamente reduzida quando comparada com ensaios convencionais de cromatografia líquida, por exemplo, que pode gerar 1 L/dia de resíduos contra apenas 10 $\mu$ L gerados por um  $\mu$ TAS (Koel e Kalijurand, 2010).

### **3.5. Automação e técnicas de fluxo**

A automação reduz o tamanho da amostra e o consumo de reagentes e solventes, tornando significativamente verdes os métodos já existentes. Há uma sofisticação variada na automação, que pode variar desde simples autoamostragem com etapas integradas, ou seja, hifenadas, até as mais complexas, como FIA (análise por injeção em fluxo), SIA (análise por injeção sequencial), sistemas de multicomutação e outros.

#### **3.5.1. Análise por injeção em fluxo (FIA) e análise por injeção sequencial (SIA)**

A FIA é baseada na injeção de uma amostra líquida em um fluxo contínuo (não segmentado) de uma solução de transporte (carreadora). Ao dispersar, a amostra reage com os reagentes. A amostra injetada passa por uma célula em fluxo, que contém um detector (geralmente um dispositivo eletroquímico ou espectrofotométrico) que medirá os parâmetros desejados. Os índices de fluxo

típicos são de 1-2  $\mu\text{L}/\text{min}$ , com amostras de 10 – 100  $\mu\text{L}$ . A *FIA* foi descrita pela primeira vez a mais de 30 anos, porém recentes referências na literatura científica ampliam o seu uso com adição de reagentes de fase sólida na análise de nitratos em superfícies aquosas pela adição de uma resina de troca iônica para separação in-line de espécies interferentes, análise de *chlorpyrifos* (pesticida) usando a técnica de quimioluminescência e análise de cloretos, usando um leito fixo de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , por exemplo.

A utilização da *FIA* nesse processo, reduziu em 400% a geração de resíduos mercuriais comparado com métodos convencionais de espectroscopia utilizados para a mesma finalidade. A mais recente adaptação da *FIA* é a *SIA*, onde quantidades da amostra e do reagente são sequencialmente injetados. Adaptações como rotas reversíveis do fluxo e aceleração do fluxo, são utilizadas para melhorar a mistura amostra/reagente antes de ser colocada no detector. Esse tipo de adaptação reduz a quantidade de reagentes utilizados em cerca de um décimo do que é utilizado pela *FIA*. A literatura recente inclui o uso desta tecnologia para a quantificação de fosfatos em amostras de urina e associa a *SIA* com a extração ultrassônica *on-line* de mercúrio em amostras de água e urina.

A Figura 3.3 mostra esquematicamente um sistema de injeção de fluxo (Keith et al., 2007).

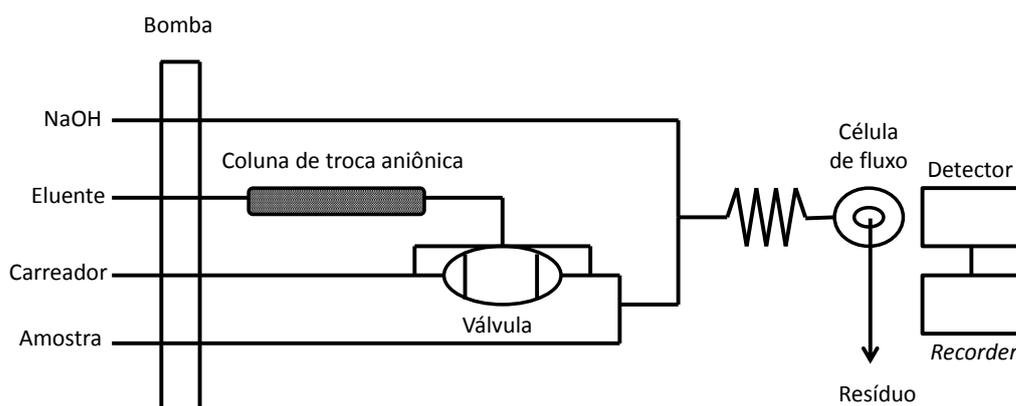


Figura 3.7 – Representação esquemática de um sistema de injeção de fluxo

Fonte: Song et al., 2002.

### 3.5.2. Análise em fluxo por multicomutação

O processo de multicomutação é uma adaptação da injeção em fluxo que utiliza múltiplas válvulas solenóides como dispositivos de comutação independentes e controlam os fluxos da amostra, solventes e reagentes criando assim um caminho de fluxo mais flexível porque permite comutar (redirecionar) os fluxos e realizar diversos procedimentos analíticos totalmente automatizados e utilizando uma quantidade de reagentes significativamente reduzidas em relação a FIA. O processo de multicomutação tem, portanto, como principal característica o gerenciamento independente das soluções por meio da minimização do consumo de reagentes e da geração de efluentes.

### 3.6. Tratamento *on-line* de resíduos

No contexto da Química Analítica Verde deve ser dada especial atenção à avaliação dos impactos ambientais dos novos métodos. Nos anos 90, diferentes métodos de fluxo propostos envolveram esforços adicionais para detoxificar os resíduos gerados por meio de:

- degradação térmica;
- detoxificação oxidativa;
- fotodegradação;
- biodegradação.

A descontaminação baseada no método de fotodegradação *in-line*, catalisada por  $\text{TiO}_2$  tem mostrado sua eficiência na redução da toxicidade de resíduos em análises para determinação de carbamatos, como o formetanato (inseticida). Nesse tipo de análise, após a etapa de medição, os resíduos gerados são detoxificados pela irradiação UV *on-line*. Apesar de ser impossível descontaminar resíduos de metais, devido ao fato dos íons metálicos serem poluentes não degradáveis, é possível realizar passivação de resíduos contendo metais pesados, reduzindo-se assim o volume de resíduos.

Um exemplo prático do uso dessa técnica pode ser observado na descontaminação de Hg (mercúrio) em amostras de leite, por meio da espectrometria de absorção atômica (AFS). O resíduo analítico é dissolvido por

adição de NaOH e a solução resultante é misturada com uma solução de Fe (III), precipitando  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e co-precipitando Hg. Ocorre, assim, a desativação de traços de Hg e outros metais pesados presentes nas amostras e nos padrões, reduzindo-se os resíduos tóxicos de vários litros para menos de 1 g de uma mistura de hidróxido com um elevado teor de Fe (Armenta et al., 2008).

O tratamento de resíduos *on-line*, como ilustra a Figura 3.4, é realizado pela adição de uma etapa de descontaminação depois da realização da etapa de medição analítica para posterior obtenção de resíduo limpo.

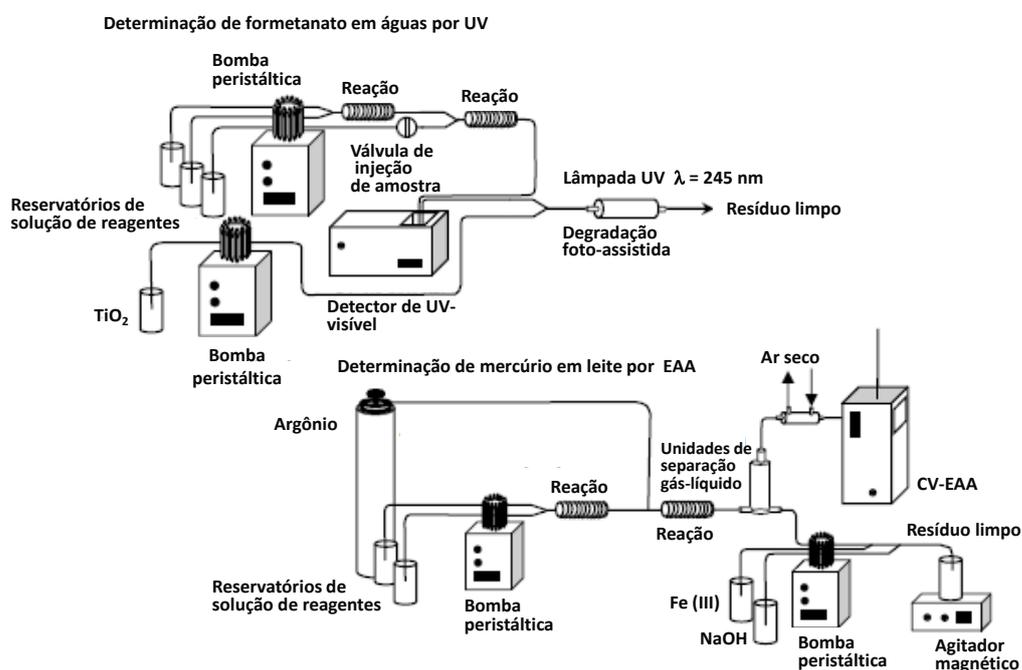


Figura 3.8 – Descontaminação *on-line* de resíduos

Fonte: Armenta et al., 2008.

### 3.7. Considerações finais sobre o capítulo

Neste capítulo, o estado-da-arte da Química Analítica Verde foi apresentado com base em publicações de Namiesnik (1999; 2001), Armenta et al. (2008) e Guardia e Garrigues (2011), bem como em outros trabalhos nacionais de relevância nesse campo, nos quais abordam-se pontos fortes e pontos de atenção das metodologias e estratégias adotadas atualmente (Coltro et al., 2007; Oliveira, 2008; e Correa e Zuin, 2009).

As principais estratégias da Química Analítica Verde foram apresentadas de forma detalhada e com especial ênfase às técnicas de preparação de amostras passíveis de miniaturização, que reduzem, substituem ou eliminam o uso de reagentes e solventes químicos. O detalhamento dessas técnicas, além de ter sido de suma importância para identificar quais as estratégias da ‘Química Analítica Verde’ devem ser adotadas em cada situação analítica, foi fundamental para a formulação de recomendações que serão endereçadas ao Departamento de Química da PUC – Rio e à Coordenação da Agenda Ambiental.