



ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

**Química Analítica Verde: Uma análise crítica sobre métodos analíticos
desenvolvidos no Brasil nos últimos 10 anos visando a determinação
elementar**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Eugênia Moraes Bier

Rio Grande-RS, 2024.

Química Analítica Verde: Uma análise crítica sobre métodos analíticos desenvolvidos no Brasil nos últimos 10 anos visando a determinação elementar

Por Eugênia Moraes Bier

Trabalho apresentado ao curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Bacharel em Química**.

Orientador(a): Prof. Dr. Bruno Meira Soares.

Rio Grande-RS, 2024

DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE E AUTENTICIDADE

Eu, **Eugênia Moraes Bier**, declaro que este trabalho é de minha autoria, tendo sido elaborado com base nos recursos aos quais faço referência ao longo do texto e experiências no decorrer do referido trabalho.

Assinatura do Orientando

Rio Grande, 05 de janeiro de 2025.

"Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade."

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por me conceder saúde e força para concluir esta etapa da minha vida.

À minha mãe, Cinara, que sempre foi meu alicerce, meu exemplo de perseverança e amor incondicional. Sem o seu apoio e incentivo constante, essa conquista não seria possível. Obrigado por acreditar em mim em todos os momentos.

Ao meu pai, Ulysses, por todo o suporte e por me ensinar o valor do esforço e da dedicação. Sua orientação e conselhos foram essenciais para que eu pudesse seguir em frente e superar os desafios.

Aos meus colegas de curso, que compartilharam dessa jornada acadêmica comigo. Agradeço pela amizade, pelas trocas de conhecimento e pela colaboração mútua. Juntos, enfrentamos desafios e celebramos conquistas, e essa trajetória foi enriquecida pela presença de cada um de vocês.

Ao meu namorado e grande amigo, Alexsandro O.S. Miguez, cujo apoio e compreensão foram fundamentais durante todo o processo. Obrigado por estar ao meu lado, pelos momentos de alegria e pelas palavras de encorajamento nos momentos difíceis. Sua parceria tornou essa caminhada muito mais leve e gratificante.

Por fim, agradeço a todos os professores e orientadores que contribuíram para minha formação acadêmica. Seu empenho e dedicação em transmitir conhecimento foram cruciais para o meu desenvolvimento.

A todos, minha eterna gratidão.

RESUMO

Química Analítica Verde: Uma análise crítica sobre os métodos analíticos desenvolvidos no Brasil nos últimos 10 anos visando a determinação elementar

Autor: Eugênia Moraes Bier
Orientador: Prof. Dr. Bruno Meira Soares

A Química Analítica é uma ciência focada na determinação da composição de amostras e das propriedades de diferentes substâncias, desempenhando um papel essencial em setores como indústria, saúde e proteção ambiental. No Brasil, um país com rica biodiversidade e desafios ambientais, a Química Analítica impulsionou o desenvolvimento de métodos mais eficientes, seguros e sustentáveis nos últimos dez anos. A redução do uso de reagentes nocivos, do consumo de energia e da geração de resíduos químicos são aspectos fundamentais desse avanço. Nesse contexto, a Química Analítica Verde (GAC, do inglês *Green Analytical Chemistry*) tem se destacado como uma tendência global, especialmente nas etapas de preparo de amostras e quantificação. Diversas métricas foram desenvolvidas para avaliar o grau de sustentabilidade dos métodos analíticos. Assim, este estudo tem como objetivo avaliar como os métodos analíticos voltados para a determinação elementar, desenvolvidos no Brasil, têm incorporado os princípios da GAC.

A metodologia empregada consiste em uma revisão bibliográfica de publicações dos últimos dez anos sobre determinação elementar, com foco na avaliação dos principais princípios da GAC. Foram analisados 29 artigos científicos, considerando sua distribuição geográfica, os métodos de preparo de amostras e as técnicas analíticas empregadas, com avaliação da sustentabilidade dos métodos por meio do software AGREE. Os resultados demonstraram que métodos que eliminaram solventes orgânicos ou reduziram o uso de reagentes tóxicos apresentaram pontuações mais elevadas de sustentabilidade. Além disso, foi identificado um aumento no uso de técnicas livres de reagentes, como espectrometria de fluorescência de raios X (XRF), refletindo uma tendência para análises diretas, minimizando o impacto ambiental. A análise dos avanços e desafios na implementação dos princípios da GAC destaca a necessidade contínua de otimizar métodos analíticos e reduzir impactos ambientais, promovendo a sustentabilidade na Química Analítica no Brasil.

Palavras-chave: Química Analítica Verde; Determinação elementar; Sustentabilidade; Brasil; Métodos analíticos.

ABSTRACT

Green Analytical Chemistry: A critical analysis of analytical methods developed in Brazil in the last 10 years for elemental determination

Author: Eugenia Moraes Bier
Advisor: Prof. Dr. Bruno Meira Soares

Analytical Chemistry is a science focused on determining the composition of samples and the properties of different substances, playing an essential role in sectors such as industry, health, and environmental protection. In Brazil, a country with rich biodiversity and environmental challenges, Analytical Chemistry has driven the development of more efficient, safe, and sustainable methods over the past ten years. Reducing the use of harmful reagents, energy consumption, and chemical waste generation are key aspects of this advancement. In this context, Green Analytical Chemistry (GAC) has emerged as a global trend, especially in sample preparation and quantification stages. Various metrics have been developed to assess the degree of sustainability of analytical methods. Thus, this study aims to evaluate how analytical methods focused on elemental determination, developed in Brazil, have incorporated the principles of GAC.

The methodology consists of a bibliographic review of publications from the last ten years on elemental determination, focusing on evaluating the main principles of GAC. A total of 29 scientific articles were analyzed, considering their geographical distribution, sample preparation methods, and analytical techniques employed, with sustainability assessment using the AGREE software. The results showed that methods that eliminated organic solvents or reduced the use of toxic reagents had higher sustainability scores. Additionally, an increase in the use of reagent-free techniques, such as X-ray fluorescence spectrometry (XRF), was identified, reflecting a trend toward direct analyses, minimizing environmental impact. The analysis of advances and challenges in implementing GAC principles highlights the continuous need to optimize analytical methods and reduce environmental impacts, promoting sustainability in Analytical Chemistry in Brazil.

Keywords: Green Analytical Chemistry; Elemental determination; Sustainability; Brazil; Analytical methods.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos.....	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
3.1 Química Verde.....	15
3.2 Os 12 princípios da GAC	18
3.3 Determinação elementar no contexto da GAC	19
3.4 Métricas de avaliação do caráter verde de métodos analíticos	23
4. METODOLOGIA	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Distribuição por estados e por IEs.....	28
5.2 Avaliação dos métodos quanto à métrica AGREE	29
5.2.1 Métodos de preparo de amostras.....	29
5.2.2 Técnicas de determinação	47
6 CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figure 1 - Os 17 Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU.....	16
Figure 2 – Principais componentes de um procedimento analítico e a sua relação com os 12 princípios da GAC.	19
Figure 3 – Pictograma genérico para a métrica AGREE (esquerda) e a escala de cores (direita).	24
Figure 4 – Representações gráficas das funções aplicadas para converter as características dos métodos em scores.....	25
Figure 5 -Distribuição Geográfica dos Estudos por Estado.	28
Figure 6 - Métodos de preparo de amostras.	42
Figure 7 - Técnicas analíticas de determinação.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos métodos com base nos 12 princípios da GAC.	26
Tabela 2 -Avaliação da Sustentabilidade de Métodos Analíticos pelos 12 Princípios da Química Analítica Verde e Software AGREE.	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ARO – Água-régia em estufa de secagem (do inglês, *Aqua regia in a drying oven*).
- DES – Solventes Eutéticos Profundos (do inglês, *Deep Eutectic Solvents*)
- DLLME – Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (do inglês, *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*)
- DLLME-DES – Microextração líquido-líquido dispersiva com solventes eutéticos (do inglês *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction using Deep Eutectic Solvents*)
- EDXRF – Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia, (do inglês *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*).
- EIEB – Extração induzida pela quebra de emulsão (do inglês, *Extraction Induced by Emulsion Breaking*)
- FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- GAC – Química Analítica Verde (do inglês, *Green Analytical Chemistry*)
- GAPI - Índice de Procedimentos Analíticos Verdes (do inglês, *Green Analytical Procedure Index*),
- GC – Química Verde (do inglês, *Green Chemistry*)
- GF AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)
- HG AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (do inglês, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*)
- ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
- ICP-MS– Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- IL – Líquidos Iônicos (do inglês, *Ionic Liquids*)
- IRAE – Extração Assistida por Infravermelho (do inglês, *Infrared-Assisted Extraction*)
- LCA – Avaliação do Ciclo de Vida (do inglês, *Life Cycle Assessment*)
- MAD – Digestão Assistida por Micro-ondas (do inglês, *Microwave-Assisted Digestion*)
-

MAD-O₂ – Digestão Assistida por Micro-ondas e Oxigênio Pressurizado (do inglês, *Oxygen Pressurized Microwave-Assisted Digestion*)

MAD-UV – Digestão Assistida por Micro-ondas e Radiação UV (do inglês, *Microwave-Assisted Ultraviolet Digestion*)

MIC-C – Combustão Induzida por Micro-ondas (Do inglês, *Microwave-Induced Combustion*)

MIC-DV – Combustão Induzida por Micro-ondas com Vaporização Direta (do inglês, *Microwave-Induced Combustion with Direct Vaporization*).

MW-SRC – Digestão Assistida por Micro-ondas em Câmara de Reação Única (do inglês, *Microwave-Assisted Sample Preparation in a Single Reaction Chamber*)

MW-HD – Hidrodestilação Assistida por Micro-ondas (do inglês, *Microwave-Assisted Hydrodistillation*)

MCDA – Análise de Decisão Multicritério (do inglês, *Multicriteria Decision Analysis*)

MSPD – Dispersão de Matriz em Fase Sólida (do inglês, *Matrix Solid-Phase Dispersion*)

NEMI – Índice Nacional de Métodos Ambientais (do inglês, *National Environmental Methods Index*)

NFO – Ácidos nítrico e fluorídrico em estufa de secagem (do inglês, *Nitric and hydrofluoric acids in a drying oven*).

NM – Ácido nítrico em forno de micro-ondas (do inglês, *Nitric acid in a microwave*).

NO – Ácido nítrico em estufa de secagem (do inglês, *Nitric acid in a drying oven*).

QAV – Química Analítica Verde

SDME – Microextração em Gota Única (do inglês, *Single Drop Microextraction*)

SPME – Microextração em Fase Sólida (do inglês, *Solid-Phase Microextraction*)

USAE – Extração Assistida por Ultrassom (do inglês, *Ultrasound-Assisted Extraction*)

UFSM – Universidade Federal de Santa Maria

UFPel – Universidade Federal de Pelotas

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

XRF – Espectrometria de Fluorescência de Raios X (Do inglês, *X-ray Fluorescence Spectroscopy*)

1 INTRODUÇÃO

A determinação elementar é uma área fundamental da Química Analítica, desempenhando um papel crucial na análise de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em diversas matrizes. Elementos essenciais como Ca, Cu, Fe, K, Se e Zn, são vitais para a saúde humana e o desenvolvimento de organismos vivos, enquanto elementos potencialmente tóxicos, como o As, Cd, Cr, Hg e Pb, representam riscos significativos à saúde pública e ao meio ambiente. Com a crescente conscientização sobre os impactos ambientais e a necessidade de práticas sustentáveis, a Química Analítica Verde (GAC, do inglês *Green Analytical Chemistry*) surge como uma abordagem inovadora e essencial para o desenvolvimento de métodos analíticos mais responsáveis e menos prejudiciais ao meio ambiente (Gałuszka, Migaszewski e Namieśnik, 2013). As técnicas analíticas tradicionais, embora eficazes, frequentemente envolvem o uso de reagentes tóxicos, consumo elevado de energia e produção significativa de resíduos, o que contrasta com os princípios da GAC. Esses princípios, estabelecidos por Anastas e Warner (1998), incluem a diminuição da geração de resíduos, o uso de substâncias menos perigosas, a eficiência energética e a minimização do impacto ambiental. A aplicação desses princípios na Química Analítica é essencial para desenvolver métodos mais sustentáveis e menos prejudiciais.

Nos últimos 10 anos, pesquisadores brasileiros e de todo o mundo têm se empenhado em desenvolver métodos analíticos que não só atendam aos requisitos de precisão e exatidão, mas também estejam alinhados com os princípios da Química Analítica Verde (GAC). Estudos têm demonstrado avanços significativos na aplicação de técnicas analíticas mais sustentáveis, especialmente no preparo de amostras para determinações por espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Gama *et al.*, 2020).

Essas iniciativas são particularmente importantes no contexto brasileiro, devido à necessidade de monitorar e controlar a presença de elementos essenciais e tóxicos no meio ambiente em um país com tamanha diversidade étnica, racial e cultural, além de uma complexidade socioeconômica notável. A adoção de práticas analíticas verdes pode não apenas contribuir para a preservação dos recursos naturais e a proteção da saúde pública, mas também para o desenvolvimento sustentável do país. Além disso, a aplicação dos princípios

da GAC pode impulsionar inovações tecnológicas e metodológicas, elevando a ciência analítica no Brasil a novos patamares de sustentabilidade e eficiência (Gama *et al.*, 2020).

Esses esforços são parte de uma tendência mais ampla na ciência analítica, que busca integrar princípios de sustentabilidade em todas as etapas dos processos analíticos. A utilização de softwares para o planejamento experimental e análise multivariada tem sido crucial para aumentar a eficiência dos métodos, permitindo que os pesquisadores desenvolvam protocolos que requerem menos recursos, tanto em termos de reagentes como de energia (Carvalho e Pereira, 2022).

Conforme mencionado em trabalhos na literatura, de acordo com os autores Pena-Pereira, F., Wojnowski, W., & Tobiszewski, M. (2020), as métricas da Química Analítica Verde são ferramentas que quantificam o quão sustentável e eficiente é um método analítico, avaliando aspectos como a redução de reagentes tóxicos, o consumo de energia, a quantidade de resíduos gerados e o uso de solventes seguros. Essas métricas buscam otimizar a análise, minimizando impactos ambientais e riscos à saúde.

A aplicação dessas métricas promove o desenvolvimento de técnicas analíticas mais sustentáveis, alinhadas aos princípios da Química Verde, como a prevenção de resíduos e a eficiência no uso de materiais. Essas inovações refletem uma mudança significativa na mentalidade e nas práticas laboratoriais, indicando um futuro em que a GAC não será apenas uma opção, mas um padrão obrigatório em pesquisas e aplicações industriais. Diversos termos têm sido utilizados de maneira intercambiável no contexto da GAC, incluindo “Química Analítica ambientalmente amigável”, “Química Analítica sustentável” e “métodos analíticos limpos” (Gama *et al.*, 2020). Portanto, o objetivo deste estudo foi revisar publicações sobre determinação elementar nos últimos 10 anos e avaliar os progressos no contexto da GAC, com especial atenção ao Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar uma revisão bibliográfica sobre métodos analíticos visando a determinação elementar no Brasil nos últimos 10 anos, a fim de avaliar o panorama atual com relação aos princípios da Química Analítica Verde (GAC, do inglês *Green Analytical Chemistry*).

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma busca de estudos (através de artigos, dissertações e teses) sobre o desenvolvimento de métodos analíticos visando a determinação elementar no Brasil nos últimos 10 anos;
 - Compilar as principais informações dos estudos (Cidade, Estado, Instituição, tipo de amostra, elementos, preparo de amostra e técnicas de determinação);
 - Gerar os pictogramas para cada método empregando o software AGREE;
 - Apresentar e discutir os dados traçando o panorama atual dos métodos analíticos com foco na determinação elementar nos últimos 10 anos no Brasil voltados aos princípios da GAC.
-

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Química Verde

Pode-se afirmar que, nos primórdios da Química Verde (GC, do inglês *Green Chemistry*), predominava o tema da síntese orgânica verde em diferentes ramos da indústria química e, em especial, na indústria farmacêutica. Posteriormente, nos anos 2000, o Professor Jacek Namieśnik e seus colaboradores, introduziram a terminologia “Química Analítica Verde”, baseando-se nos 12 princípios da Química Verde. Desde então, a Química Analítica Verde (GAC, do inglês *Green Analytical Chemistry*), consolidou-se como uma proposta relacionada principalmente ao papel dos químicos analíticos em tornar as práticas laboratoriais mais ecológicas e ambientalmente amigáveis através da substituição de reagentes tóxicos, da miniaturização e da automação de métodos analíticos, permitindo assim reduzir as quantidades de reagentes consumidos e de resíduos gerados para, desta forma, minimizar os efeitos dos procedimentos analíticos no meio ambiente (Borges *et al.*, 2022).

Sob a ótica da GAC, a maioria dos métodos analíticos não podem ser considerados verdes e precisam de melhorias, como a eliminação de reagentes tóxicos, a redução do uso de reagentes e de energia, o aumento da segurança do analista, entre outras. Estas características devem estar presentes em todo o processo analítico, desde a amostragem até o tratamento dos resíduos e podem ser feitas com a ajuda de diferentes estratégias, incluindo: i) Quimiometria e Estatística para a redução do número de amostras; ii) Sistemas analíticos integrados para melhorar a eficiência analítica; iii) Redução do uso de reagentes; iv) Emprego de reagentes menos tóxicos e, preferencialmente, naturais; e v) Miniaturização dos métodos visando a diminuição do risco para o operador e para o meio ambiente (Farias *et al.*, 2021). A expectativa da adoção dos princípios da GAC em um laboratório é que estes fornecerão as diretrizes para tornar os laboratórios analíticos mais sustentáveis.

A GC e a GAC apresentam propostas para os problemas relacionados aos avanços da industrialização e suas consequências negativas para o meio ambiente. Neste sentido, é importante destacar os 17 Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável (ODS) da agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU), conforme apresentado na Figura 1.

.Figure 1 - Os 17 Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU.



Fonte: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>.

Diversos são os ODS que estão associados ao desenvolvimento de métodos analíticos com foco na Química Analítica Verde. Os objetivos de número 3 (saúde e bem-estar), 6 (água potável e saneamento), 11 (cidades e comunidades sustentáveis), 12 (consumo e produção responsáveis), 14 (vida na água) e 15 (vida terrestre) estão diretamente relacionados com a qualidade dos recursos hídricos e bem-estar de humanos e da vida terrestre e marinha, os quais podem ser impactados com o desenvolvimento de métodos mais verdes. O objetivo 12 em particular, o qual contempla o consumo e a produção responsáveis, tem estabelecido em suas metas, a necessidade de, até 2030, reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso, bem como, alcançar o manejo ambientalmente adequado dos produtos químicos e de todos os resíduos, ao longo de todo o ciclo de vida destes para assim reduzir significativamente sua liberação para o ar, água e solo, a fim de minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente (Pitanga, 2022). O objetivo 7 (indústria, inovação e infraestrutura) também está relacionado com a Química Analítica Verde, pois inúmeras propostas de métodos analíticos têm sido reportadas na literatura baseadas no emprego de novos materiais adsorventes oriundos de fontes renováveis, na automação da instrumentação, na Química Analítica de processos industriais e na síntese de uma diversidade de compostos químicos mais verdes empregados como solventes de extração ou derivatizantes, contribuindo para o desenvolvimento da Ciência, Tecnologia e Inovação dos países.

De acordo com Machado (2023), em busca do desenvolvimento de hábitos mais ambientalmente amigáveis, em 1991, a Agência Ambiental Norte-Americana (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*) lançou o programa “Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção de Poluição” que financiava projetos de pesquisa que visassem a prevenção de poluição em suas rotas sintéticas. Neste mesmo período, outros conceitos surgiram como o de sustentabilidade, sugerindo que devemos satisfazer as necessidades atuais dos seres humanos sem comprometer as gerações futuras, o conceito de minimização de resíduos, buscando processos que gerem nenhum ou poucos resíduos, o favorecimento da reciclagem e o manuseio seguro destes resíduos. Dois anos depois, o programa foi expandido para incluir temas como solventes ecológicos e produtos químicos mais seguros, sendo então renomeado como Química Verde.

A GC defende a utilização de um conjunto de princípios que visam a eliminação ou redução do uso ou geração de substâncias perigosas no design, fabricação e aplicação de produtos químicos, para o desenvolvimento de condições reacionais que podem fornecer benefícios para sínteses químicas em termos de eficiência energética, seletividade de produto, simplicidade operacional e segurança à saúde e ao ambiente. Os 12 princípios da GC, englobam o conjunto de princípios citados anteriormente que, posteriormente, foram reformulados para englobar todas as etapas de um procedimento analítico dando origem aos 12 princípios da GAC (Ribeiro e Machado, 2020). Os 12 princípios da GC estão descritos no livro “*Green Chemistry: Theory and Practice*” e apresentados abaixo:

1. Prevenção da produção de resíduos
 2. Eficiência atômica
 3. Síntese segura
 4. Desenvolvimento de produtos seguros
 5. Uso de solventes e auxiliares mais seguros
 6. Busca pela eficiência energética
 7. Uso de fontes de matéria-prima renováveis
 8. Evitar a formação de derivados
 9. Catálise
 10. Produtos degradáveis
 11. Análise em tempo real para prevenção da poluição
 12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes
-

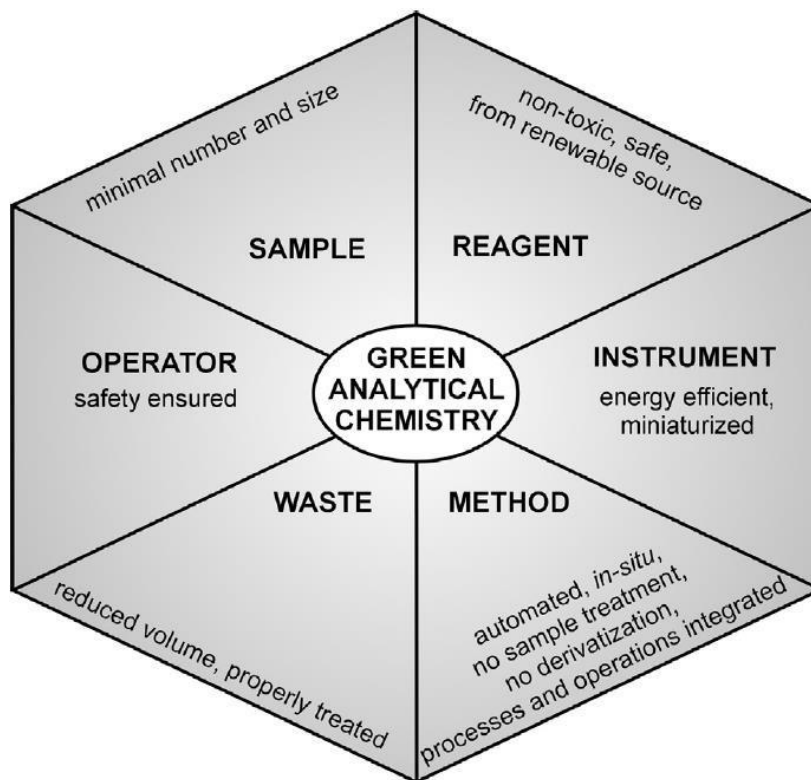
3.2 Os 12 princípios da GAC

Pode-se observar que os 12 princípios da GC englobam etapas de processos de sínteses, ou seja, os princípios da GC são adequadamente aplicados à área de química orgânica, por exemplo, pois esta engloba processos que podem atender a todos os princípios. Ao pensar na aplicabilidade destes princípios às outras áreas da Química, como por exemplo, a Química Analítica, alguns não são devidamente aplicáveis, pois na maioria dos procedimentos analíticos, não há envolvimento de processos de sínteses. Nesse sentido, em 2000, a GAC surge como um ramo da GC, contendo seus princípios reformulados de forma a englobar todas as etapas dos processos analíticos. A seguir, estão descritos os 12 princípios da GAC (Corrêa e Zuin, 2019):

1. Técnicas analíticas diretas devem ser aplicadas para evitar a necessidade de tratamento da amostra;
2. O tamanho e o número mínimo da amostra são desejáveis;
3. Devem ser realizadas medições *in situ*;
4. A integração de processos analíticos e operações economiza energia e reduz o uso de reagentes;
5. Métodos automatizados e miniaturizados devem ser preferíveis;
6. A derivatização deve ser evitada;
7. A geração de um grande volume de resíduos analíticos deve ser evitada e a gestão adequada desses resíduos deve ser garantida;
8. Métodos multianalitos ou multiparâmetros são preferidos frente à métodos que determinam um analito por vez;
9. O uso de energia deve ser minimizado;
10. Reagentes obtidos de fonte renovável devem ser preferidos;
11. Reagentes tóxicos devem ser eliminados ou substituídos;
12. Segurança do operador deve ser aumentada.

Tanto a GC, como a GAC, caracterizam de forma qualitativa o caráter verde de práticas industriais e laboratoriais e foram desenvolvidas para buscar a redução da geração de resíduos, do consumo energético, do uso de solventes tóxicos, do tempo das análises e da exposição do operador e do meio ambiente à riscos. Na Figura 2, está demonstrado um diagrama que relaciona os principais componentes de um procedimento analítico e os 12 princípios da GAC.

Figure 2 – Principais componentes de um procedimento analítico e a sua relação com os 12 princípios da GAC.



Fonte: Adaptado de Gałuszka, Migaszewski e Namieśnik (2013).

As principais etapas de um método analítico envolvem, essencialmente, amostragem, preparo de amostra e quantificação. Os 12 princípios passam por estas 3 etapas e estão associados com outros pontos importantes a serem considerados em um método analítico, como amostras, reagentes, instrumentos, métodos, resíduos e operadores. Adicionalmente, o tipo de analito a ser determinado também influencia diretamente as escolhas a serem tomadas durante o planejamento da estratégia analítica. Neste trabalho, será dado um foco à métodos analíticos que visam determinações elementares e a sua relação com a GAC.

3.3 Determinação elementar no contexto da GAC

A determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos em matrizes diversas é um importante campo de pesquisa em Química Analítica. No caso de elementos com potencial toxicidade a organismos vivos e persistentes no meio ambiente, a atividade analítica de

determinação elementar é de suma importância como mecanismo de proteção e de saúde ambiental, além do controle de qualidade dos alimentos (Duarte *et al.*, 2023). A determinação elementar é fundamental para avaliar, por exemplo, a qualidade de armazenamento, frescor e estabilidade de óleos comestíveis, para identificar fontes de contaminações atmosféricas, antropogênicas (mineração, combustão de combustíveis fósseis, entre outros) ou provenientes do uso indevido ou excessivo de fertilizantes, no caso de amostras de solos. Além disso, determinações elementares são essenciais para o controle da qualidade de cosméticos, para o controle da qualidade de água residuais e na avaliação dos benefícios e riscos associados ao consumo de suplementos nutricionais, entre muitas outras aplicações (Borges *et al.*, 2022).

Entre as principais técnicas analíticas que têm sido empregadas para a determinação elementar, destacam-se as técnicas espectrométricas monoelementares como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*), a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*), a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS, do inglês *hydride generation atomic absorption spectrometry*) e as técnicas espectrométricas multielementares como a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*).

No entanto, as determinações elementares, dependendo da matriz, podem ser um desafio a depender da compatibilidade com os instrumentos utilizados para as medições e das possibilidades de interferências durante a análise, sendo necessário, uma etapa de preparo de amostras que seja eficiente a fim de tornar a amostra adequada para a posterior etapa de quantificação (Farias *et al.*, 2021). Os procedimentos analíticos baseiam-se em etapas que consistem na amostragem, armazenamento e transporte das amostras, preparo de amostra, identificação, quantificação, validação analítica, avaliação estatística dos resultados e, por fim, a tomada de decisões. Sabe-se que o preparo de amostra é considerado uma etapa crítica, requerendo, na maioria das vezes, a maior parte do tempo de análise, além de ser a etapa responsável por possíveis erros que podem ser ocasionados por perdas dos analitos por volatilização e/ou contaminações, especialmente em métodos baseados em decomposições por via úmida ou via seca em sistemas abertos (Krug *et al.*, 2017).

O preparo de amostras ideal consiste em um procedimento rápido, de baixo custo, de fácil execução, com o menor número de etapas possível, com baixo consumo de solventes e compatível com o instrumento analítico e a busca por métodos de preparo de amostra se mantém no foco de pesquisas acadêmicas em busca do procedimento ideal, visando redução dos custos e a minimização dos impactos ambientais (Pitanga, 2022). Métodos tradicionais de preparo de amostras, como as decomposições ácidas, extrações do tipo *Soxhlet*, extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*) e extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid-phase extraction*), incluem em seus procedimentos elevado consumo de reagentes, solventes e/ou de amostras, necessitam de longos tempos de extração e, de modo geral, utilizam solventes orgânicos voláteis, aos quais são conferidos alta toxicidade e de acordo com os princípios da GAC, reagentes menos tóxicos a organismos vivos devem ser empregados. Como exemplo, quando o objetivo é a determinação elementar, soluções aquosas ácidas e diluídas podem ser avaliadas em conjunto com outros tipos de energia (UV ou pressurizados com O₂) em substituição a ácidos minerais concentrados em decomposições assistidas por micro-ondas (MAD, do inglês *microwave-assisted digestion*). Estes procedimentos são denominados digestão assistida por micro-ondas e radiação UV (MAD-UV, do inglês *microwave-assisted ultraviolet digestion*) e digestão assistida por micro-ondas e com O₂ pressurizado (MAD-O₂, do inglês *oxygen pressurized microwave-assisted digestion*) (Bizzi *et al.*, 2021). Da mesma forma, procedimentos de extração que possam empregar soluções aquosas diluídas como soluções extratoras, como na dispersão da matriz em fase sólida (MSPD, do inglês *matrix solid-phase dispersion*), são exemplos de propostas empregando reagentes menos tóxicos e com menor geração de resíduos (Malinowski *et al.*, 2022; Kickofel *et al.*, 2024). Outros métodos de preparo de amostras baseados em extrações têm sido desenvolvidos como a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês *dispersive liquid-liquid microextraction*), a microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid-phase microextraction*), a microextração em gota única (SDME, do inglês *single drop microextraction*), entre outros, atendendo a alguns dos princípios da GAC (Ribeiro e Machado, 2020). As alternativas de extração supracitadas, envolvem a miniaturização dos métodos, a qual está associada ao emprego de microvolumes de solventes (na ordem de microlitros) e miligramas de amostra, minimizando a geração de resíduos.

De forma a diminuir os impactos ambientais, o uso de fases extratoras alternativas tem ganhado destaque por serem mais ambientalmente amigáveis, como a utilização de biosorventes (como a quitosana) para extrações em fase sólida e solventes alternativos aos

solventes orgânicos voláteis convencionais, como os líquidos iônicos (IL, do inglês ionic liquids) e solventes eutéticos profundos (DES, do inglês deep eutectic solvents) (Borges *et al.*, 2022). De acordo com Duarte *et al.* (2023), os IL surgiram na década de 90, reportados pela primeira vez por Paul Walden, que observou propriedades físicas interessantes, como a fusão a temperaturas inferiores a 100 °C, no caso do nitrato de etilamônio. Os IL são sais orgânicos, constituídos por íons, um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico, líquidos a temperatura ambiente ($T_{\text{fusão}} < 100\text{ °C}$). A versatilidade dos IL permitiu que diversos pesquisadores passassem a investigá-los como substituintes dos solventes orgânicos voláteis e tóxicos, como solventes verdes, devido a sua baixa toxicidade, baixa pressão de vapor, estabilidade ao ar e na água, além de não serem inflamáveis, estando de acordo com a substituição de reagentes tóxicos e conferindo maior segurança ao operador (Farias *et al.*, 2021).

Os DES são uma nova classe de compostos químicos, semelhantes aos IL, que estão cada vez mais presentes na literatura desde sua primeira citação em 2002. Em seu primeiro relato, por Duarte *et al.* (2023), os compostos foram sintetizados a partir de ureia e sais de amônia quaternária substituídos, como por exemplo o cloreto de colina. Quando sintetizados em uma razão molar específica dos reagentes de partida, apresentam-se líquidos a temperatura ambiente, possibilitando seu uso como solventes, além de outras propriedades incomuns como a formação de um composto que apresenta temperatura de fusão menor do que de seus constituintes individualmente, característica que dá nome ao composto. Apesar de serem chamados como uma nova classe de IL, os DES possuem características distintas deste, tais como o tipo de ligação predominante entre os constituintes, na qual nos DES predominam as ligações de hidrogênio, enquanto nos IL predominam as ligações iônicas. Além disso, os DES possuem vantagens de síntese como rapidez, simplicidade e baixo custo, possibilitando, ainda, a formação de compostos ambientalmente amigáveis com alto grau de biodegradabilidade (Farias *et al.*, 2021). Em meio a diferentes áreas de estudo, nas quais os DES são reportados na literatura, em Química Analítica, sua aplicação é majoritariamente em processos de extração que visam determinações tanto de compostos orgânicos como inorgânicos. Como alternativa mais verde frente aos reagentes convencionais utilizados no preparo de amostra, o uso de DES como solvente extrator vem sendo cada vez mais utilizado para análise de diversas matrizes (Ribeiro e Machado, 2020).

Exceto nos casos em que análises diretas são realizadas, tanto na amostragem, como no preparo das amostras, é possível diminuir o número de amostras coletadas, assim como a quantidade de amostra a ser amostrada e processada nos métodos analíticos, gerando,

consequentemente, um menor consumo de reagentes e energia, além de uma menor geração de resíduos. Obviamente, a redução da quantidade de amostra depende da representatividade da amostragem e da concentração dos analitos, além da detectabilidade (limites de detecção e quantificação) das técnicas de determinação. Determinações em nível ultra traço (inferior a 1 ppb) exigem técnicas de elevada sensibilidade e quantidades relativamente maiores de amostra quando comparado com concentrações em nível traço (inferior a 100 ppm) ou superiores.

3.4 Métricas de avaliação do caráter verde de métodos analíticos

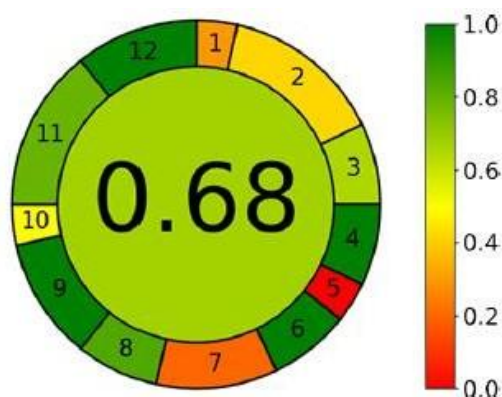
Dificuldades de avaliação quantitativa do caráter verde de processos analíticos surgem devido à grande variedade de metodologias, solventes, analitos e complexidade de matriz, além de muitas etapas a serem consideradas, como, por exemplo, precisão, exatidão, limites de detecção, recuperação e robustez. Neste sentido, as métricas holísticas surgiram com o intuito de favorecer a transposição da forma qualitativa da avaliação do caráter verde para uma forma quantitativa de avaliação (Prado, 2023). Métricas tradicionais, como economia atômica, eficiência da massa de reação, estrela verde e Eco-Escala, não são devidamente aplicadas à GAC, pois foram introduzidos para fins de sínteses orgânicas. Adaptações destas e outras metodologias de avaliação do caráter verde na química, do ponto de vista quantitativo e semiquantitativo, foram sendo propostas na literatura com intuito de promover uma avaliação adequada dos procedimentos analíticos como, por exemplo, a reformulação da métrica por econômica atômica, a Avaliação do Ciclo de Vida (LCA, do inglês *Life Cycle Assessment*), o Índice Nacional de Métodos Ambientais (NEMI, do inglês *National Environmental Methods Index*), Certificado Verde e uma adaptação da Eco-Escala (Baird e Cann, 2021).

A reformulação da Eco-Escala para aplicação em procedimentos analíticos também assume que um procedimento ideal, caracterizado pela eliminação ou minimização de reagentes, consumo de energia e geração de resíduos, têm uma pontuação igual a 100 pontos na Eco-Escala. Pontos de penalidade são atribuídos a parâmetros que diferem do ideal e são subtraídos de 100, logo quanto mais a pontuação se afasta da máxima, menos verde é o procedimento. Os resultados obtidos da subtração classificam os procedimentos analíticos como excelente verdura 10 (>75 pontos), verdura aceitável (50 pontos) e verdura inadequada (<50 pontos) (Machado, 2023). Ainda, o uso da análise de decisão multicritério (MCDA, do inglês *Multicriteria Decision Analysis*) permite a classificação dos procedimentos analíticos disponíveis de acordo com diferentes critérios de avaliação, simultaneamente. Se os critérios estiverem associados à GAC, a MCDA pode ser considerada uma ferramenta métrica para a

GAC, a qual tem sido aplicada com sucesso para esse propósito (Tobiszewski & Orłowski, 2015). O Índice de Procedimentos Analíticos Verdes (GAPI) tem sido empregado como outro sistema métrico, que, da mesma forma que o NEMI, é baseado em um pictograma. No entanto, o sistema considera mais critérios do que o NEMI, utilizando uma escala de três níveis, baseada no esquema de cores de um semáforo. O sistema métrico mais recente é o modelo RGB, que inclui critérios de sustentabilidade (cor verde), desempenho analítico (cor vermelha) e produtividade (cor azul) (Nowak & Kościelniak, 2019). No entanto, nenhum dos sistemas métricos supracitados, avalia os procedimentos analíticos considerando cada um dos 12 princípios do GAC.

Pena-Pereira, Wojnowski & Tobiszewski (2020), desenvolveram um sistema métrico baseado nos 12 princípios da GAC, denominado AGREE (Analytical GREEness Metric). Nesta métrica, cada uma das 12 variáveis de entrada (princípios da GAC) é transformada em uma escala comum, variando de 0 a 1, e cada princípio da GAC pode receber diferentes pesos ou pesos iguais, permitindo flexibilidade. O resultado final da avaliação é um gráfico em forma de pictograma, com a pontuação geral e a representação de cores no centro, de acordo com a Figura 3.

Figure 3 – Pictograma genérico para a métrica AGREE (esquerda) e a escala de cores (direita).

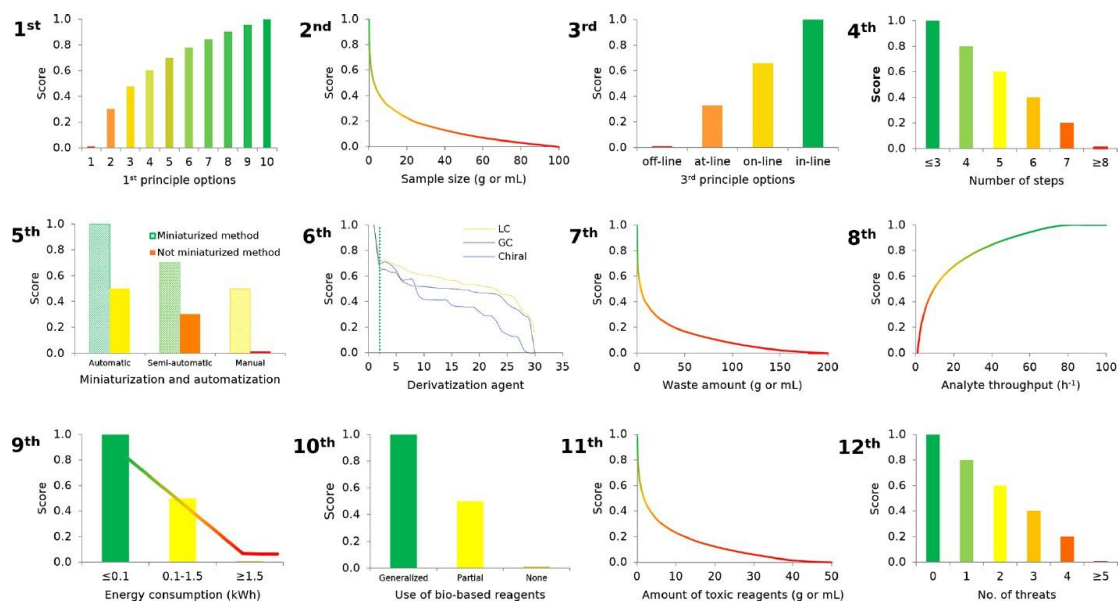


Fonte: Pena-Pereira, Wojnowski & Tobiszewski (2020).

O desempenho do procedimento analítico em cada princípio é representado por uma escala de cores, utilizando verde para indicar desempenho excelente, amarelo para desempenho aceitável e vermelho para desempenho insatisfatório, enquanto o peso de cada princípio é representado pelo tamanho da área de seu respectivo segmento no pictograma. Além disso, o método de Avaliação de Práticas Analíticas Verdes (GAPI) adota uma abordagem mais abrangente, incorporando uma variedade de cores para refletir nuances no desempenho, permitindo uma avaliação mais detalhada e precisa das práticas analíticas em

termos de sustentabilidade. Os autores desenvolveram, ainda, um software livre, onde é possível inserir as características do método analítico e obter a pontuação, permitindo a comparação entre diferentes métodos analíticos.

Figure 4 – Representações gráficas das funções aplicadas para converter as características dos métodos em scores.



Fonte: Pena-Pereira, Wojnowski & Tobiszewski (2020).

Critérios como análise direta, tamanho da amostra, automação, número de etapas, miniaturização, derivatização, quantidade de resíduos, capacidade multianalitos, consumo de energia, uso de reagentes de fontes renováveis e não tóxicos, entre outros, têm sido considerados para o estabelecimento da pontuação.

4. METODOLOGIA

Este estudo tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica, com ênfase em métodos analíticos atuais (últimos 10 anos) visando a determinação elementar e publicados no Brasil. Serão consultadas as bases de dados Web of Science, Scopus e/ou Google Scholar e será elaborada uma planilha de revisão com as informações acerca dos métodos com auxílio do software *Excel*. Inicialmente, os métodos serão classificados por: i) Cidade; ii) Estado; iii) Instituição; iv) Técnicas analíticas de determinação empregadas; v) Métodos de preparo de amostras utilizados; vi) Tipo de amostras e vii) Elementos. Em seguida, os métodos serão classificados, considerando os 12 Princípios da GAC e com adaptações do trabalho de Pena-

Pereira, Wojnowski & Tobiszewski (2020), conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos métodos com base nos 12 princípios da GAC.

Princípio da GAC	Classificação
1. <i>Técnicas analíticas diretas devem ser aplicadas para evitar tratamento da amostra</i>	Classificação dos métodos considerando: i) análise direta; ii) análise em batelada com etapa de preparo de amostras e iii) análise on-line com etapa de preparo de amostras
2. <i>Tamanho mínimo da amostra e número mínimo de amostras são desejadas</i>	Classificação dos métodos de acordo com o tamanho das amostras, em mg ou µL: ultramicroanálise (< 1), microanálise (1 – 10), semimicroanálise (10 – 100) e macroanálise (> 100)
3. <i>Medidas in situ devem ser realizadas</i>	Classificação dos métodos considerando medições <i>in situ</i> ou em laboratório
4. <i>A integração de processos analíticos e operações economiza energia e reduz o uso de reagentes.</i>	Classificação dos métodos com base no número de etapas da análise química (≤ 3 , 4, 5, 6, 7 e ≥ 8)
5. <i>Métodos automatizados e miniaturizados devem ser selecionados.</i>	Classificação dos métodos em automatizados ou manuais e miniaturizados ou não miniaturizados
6. <i>A derivatização deve ser evitada</i>	Classificação dos métodos considerando se estes incluem etapa de derivatização ou não
7. <i>A geração de um grande volume de resíduos analíticos deve ser evitada e o gerenciamento adequado dos resíduos analíticos deve ser fornecido</i>	Classificação dos métodos com base na quantidade de resíduo gerado, em g ou mL (< 0,1; 0,1 – 10; 10 – 25; 25 – 100 e > 100)
8. <i>Métodos multi-analitos ou multi-parâmetros são preferíveis em comparação com métodos que usam apenas um analito de cada vez</i>	Classificação dos métodos analíticos em multielementares e monoelementares
9. <i>O uso de energia deve ser minimizado</i>	Classificação dos métodos analíticos com relação ao consumo de energia de acordo com Pena-Pereira, Wojnowski & Tobiszewski (2020), em kWh: < 0,1; 0,1 – 1,5 e > 1,5

10. <i>Reagentes obtidos de fontes renováveis devem ser preferidos</i>	Classificação dos métodos considerando se estes incluem reagentes de fontes renováveis ou não.
11. <i>Reagentes tóxicos devem ser eliminados ou substituídos</i>	Classificação dos métodos considerando se estes empregam reagentes tóxicos (via inalação, ingestão, contato dérmico ou toxicidade para a vida aquática). Classificação quanto ao volume empregado, em mL: < 1; 1 – 10; 10 – 50; 50 – 100; > 100
12. <i>A segurança do operador deve ser aumentada</i>	Classificação dos métodos analíticos para aqueles que empregam reagentes com potencial perigo de exposição, considerando as seguintes características: bioacumulativo, inflamável, oxidante, explosivo ou corrosivo

Fonte : Própria autora.

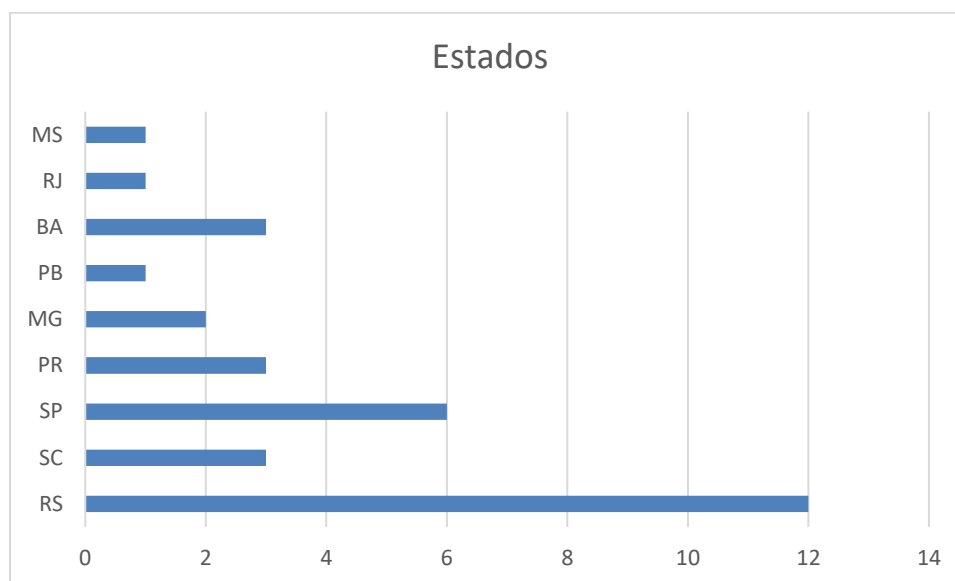
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foi realizada uma revisão contendo 29 artigos científicos publicados entre 2014 até 2024. Inicialmente, serão apresentados os dados acerca da distribuição por estados e por IEs. Posteriormente, serão apresentados os dados quanto aos tipos de amostras, analitos, métodos de preparo de amostras, técnicas de determinação, além dos pictogramas obtidos através do software AGREE. Por fim, será feita uma discussão a respeito das tendências observadas nos estudos quanto à GAC.

5.1 Distribuição por estados e por IEs

Na Figura 5, está apresentada a distribuição dos estudos por estados do Brasil.

Figure 5 -Distribuição Geográfica dos Estudos por Estado.



Fonte: Própria autora.

Os trabalhos revisados neste estudo são oriundos de diversos estados brasileiros, com maior concentração nos estados de São Paulo (SP), Rio Grande do Sul (RS), Paraná (PR) e Bahia (BA). Instituições como a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Universidade Federal de Pelotas (UFPel) e Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) lideram os estudos voltados à determinação elementar, com foco em matrizes ambientais, alimentícias e biológicas.

O RS apresentou o maior número de estudos na área de determinação elementar, destacando-se pelo desenvolvimento de métodos para análise de amostras poliméricas, empregando DS-GFAAS e ICP OES. Os estudos realizados no estado de SP se destacam pelo desenvolvimento de alternativas para a miniaturização de métodos analíticos, priorizando a aplicação de ICP OES e ICP-MS para a determinação de metais em alimentos e medicamentos.

Os estudos realizados no estado da Bahia (BA) e da Paraíba (PB) possuem foco em métodos verdes de extração de analitos metálicos, aplicados especialmente na análise de recursos naturais e produtos agrícolas. Incluindo sucos de uva e sopas instantâneas.

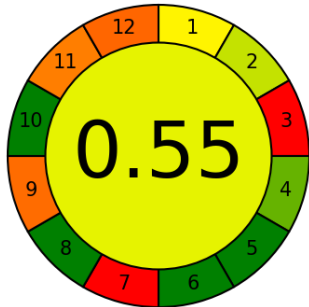
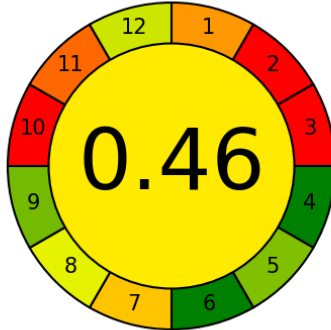
A escolha dessas matrizes se justifica pela necessidade de monitoramento da presença de elementos metálicos, que podem estar associados à contaminação por metais pesados devido a fatores como o uso de fertilizantes, embalagens inadequadas ou processos industriais.

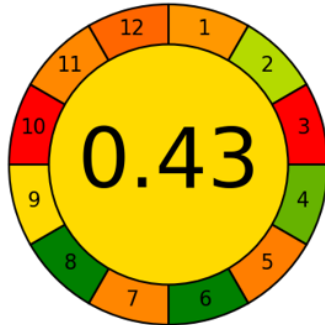
5.2 Avaliação dos métodos quanto à métrica AGREE

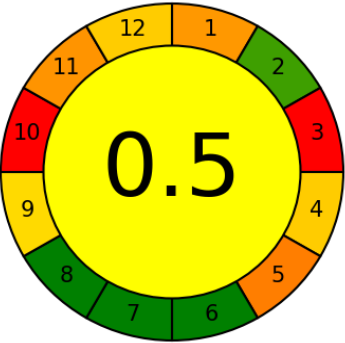
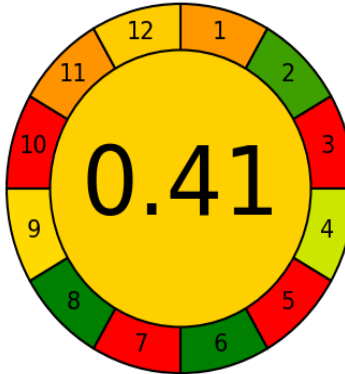
5.2.1 Métodos de preparo de amostras

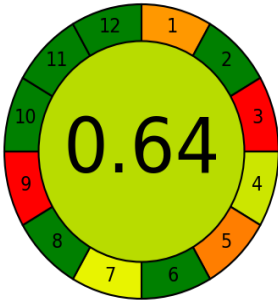
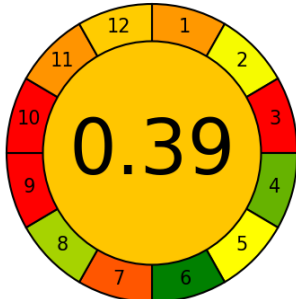
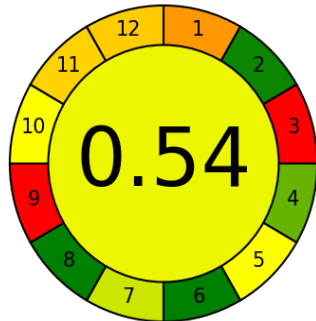
Na Tabela 2, estão apresentadas as informações quanto às amostras, analitos, preparo de amostras, técnicas de determinação e os pictogramas obtidos pelo software AGREE.

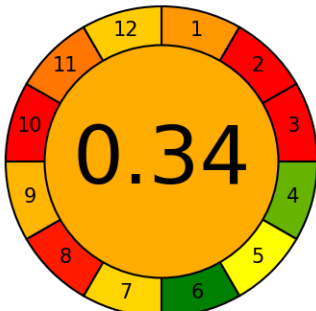
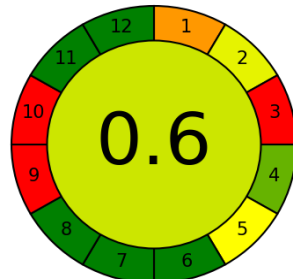
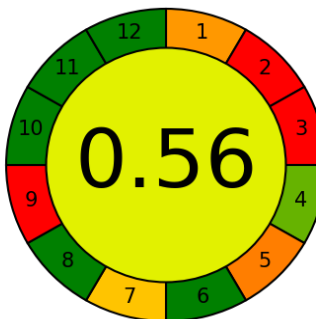
Tabela 2 -Avaliação da Sustentabilidade de Métodos Analíticos pelos 12 Princípios da Química Analítica Verde e Software AGREE.

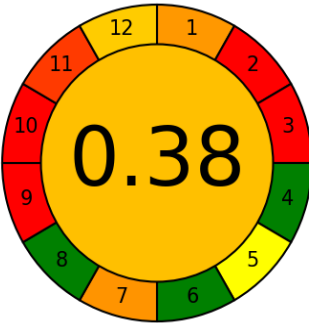
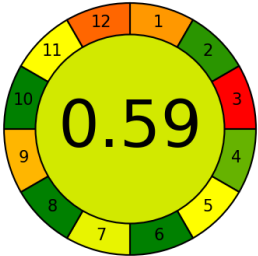
Tipos de amostra	Elementos Analisados	Preparo de Amostra	Técnicas Analíticas	Pictograma de acordo com o software AGREE	Referência
Alimentos ricos em carboidratos	Ca, Fe, Mg, Na, As, Ba, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Pb, Sr, Zn	1. Pesagem de 0,75 g de amostra em frascos de quartzo. 2. Adição de 8 mL de H₂O₂ (50%). 3. Digestão em micro-ondas no sistema SRC-UltraWave™ (250°C, 199 bar). 4. Filtragem para remoção de resíduos insolúveis. 5. Diluição para volume final adequado para análise por ICP	ICP-OES, ICP-MS		MULLER, E. I. et al. <i>Microchemical Journal</i> , v. 134, p. 257–261, 2017.
Coque de petróleo	Enxofre (via molécula de CS)	1. Trituração do coque de petróleo para partículas menores que 45 µm. 2. Preparação de suspensão com Triton X-100 (0,05% v/v) e água. 3. Homogeneização manual da suspensão. 4. Introdução direta na fornalha de grafite com KOH (1% m/v) como modificador químico. 5. Otimização da pirólise e vaporização no HR-CS MAS.	HR-CS MAS		CAMERA, A. S. et al. <i>Microchemical Journal</i> , v. 134, p. 301–308, 2017.

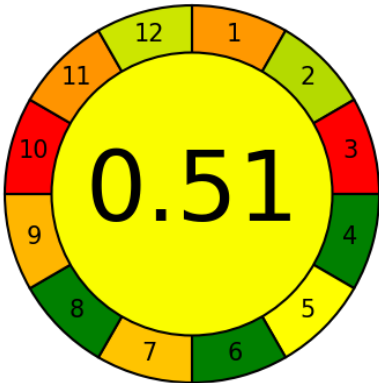
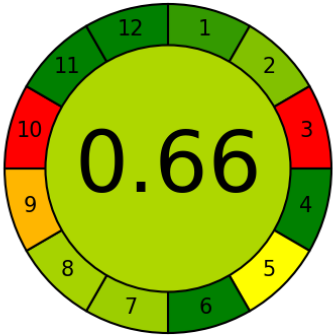
Alimentícias e medicamentos	As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, Zn	1. Pesagem de 1 g da amostra. 2. Adição de 6 mL de H₂O₂ (50%). 3. Digestão em micro-ondas no sistema SRC-UltraWave™ (250°C, 160 bar). 4. Filtragem para remoção de resíduos insolúveis. 5. Diluição final para análise por ICP.	ICP-OES		ANSCHAU, K. F. et al. <i>Microchemical Journal</i> , v. 147, p. 1055–1060, 2019.
Chocolates artesanaís	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Zn	1. Pesagem de 200 mg da amostra. 2. Adição de 5 mL de HNO₃ diluído (2,5 mol/L). 3. Digestão assistida por micro-ondas com programa escalonado de aquecimento (até 240°C). 4. Diluição do digestato para 20 mL. 5. Filtragem e diluição adicional para ICP.	ICP-OES		COSTA, V. C. et al. <i>Microchemical Journal</i> , v. 150, 2019.

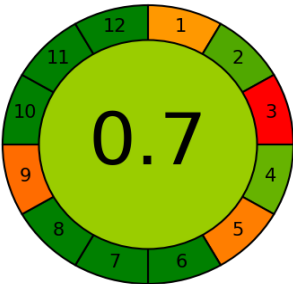
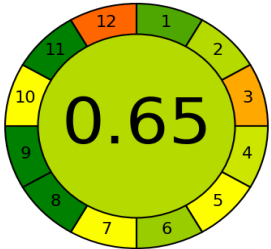
Arroz e músculo bovino	As, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Zn	1. Coleta dos digeridos obtidos por micro-ondas. 2. Mistura dos digeridos com HNO₃ técnico em proporções variadas (1+1 a 1+4 v/v). 3. Submissão à destilação sub-fervente em sistema duo PUR. 4. Recuperação do HNO₃ purificado. 5. Diluição dos digestos purificados para análise.	ICP-OES, ICP-MS	 A circular diagram with 12 segments arranged in a ring. The segments are numbered 1 through 12. The colors of the segments are: 1 (orange), 2 (green), 3 (red), 4 (yellow), 5 (orange), 6 (green), 7 (green), 8 (green), 9 (yellow), 10 (red), 11 (orange), and 12 (orange). In the center of the circle is a large yellow circle containing the number 0.5.	MELLO, M. L. de et al. <i>Microchemical Journal</i> , v. 157, 2020.
Cabelos de capivaras	Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Na	1. Lavagem com acetona e água deionizada (20 min cada). 2. Secagem em estufa a 100°C por 4 h. 3. Corte em pequenos pedaços. 4. Digestão assistida por micro-ondas com HNO₃ e H₂SO₄. 5. Filtragem e diluição do digestato.	ICP-OES	 A circular diagram with 12 segments arranged in a ring. The segments are numbered 1 through 12. The colors of the segments are: 1 (orange), 2 (green), 3 (red), 4 (yellow), 5 (red), 6 (red), 7 (red), 8 (green), 9 (yellow), 10 (red), 11 (orange), and 12 (orange). In the center of the circle is a large yellow circle containing the number 0.41.	SILVA, S. G. N. et al. <i>Chemosphere</i> , v. 262, 2021.

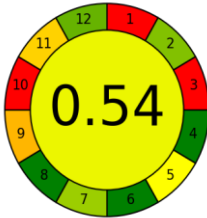
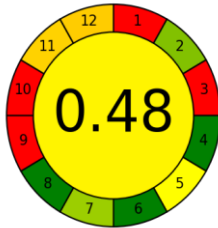
Ervas medicinais	Cd, Cu, Fe, Mn, Zn	1. Secagem em estufa a 60°C por 24 h. 2. Trituração até obtenção de pó fino. 3. Extração assistida por micro-ondas com solvente eutético natural (NADES). 4. Filtragem para separação de resíduos. 5. Diluição final para ICP.	ICP-OES		COSTA, F. S. et al. <i>Journal of Food Composition and Analysis</i> , v. 109, 2022.
Sementes oleaginosas e leguminosas	F	1. Colocação da amostra em vasos descartáveis (MIC-DV). 2. Combustão induzida por micro-ondas em atmosfera rica em oxigênio. 3. Absorção dos analitos em solução apropriada. 4. Introdução direta no sistema ISE sem diluição adicional.	Eletrodo seletivo de íon (ISE)		CRESTANI, P. C. et al. <i>Food Chemistry</i> , v. 429, 2023.
Laranjas doces	Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Zn	1. Homogeneização e pesagem da amostra triturada. 2. Digestão com HNO₃ diluído em sistema de micro-ondas. 3. Filtragem para remoção de resíduos. 4. Introdução no sistema MP-AES para análise multielementar.	MP-AES		HIDALGO, M. J. et al. <i>Journal of Agriculture and Food Research</i> , v. 18, 2024.

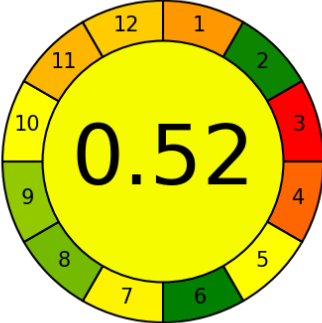
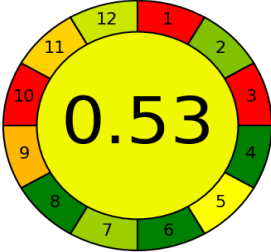
Sushi	Hg (metilmercúrio e total)	1. Homogeneização da amostra triturada. 2. Extração assistida por micro-ondas com tolueno em solução ácida. 3. Quantificação direta de Hg utilizando espectrometria de absorção atômica (TDA AAS).	TDA AAS		PAIVA, E. L. de et al. Food Control, v. 69, 2016.
Pólen de abelha	Br, Ca, Cu, Fe, K, Mn, P, Rb, S, Sr, Zn	1. Secagem em estufa a 60°C. 2. Pulverização do pólen até obter partículas finas. 3. Pelletização com 7 toneladas de força. 4. Análise por fluorescência de raios-X (EDXRF) sem tratamento químico adicional.	EDXRF		FARIAS, R. A. et al. Journal of Food Composition and Analysis, v. 125, 2024.
Amostras ambientais (sedimentos e biológicas)	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Zn	1. Pesagem de 100-200 mg de amostra. 2. Digestão com 5 mL de HNO₃ (65%) em estufa a 60°C por 4 h. 3. Resfriamento até temperatura ambiente. 4. Filtragem com membrana de 0,45 µm para remoção de resíduos. 5. Diluição final com água ultrapura para análise.	HR-GFAAS		COSTA, P. G. et al. MethodsX, v. 13, p. 102896, 2024.

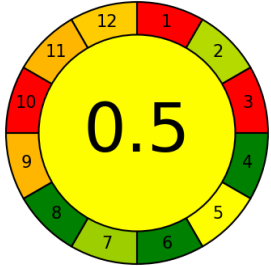
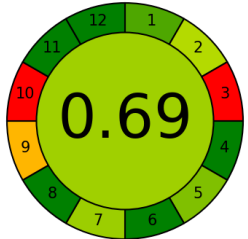
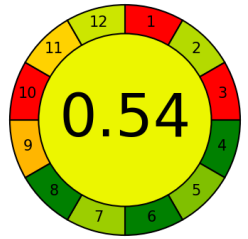
Suco de uva <i>Vitis labrusca</i>	Ca, K, Mg, Na	1. Seleção de uvas das variedades Bordo, Isabel e Niagara. 2. Extração do suco por prensagem manual. 3. Filtragem para separação de resíduos sólidos. 4. Análise direta do líquido sem necessidade de digestão química.	ICP-MS E FAAS		TOALDO, I. M. et al. <i>Food Chemistry</i> , v. 173, p. 527–535, 2015.
Óleos comestíveis	Na, Mg, Al, K, Ca, Sn, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, P	1. Adição de 0,5 g de óleo a 10 mL de Triton X-114 (1%) em HNO₃ diluído. 2. Agitação vigorosa em vórtex por 5 minutos para formação de emulsão. 3. Aquecimento a 60°C para quebra da emulsão. 4. Centrifugação a 3000 rpm por 10 minutos. 5. Coleta da fase aquosa para análise.	GF-AAS, ICP-MS		SILVA, A. F. et al. <i>Journal of Food Composition and Analysis</i> , v. 96, 2021.

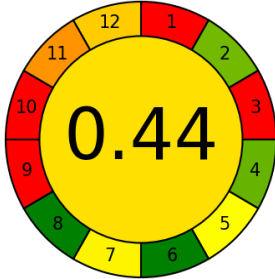
Cereais (digestão para metais pesados)	As, Cd, Hg, Pb	1. Pesagem de 700 mg de cereais triturados. 2. Digestão com 7 mL de HNO_3 (7 mol/L) em sistema de combustão assistida por micro-ondas (MIC). 3. Aquecimento gradual: i) 120°C por 12 min, ii) 180°C por 10 min, iii) 200°C por 15 min, iv) manutenção em 200°C por 20 min. 4. Resfriamento e análise direta.	AAS		SOUZA, J. P. et al. <i>Food Chemistry</i> , v. 321, p. 126715, 2020.
Polímeros (PMDI)	Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Ni	1. Pesagem de 23 mg de amostra sólida. 2. Introdução direta em forno de grafite (DS-GF AAS). 3. Ajuste de temperaturas de pirólise (400°C a 800°C) e atomização (1200°C a 2500°C). 4. Comparação dos resultados com digestão assistida por micro-ondas e MIC.	DS-GF AAS		RODRIGUES, L. F. et al. <i>Talanta</i> , v. 218, p. 121129, 2020.

Medicamentos líquidos orais e parenterais	Cd, Co, Hg, Ni, Pb, V	1. Mistura da amostra com o solvente eutético profundo (DES, DL-mentol e ácido decanoico). 2. Centrifugação para separação de fases. 3. Recuperação da fase orgânica contendo os analitos.	ICP OES		PINHEIRO, F. C. et al, <i>Analytica Chimica Acta</i> , v. 1185, p. 339052, 2021.
Biodiesel	Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, K, Si	1. Preparação de emulsão: adição de ácido fórmico (15% v/v) e Triton X-100 (0,1% m/v) à amostra. 2. Homogeneização. 3. Estabilização da emulsão (estável por 3 horas).	ICP OES		LISBOA, M. T. et al. <i>Braz. Chem. Soc.</i> , v. 25, n. 1, p. 143-151, 2014.
Farinha de trigo, batata, milho	Cl, S	1. Pesagem da amostra sólida diretamente no analisador elementar (DSS-EA). 2. Decomposição térmica no analisador (pirólise e combustão a alta temperatura).	DSS-EA e ICP-OES		SILVA, J. S. et al. <i>Food Chemistry</i> , v. 344, p. 128671, 2021.

Suco de uva	Sb	1. Preparação da solução: adição de HCl e NaBH₄. 2. Pré-redução no sistema automatizado. 3. Formação de hidretos na câmara de mistura.	HG-AFS		LIMA, E. A. et al. <i>Food Chemistry</i> , v. 381, p. 132194, 2022.
Sopas instantâneas	Cu, K, Mg, Mn, P, Zn	1. Digestão assistida por micro-ondas com solução de HNO₃ diluída. 2. Filtração para remover partículas não dissolvidas. 3. Preparação de solução final para análise.	MIP OES		CARVALHO, L. S. B. et al. <i>Journal of Food Composition and Analysis</i> , v. 86, p. 103376, 2020.

Peloides naturais (amostras de Águas de São Pedro, Paraty e Araxá)	Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Cd, Hg, As, Ca, Mg, K, Na, Si, Al.	1. Coleta: Amostras de peloides de Águas de São Pedro, Paraty e Araxá. 2. Secagem: Em estufa para remoção da umidade. 3. Moagem e Homogeneização: 4. Trituração para padronizar o tamanho de partícula. 5. Determinação de pH, potencial redox, umidade e perda por ignição. 6. Análises Mineralógicas: XRD para identificação das fases cristalinas. 7. Determinação de Elementos Traço: Técnicas XRF, NAA e GF-AAS. 8. Análise Radiológica: Espectrometria Gama para avaliar radioatividade.	XRD, XRF, NAA, GF-AAS, Espectrometria Gama		SILVA, R. M. et al. <i>Environmental Science Journal</i> , 2023.
Óleos comestíveis	Sn, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, P	1. Mistura do óleo com solução de Triton X-114 e HNO₃ 3%. 2. Agitação em vórtex (15 s). 3. Quebra da emulsão por aquecimento a 90°C por 60 min. 4. Separação das fases e análise da fase aquosa.	GF AAS e ICP-MS		SILVA, A. F. da et al. <i>Journal of Food Composition and Analysis</i> , v. 96, p. 103759, 2021.

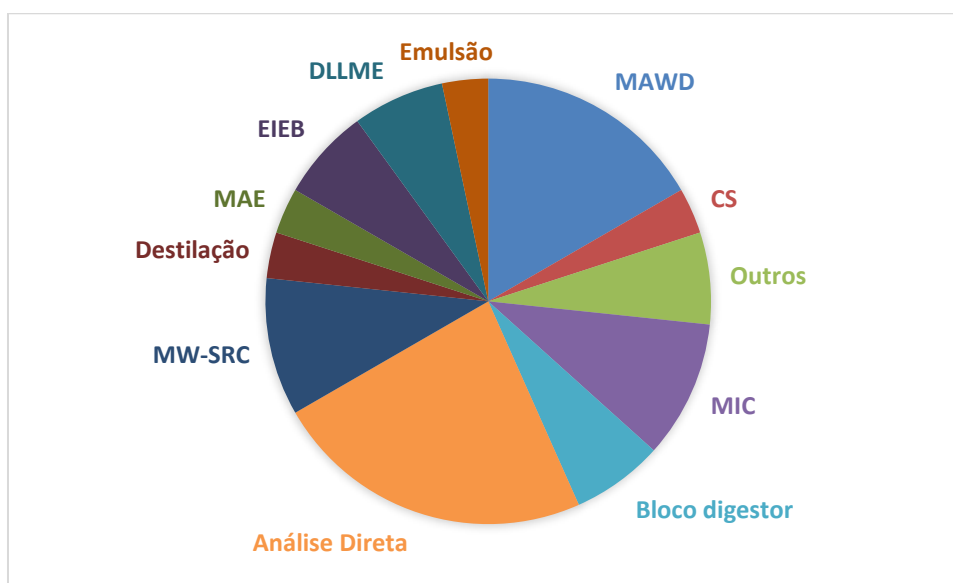
Queijos brancos brasileiros	Ca, K, P, Na, Zn	1. Digestão assistida por micro-ondas: 6 mL de HNO_3 2 mol/L + 2 mL de H_2O_2 a 140°C por 30 min. 2. Digestão por bloco: 6 mL de HNO_3 2 mol/L + 2 mL de H_2O_2 a 180°C por 80 min. 3. Diluição final para 20 mL com água ultrapura.	ICP OES		SANTOS, A. S. dos et al. <i>Journal of Food Composition and Analysis</i> , v. 123, p. 105608, 2023.
Glicerina (biodiesel)	Cl	1. Homogeneização da amostra. 2. Diluição com água e glicerina pura. 3. Análise direta por EDXRF sem reagentes adicionais.	EDXRF		PEDROZO-PENÃFIEL, M. J. et al. <i>Talanta Open</i> , v. 7, p. 100214, 2023.
Amostras de Ração Animal	Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Zn	1. Adição de HNO_3 2 mol/L e H_2O_2 27%. 2. Tratamento assistido por ultrassom (30 min a 60°C). 3. Centrifugação e coleta da fase aquosa para análise.	MIP OES		JOFRE, F. C. et al. <i>Advances in Sample Preparation</i> , v. 5, p. 100054, 2023.

Amostras farmacêuticas	As, Cd, Hg, Pb	1. Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) com solvente NADES. 2. Centrifugação e geração de vapor químico. 3. Análise por ICP OES.	ICP OES		ABELLÁN-MARTÍN, S. J. et al. <i>Advances in Sample Preparation</i>, v. 7, p. 100084, 2023.
Atum enlatado e sardinha enlatada	Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Zn (metais); Se (não metal); As (metaloide)	1. Pré-tratamento: Remoção do líquido (óleo/molho) e trituração da carne por 2 min. 2. Pesagem: 400 mg de amostra. 3. Adição de reagentes: 1,0 mL HNO₃ (65%) + 3,0 mL água ultrapura + 1,0 mL H₂O₂ (35%). 4. Digestão por micro-ondas: 5. Diluição: Ajuste do volume para 5,0 mL com água ultrapura.	ICP-OES		LIMA, N. V. de et al. <i>Data in Brief</i>, v. 35, p. 106865, 2021..
Goma xantana	Cd, Pb	1. Digestão ácida com HNO₃ em sistema de refluxo adaptado. 2. Aquecimento no bloco digestor a 220°C por 3 horas. 3. Análise dos elementos digeridos.	GF AAS		SOUZA, A. O. et al. <i>Química Nova</i>, v. 38, n. 2, p. 209-213, 2015.

Fonte: Própria Autora.

O preparo de amostras é um dos aspectos mais críticos na análise química, pois influencia diretamente a quantidade de resíduos gerados, a toxicidade dos reagentes utilizados e o tempo necessário para a análise. No contexto da GAC, a escolha do método de preparo deve priorizar abordagens que reduzam o impacto ambiental, sem comprometer a qualidade dos resultados. Na Figura 6, estão apresentados os métodos de preparo de amostras empregados nesta revisão.

Figure 6 - Métodos de preparo de amostras.



Fonte: Própria autora.

Os métodos de preparo de amostras mais empregados para a determinação elementar são a digestão assistida por micro-ondas (MAWD), incluindo a digestão assistida por micro-ondas em câmara de reação única (MW-SRC), a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), incluindo a DLLME com solventes eutéticos (DES) (ANSCHAU *et al.*, 2019; ABELLÁN-MARTÍN *et al.*, 2023; MULLER *et al.*, 2017).

A MAWD é um método de decomposição de matrizes orgânicas e inorgânicas amplamente utilizado na preparação de amostras para análise elementar. Essa técnica possibilita maior controle sobre as condições da reação, reduzindo o tempo de digestão e o consumo de reagentes agressivos. De acordo com Muller *et al.* (2017), a MAWD tem sido aplicada com sucesso na digestão de alimentos ricos em carboidratos, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, o que resulta em uma menor acidez residual nos digeridos e reduz interferências nas análises por ICP-OES e ICP-MS. Além disso, o método se destaca por ser uma alternativa mais sustentável em relação à digestão convencional com ácido nítrico concentrado. O uso de reagentes menos agressivos contribui para a minimização de resíduos

tóxicos e para a segurança do analista, sendo compatível com os princípios da Química Analítica Verde.

A MW-SRC representa uma evolução da MAWD, permitindo a digestão de amostras em um sistema fechado de alta pressão. Anschau *et al.* (2019) indicam que essa abordagem possibilita um maior controle de temperatura e pressão, favorecendo a decomposição de matrizes complexas, como alimentos medicinais, com alta eficiência. O MW-SRC se beneficia do uso exclusivo de peróxido de hidrogênio como oxidante, o que elimina a necessidade de ácidos minerais concentrados. Isso leva os digeridos que têm uma acidez menor, que podem ser analisados pela tecnologia de plasma indutivamente acoplado e o processo pode ser reduzido em impacto ambiental. De modo igual, essa tecnologia reduz a perda de componentes imperceptíveis e garante a precisão dos resultados analíticos.

A (DLLME) é um método recente que facilita a pré-concentração de analitos em amostras complexas usando pequenas quantidades de solventes orgânicos. A equipe de Abellán-Martín relatou. (2023), esse método é altamente eficaz na extração de componentes traço, como arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo, quando combinado com ICP-OES, essa técnica também é muito eficiente na detecção desses componentes. O conceito de DLLME é baseado na rápida propagação de um solvente que está extraindo analitos em uma fase aquosa, isso cria pequenas gotículas que aumentam o contato entre as fases e facilitam a extração desses analitos. Este método é notável por sua alta taxa de recuperação, baixo custo de operação e menor impacto ambiental, também é uma alternativa promissora para preparação de amostras na determinação da composição elementar.

Uma variante sustentável da DLLME é a utilização de (DES) como fase extratora, substituindo solventes orgânicos convencionais. Conforme apontado por Abellán-Martín *et al.* (2023), os DES são compostos biodegradáveis e de baixa toxicidade, obtidos pela combinação de doadores e aceptadores de ligações de hidrogênio. A aplicação da DLLME com DES melhora a seletividade e sensibilidade do método, além de atender aos princípios da Química Analítica Verde. A combinação da técnica com geração química de vapor (CVG) permite um aumento significativo na sensibilidade analítica, tornando-a uma ferramenta eficaz para a determinação de metais pesados em amostras farmacêuticas e ambientais.

No estudo de Pinheiro *et al.* (2021), essa abordagem foi aplicada para a determinação de impurezas elementares em medicamentos orais e parenterais utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O método proposto empregou um (DES) sintetizado a partir de DL-mentol e ácido decanoico, garantindo um procedimento mais seguro e alinhado aos princípios da Química Analítica Verde (GAC). Os autores

demonstraram que a extração e pré-concentração de elementos como Cd, Co, Hg, Ni, Pb e V puderam ser otimizadas por meio da técnica de DLLME baseada em DES, obtendo fatores de enriquecimento elevados (média de 60 vezes) e baixos limites de quantificação (LOQ), permitindo a detecção de metais em níveis inferiores aos limites recomendados pela Farmacopeia dos Estados Unidos (Pinheiro *et al.*, 2021).

No geral a digestão assistida por micro-ondas tem sido amplamente empregada devido sua elevada eficiência de decomposição de matrizes orgânicas. No entanto, demanda um elevado consumo de energia durante as decomposições e o custo de aquisição e manutenção dos fornos micro-ondas são bastante elevados.

Além disso, a formação de emulsões também tem sido explorada como uma alternativa para a preparação direta de amostras, como no caso da determinação de metais em biodiesel, utilizando a formação de emulsões com ácidos e surfactantes. Esta técnica é eficiente e não requer solventes orgânicos, além de proporcionar baixos limites de detecção (SILVA *et al.*, 2021 e LISBOA *et al.*, 2014).

Através da utilização do software AGREE, os métodos que eliminaram solventes orgânicos ou reduziram o uso de reagentes tóxicos receberam pontuações elevadas (0.65 - 0.70). O estudo realizado por Pinheiro *et al.* (2021) aplicou a DLLME-DES para a determinação de metais traço em amostras farmacêuticas, substituindo solventes tóxicos convencionais por alternativas biodegradáveis, o que resultou em um alto score de sustentabilidade (PINHEIRO *et al.*, 2021). De forma complementar, a análise de pólen de abelha utilizando Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF), proposta por Farias *et al.* (2024), obteve uma excelente pontuação, pois eliminou completamente a necessidade de preparo de amostras, reduzindo o consumo de reagentes químicos e resíduos gerados (FARIAS, R. A. *et al.*, 2024).

Em contrapartida, métodos que ainda utilizam digestões com ácidos concentrados tiveram pontuações inferiores (0,34. - 0.47). Entre os trabalhos com as menores pontuações, os principais fatores que influenciaram a avaliação foram o uso de reagentes tóxicos, a dependência de processos off-line e a baixa automação dos métodos. Os artigos que obtiveram as menores notas incluem:

1. Sushi commercialized in Brazil: Organic Hg levels and exposure intake evaluation (PAIVA *et al.*, 2016) – Pontuação: 0,34
 - Fatores que reduziram a pontuação: O método empregado dependeu de digestão ácida convencional, utilizando ácidos fortes e gerando um volume considerável de resíduos. Além disso, o processo foi inteiramente off-line, exigindo preparo extenso da amostra
-

-
2. A simple, low-cost and fast sample preparation method for fluorine determination by ISE in leguminous seeds and oilseeds (CRESTANI *et al.*, 2023) – Pontuação: 0,39
 - Fatores que reduziram a pontuação: O método requer um volume considerável de amostra e apresenta baixa automação, tornando o processo mais dependente do operador. Além disso, a técnica envolve reagentes sintéticos, que não são de fontes renováveis
 3. Multivariate optimization for the development of a sample preparation procedure and evaluation of calibration strategies for nutrient elements determination in handmade chocolate (COSTA *et al.*, 2019) – Pontuação: 0,40
 - Fatores que reduziram a pontuação: Embora o método tenha sido otimizado por quimiometria, ele ainda depende de reagentes ácidos fortes, gerando resíduos corrosivos. Além disso, a etapa de calibração e análise não foi automatizada, o que impactou negativamente a pontuação
 4. Determinação de Cd e Pb em amostras de goma xantana por GF AAS (SOUZA *et al.*, 2015) – Pontuação: 0,47
 - Fatores que reduziram a pontuação: O método depende de digestão úmida convencional, com o uso de HNO_3 e H_2O_2 , além de apresentar um tempo de preparo elevado. Outro ponto negativo foi o consumo energético relativamente alto, já que a técnica empregada requer controle térmico rigoroso.

Na Figura 6, entre os métodos destacados, a extração assistida por ultrassom (USAE) e a extração assistida por infravermelho (IRAE) são estratégias emergentes que oferecem eficiência analítica com menor impacto ambiental. O USAE utiliza ondas ultrassônicas para dispersar os solventes na matriz da amostra, promovendo uma extração mais eficiente dos analitos e reduzindo significativamente o tempo de análise. Já a IRAE emprega radiação infravermelha para facilitar o aquecimento e a extração dos analitos, sendo uma alternativa vantajosa para matrizes complexas, pois proporciona maior eficiência energética e preservação da integridade dos compostos analisados (JOFRE *et al.*, 2023).

Além dos métodos tradicionais, a categoria denominada “Outros” no gráfico inclui abordagens que vêm sendo exploradas para aprimorar os processos de preparo de amostras. No estudo de Costa *et al.* (2024), foram avaliados diferentes protocolos de digestão, incluindo NO (Ácido nítrico em estufa de secagem), ARO (Água-régia em estufa de secagem), NFO (Ácidos nítrico e fluorídrico em estufa de secagem) e NM (Ácido nítrico em forno de micro-ondas). A digestão com HNO_3 em estufa (NO) apresentou as maiores taxas de recuperação (80%–100%), sendo considerada uma alternativa confiável e de menor impacto ambiental.

O método ARO, utilizando água-régia, foi testado para a decomposição de matrizes biológicas, enquanto o NFO, que inclui ácido fluorídrico, foi empregado para a digestão de sedimentos marinhos. Já o método NM, baseado na digestão com ácido nítrico em forno de micro-ondas, mostrou eficiência comparável aos demais, sendo uma alternativa viável para amostras ambientais de pequena massa. Esses métodos oferecem diferentes vantagens em termos de recuperação e seletividade, contribuindo para a melhoria das análises ambientais.

A escolha do método de preparo de amostras deve considerar fatores como tipo de matriz, concentração dos analitos e compatibilidade com a técnica analítica empregada. Métodos inovadores como USAE e IRAE demonstram grande potencial para substituir procedimentos tradicionais, como digestões ácidas agressivas e uso excessivo de solventes tóxicos, tornando-se alternativas mais alinhadas com os princípios da sustentabilidade (JOFRE *et al.*, 2023).

Dessa forma, a busca por métodos de preparo de amostras mais sustentáveis e eficientes continua sendo uma tendência crescente na Química Analítica. A adoção de técnicas como USAE, IRAE e estratégias emergentes na categoria “Outros” evidencia o compromisso da ciência analítica com a redução do impacto ambiental, menor consumo de reagentes e aprimoramento da qualidade dos resultados analíticos.

Os métodos de preparo de amostras analisados nesses estudos variaram conforme a matriz investigada e a técnica analítica escolhida. A MAWD foi um dos métodos mais recorrentes, sendo aplicada na decomposição de amostras biológicas e alimentares devido à sua elevada eficiência de decomposição (YANG *et al.*, 2024). Empregaram a MAWD na análise de cereais, permitindo a determinação de As, Cd, Hg e Pb por GFAAS – utilizada para a determinação de Cd e Pb e Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Químico (CVG-AAS) – utilizada para a determinação de As e Hg. Apesar da eficiência, essa técnica ainda requer volumes consideráveis de reagentes ácidos concentrados, resultando em uma pontuação intermediária score 0,51 na avaliação pelo software AGREE.

Outro método analisado, foi a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB), aplicada na determinação de Sn em óleos vegetais por GF AAS e ICP-MS. Essa abordagem demonstrou uma vantagem significativa, pois eliminou a necessidade de solventes tóxicos, reduzindo o impacto ambiental sem prejudicar a sensibilidade analítica.

Vale ressaltar que, a DLLME usando solventes eutéticos profundos foi empregada para a determinação de As, Cd, Hg, Pb em fármacos, destacando-se como uma alternativa altamente sustentável score 0,57, uma vez que substitui solventes orgânicos tóxicos por compostos biodegradáveis. De maneira semelhante, Rodrigues *et al.* (2020) propuseram um método de amostragem direta com espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (DS-GF AAS) para a determinação de impurezas metálicas (Cr, Fe, Mg, Mn, Na e Ni) em matérias-primas para a produção de poliuretano, permitindo uma extração eficiente com menor consumo energético quando comparado às digestões ácidas tradicionais

Alguns estudos apresentaram desvantagens significativas devido ao uso de métodos de preparo que ainda dependem de digestões ácidas ou empregam grandes volumes de solventes e reagentes tóxicos. No estudo de Souza *et al.* (2020), que avaliou a digestão de cereais para a determinação de As, Cd, Hg e Pb utilizando HNO_3 e H_2O_2 como oxidantes, a pontuação foi considerada intermediária (0.50 – 0.55) devido ao impacto ambiental associado à geração de resíduos ácidos (Souza *et al.*, 2020).

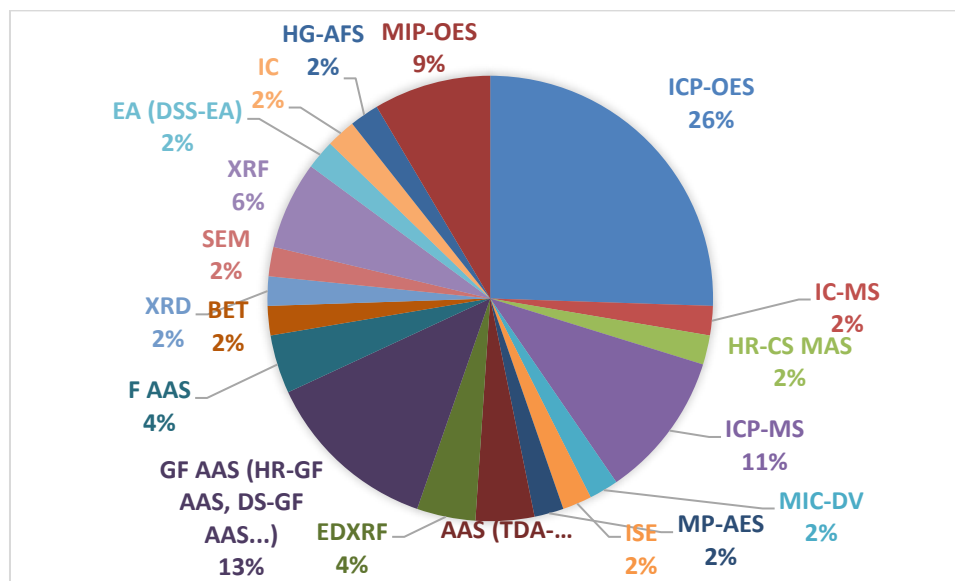
Outro fator que influenciou a pontuação dos estudos foi a energia consumida nos processos analíticos. Métodos como a MW-SRC e a combustão induzida por micro-ondas em frascos descartáveis MIC-DV apresentaram pontuações moderadas (0,55), pois, apesar de otimizarem a eficiência de decomposição das amostras, ainda requerem o uso de energia elétrica em altas temperaturas e pressões (Muller *et al.*, 2017).

O estudo de Carvalho *et al.* (2022), que utilizou espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) e digestão ácida assistida por micro-ondas (MAWD) para a análise de amostras de pescado, obteve um score de 0,48, pois, apesar de sua eficiência analítica, o uso de ácidos minerais concentrados ainda é um fator crítico.

5.2.2 Técnicas de determinação

A escolha da técnica analítica de determinação influencia diretamente o quão verde pode ser o método, pois influencia no consumo de reagentes, na necessidade de preparo de amostra, no consumo energético, entre outras características. Na Figura 7, estão apresentadas as técnicas de determinação mais empregadas nesta revisão.

Figure 7 - Técnicas analíticas de determinação.



Fonte: Própria Autora.

O uso das técnicas ICP OES e ICP-MS predomina nos estudos, especialmente pela sua capacidade multielementar e a técnica ICP-MS também se destaca por sua elevada sensibilidade. A (ICP-MS) e a (ICP-OES) têm se destacado na determinação elementar, oferecendo alta sensibilidade e precisão em diversas matrizes. Um exemplo disso é o trabalho de Silva *et al.* (2021), que desenvolveu um método inovador para a extração e quantificação de estanho em óleos comestíveis. Utilizando ICP-MS, a pesquisa demonstrou a eficiência da técnica para detectar baixos teores do elemento, com potencial para aplicação na análise de outros metais. A abordagem não apenas melhorou a sensibilidade da detecção, mas também ampliou as possibilidades de monitoramento da contaminação em alimentos. Em relação a quantificação dos elementos Cd, Cu, Fe, Mn e Zn no estudo de Santos Costa *et al.* (2022) foi realizada por ICP OES, uma técnica sensível que utiliza plasma induzido por indução para detectar as linhas de emissão dos elementos. A calibração foi feita com uma solução padrão multi-elementar, e as condições da extração foram otimizadas com (MAE) utilizando (NADES), resultando em boas recuperações e alta precisão nos resultados.

Técnicas como o (DSS-EA) vêm ganhando espaço por permitirem a análise direta das amostras, minimizando o número de etapas. A análise pelo software AGREE revelou que métodos que empregam análise direta de amostras sólidas, como o DSS-EA, obtiveram as melhores pontuações (0.66 - 0.70), uma vez que eliminam a necessidade de reagentes tóxicos e etapas de preparo agressivas (Rodrigues *et al.*, 2020). Por outro lado, técnicas como GF AAS e

ICP OES obtiveram scores intermediários (0.50 - 0.65) devido ao consumo de energia e ao uso de gases inertes.

A análise dessas técnicas e métodos de preparo indica que, apesar de serem menos frequentemente relatados nos artigos revisados, esses procedimentos possuem um importante papel na diversificação das abordagens analíticas e na busca por alternativas mais sustentáveis.

A busca por métodos analíticos mais sustentáveis tem sido um foco crescente na GAC, especialmente para a determinação elementar em diversas matrizes. A necessidade de reduzir o impacto ambiental das análises químicas impulsiona o desenvolvimento de novas abordagens que minimizem o uso de reagentes tóxicos, otimizando a eficiência energética e reduzindo a geração de resíduos, sem comprometer a qualidade dos resultados.

A escolha da técnica analítica influencia diretamente o impacto ambiental do método empregado, sendo fundamental para a sustentabilidade da análise química. Entre as técnicas utilizadas nos estudos revisados, a ICP OES e a ICP-MS foram as mais empregadas, devido à sua alta sensibilidade e capacidade de quantificação multi-elementar. No entanto, essas técnicas apresentam desafios relacionados ao alto consumo de energia e à necessidade de gases auxiliares, o que resultou em pontuações intermediárias (scores variaram de 0,38 a 0,70) na avaliação pelo software AGREE.

Por outro lado, os métodos baseados em EDXRF foram considerados mais verdes (scores 0,6 e 0,73, respectivamente), pois permitem a análise direta das amostras, eliminando etapas de preparo que envolvem reagentes agressivos. Farias *et al.* (2024) aplicaram a técnica de EDXRF na análise de pólen de abelhas brasileiras, destacando que "a fluorescência de raios X por dispersão de energia é uma técnica viável para avaliar a composição do pólen como uma alternativa rápida e ambientalmente amigável".

Pedrozo-Penãfiel *et al.* (2023) desenvolveram uma abordagem verde para a determinação direta de cloro em glicerina proveniente da produção de biodiesel, enfatizando que a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia forneceu determinação direta e precisa, confiando na calibração externa e evitando o uso de reagentes tóxicos. Nestes estudos, a EDXRF foi aplicada na determinação de Macronutrientes: Potássio (K), Cálcio (Ca), Fósforo (P), Enxofre (S), Zinco (Zn).

- Micronutrientes e outros elementos: Bromo (Br), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Rubídio (Rb), Estrôncio (Sr).

O estudo visava a classificação do pólen por composição mineral e sua relação com o solo e biomas regionais do Brasil. E o segundo trabalho analisado o elemento por EDXRF:

- Cloro (Cl) – O objetivo do estudo foi a determinação direta do teor de cloro em glicerina, evitando preparo de amostras agressivo e contribuindo para uma abordagem sustentável. Comparação com outras técnicas analíticas e calibração por padrões para garantir exatidão dos resultados. Ambos os trabalhos destacam o EDXRF como uma técnica ambientalmente amigável, sendo uma alternativa eficaz para análise elementar em diferentes matrizes.

Os resultados obtidos nesta revisão indicam que há um movimento crescente na substituição de métodos convencionais por abordagens mais sustentáveis na Química Analítica.

A eliminação de solventes orgânicos e ácidos minerais concentrados, a automação de processos e a miniaturização das técnicas analíticas são estratégias fundamentais para minimizar impactos ambientais e melhorar a eficiência das análises elementares. No entanto, apesar dos avanços observados, desafios ainda persistem, principalmente na redução do consumo energético de técnicas como a ICP-MS e GF AAS. A continuidade dos esforços para o desenvolvimento de novas metodologias alinhadas aos princípios da GAC será essencial para consolidar um modelo analítico verdadeiramente sustentável. A integração de novas tecnologias, como a XRF, representa uma tendência promissora para o futuro da GAC, promovendo análises mais rápidas, econômicas e ecologicamente corretas.

A avaliação dos estudos desta revisão utilizando o software AGREE permitiu uma análise detalhada sobre a sustentabilidade dos métodos de preparo de amostras e técnicas analíticas aplicadas à determinação elementar. O software AGREE é uma ferramenta essencial para mensurar o grau de aderência das metodologias analíticas aos 12 Princípios da GAC, fornecendo pictogramas e pontuações que ajudam a comparar o impacto ambiental de diferentes abordagens. Os resultados da avaliação evidenciam tanto vantagens quanto desvantagens nas técnicas utilizadas nos artigos analisados.

Os avanços na área demonstram que a substituição de métodos convencionais por abordagens mais sustentáveis está se tornando uma realidade na Química Analítica Verde. A eliminação de solventes orgânicos e ácidos minerais agressivos, a automação de processos e a miniaturização das técnicas analíticas são estratégias promissoras para reduzir impactos ambientais e melhorar a eficiência dos métodos. O desenvolvimento de novas metodologias alinhadas aos princípios da Química Analítica Verde será essencial para consolidar um modelo analítico verdadeiramente sustentável, promovendo análises mais rápidas, econômicas e ecologicamente corretas.

6 CONCLUSÃO

A crescente preocupação com questões ambientais e a busca por métodos analíticos que minimizem o impacto ecológico têm promovido um avanço significativo na Química Analítica Verde no Brasil. A análise dos estudos revisados demonstra a diversidade e a eficácia das técnicas analíticas aplicadas a diferentes matrizes, incluindo alimentos, medicamentos e amostras ambientais. Métodos como ICP OES, ICP-MS e AAS têm se mostrado fundamentais na detecção/determinação de elementos essenciais e potencialmente tóxicos, contribuindo para a segurança alimentar e a preservação da saúde pública.

A importância da preparação adequada de amostras é um dos principais destaques na pesquisa, evidenciando que a escolha de métodos eficientes e sustentáveis pode impactar diretamente a precisão e a confiabilidade dos resultados analíticos. Inovações, como a combustão iniciada por micro-ondas, os métodos miniaturizados de extração como a DLLME e a utilização de solventes eutéticos naturais, refletem a tendência de integrar a sustentabilidade nos processos analíticos, promovendo a substituição de reagentes tóxicos e agressivos e a minimização de resíduos.

Além disso, o monitoramento dos elementos tóxicos e a avaliação de suas concentrações em matrizes biológicas e ambientais são cruciais para a saúde humana e a proteção do meio ambiente. Os estudos demonstram que a presença de elementos como As, Cd, Hg e Pb pode ter sérias implicações para a saúde, reforçando a necessidade de um controle rigoroso e contínuo sobre produtos alimentícios e farmacêuticos.

Por fim, a interconexão entre saúde, segurança alimentar e proteção ambiental se revela como um aspecto central que deve guiar futuras pesquisas e práticas analíticas. A colaboração entre diferentes áreas do conhecimento é essencial para desenvolver abordagens integradas que assegurem um futuro mais sustentável e saudável. A contínua inovação nas técnicas de análise e a adoção de métodos sustentáveis são fundamentais para enfrentar os desafios contemporâneos e garantir a qualidade dos alimentos e a saúde pública no Brasil e no mundo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- ABELLÁN-MARTÍN, S. J. et al. **Synergistic combination of natural deep eutectic solvent and chemical vapor generation for trace determination of As, Cd, Hg and Pb in drug samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** *Advances in Sample Preparation*, v. 7, 2023.
- ALMEIDA, M. F. L. Química Verde: desafios para o desenvolvimento sustentável. **Revista de Química Industrial**, v. 34, n. 4, p. 55-63, 2012.
- Analytical GREENness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14,
- ANASTAS, P.; WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ANSCHAU, K. F. et al. **A novel strategy for medical foods digestion and subsequent elemental determination using inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** *Microchemical Journal*, v. 147, p. 1055–1060, 2019.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 7. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2021.
- BIZZI, C. A. et al. Development of an Eco-friendly Sample Preparation protocol for metals determination in food samples: Oxygen Pressurized Single Reaction Chamber using Diluted Nitric Acid. **Analytical Methods**, v. 13, p. 5555-5563, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ay/d1ay01510a>. Acesso em: 8 set. 2024.
- BORGES, K. B. et al. **Introdução ao preparo de amostras. Preparo de amostras para análises de compostos orgânicos**. 2. ed. São Paulo: Editora LTC, 2022.
- CAMERA, A. S. et al. **Method development and validation for sulfur determination via CS molecule in petroleum green coke by high resolution continuum source molecular absorption spectrometry.** *Microchemical Journal*, v. 134, p. 301–308, 2017.
- CARVALHO, A. M.; PEREIRA, P. R. **Técnicas de Minimização de Resíduos em Análises Químicas.** *Chem. Ecol. Health*, v. 39, n. 4, p. 309-322, 2022.
- CARVALHO, L. S. B. et al. **Microwave induced plasma optical emission spectrometry for multielement determination in instant soups.** *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 86, 2020.
- CARVALHO, R. A. et al. **Microwave digestion of fish samples for elemental analysis by ICP-MS.** *Food Chemistry*, v. 132, p. 225-232, 2022.
- CORRÊA, A. G.; ZUIN, A. G. **Princípios Fundamentais da Química Verde**. 3. ed. São Carlos: Editora Edufscar, 2019.
- COSTA, F. S. et al. **Natural deep eutectic solvent-based microwave-assisted extraction in the medicinal herb sample preparation and elemental determination by ICP OES.** *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 109, 2022.
-

COSTA, P. G. et al. **A reliable method to prepare milligram size environmental samples to quantify metal(loid)s by high-resolution graphite furnace atomic absorption spectrometry.** *MethodsX*, v. 13, 2024.

COSTA, V. C. et al. **Multivariate optimization for the development of a sample preparation procedure and evaluation of calibration strategies for nutrient elements determination in handmade chocolate.** *Microchemical Journal*, v. 150, 2019.

CRESTANI, P. C. et al. **A simple, low cost and fast sample preparation method for fluorine determination by ISE in leguminous seeds and oilseeds.** *Food Chemistry*, v. 429, 2023.

DUARTE, R. C. C. et al. **Avaliação da verdura de atividades laboratoriais de síntese química no ensino superior.** 1. ed. São Paulo: Editora Saraiva, 2023.

FARIAS, L. A. et al. **Vinte anos de química verde: Conquistas e desafios.** 3. ed. São Paulo: Editora Atlas, 2021.

FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. **Vinte anos de química verde: Conquistas e desafios.** 3. ed. São Paulo: Editora Química Nova, 2021.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 50, p. 78-84, 2013.

GAMA, M. R. et al. An overview of the Brazilian contributions to Green Analytical Chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 2, p. 235-248, 2020.

HIDALGO, M. J. et al. **Elemental tracer determination and modeling for geographical origin designation of sweet oranges.** *Journal of Agriculture and Food Research*, v. 18, 2024.

JOFRE, F. C. et al. **Assessing the greenness of optimized ultrasound and infrared assisted extraction through analytical metrics.** *Advances in Sample Preparation*, v. 5, 2023.

KICKOFEL, L. et al. Feasibility of matrix solid-phase dispersion combined with HR-CS FAAS for determination of copper in milk-based infant foods. **Food Chemistry**, v. 281, p. 47-52, 2024.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar.** 2. ed. São Paulo: EditSBQ, 2017.

LIMA, E. A. et al. **Fast automated method for the direct determination of total antimony in grape juice samples by hydride generation and atomic fluorescence spectrometric detection without external pretreatment.** *Food Chemistry*, v. 381, 2022.

LISBOA, M. A. et al. **ICP-OES determination of metals in biodiesel: A green chemistry approach.** *Spectrochimica Acta Part B*, v. 80, p. 102-108, 2014.

LISBOA, M. T. et al. **An Easy and Fast Procedure for the Determination of Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, K and Si in Biodiesel by ICP OES Using Emulsification as Sample Preparation Strategy.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 1, p. 143–151, 2014.

MACHADO, A. A. S. C. **Métricas da Química Verde – A produtividade atômica**. 1. ed. São Paulo: Editora Manole, 2023.

MACHADO, A. A. S. C. **Métricas da Química Verde – A produtividade atômica**. ed.1.

MALINOWSKI, M. H. M. et al. Vortex-assisted matrix solid-phase dispersion: An eco-friendly alternative for the determination of halogens in edible seaweed. **Journal of Chromatography A**, v. 1632, p. 461660, 2020.

MALINOWSKI, Maiara Helena de Melo *et al.* Vortex-assisted matrix solid-phase dispersion: An eco-friendly alternative for the determination of halogens in edible seaweed. **Journal of Chromatography A**, v. 1632, p. 461660, 2020.

MARTINS, J. A.; LIMA, G. F. Métodos de Determinação Elementar e Sustentabilidade. *J. Sustain. Anal. Chem.*, v. 5, n. 1, p. 112-128, 2021.

MELLO, M. L. et al. **Evaluation of recycle and reuse of nitric acid from sample digests by sub-boiling distillation**. *Microchemical Journal*, v. 157, 2020.

MELO, J. S. et al. **Determination of heavy metals in vegetable oils by ICP-MS: Optimization and green analytical chemistry perspective**. *Analytical Methods*, v. 15, p. 375-389, 2021.

MULLER, E. I. et al. **Green microwave-assisted wet digestion method of carbohydrate-rich foods with hydrogen peroxide using single reaction chamber and further elemental determination using ICP-OES and ICP-MS**. *Microchemical Journal*, v. 134, p. 257–261, 2017.

NOWAK, P. M.; KOŚCIELNIAK, P. How can the greenness of analytical procedures be estimated? A hypothetical series of steps. **Analytical Chemistry**, v. 91, p. 10343-10352, 2019. p. 10076-10082, 2020.

PAIVA, E. L. et al. **Sushi commercialized in Brazil: Organic Hg levels and exposure intake evaluation**. *Food Control*, v. 69, p. 115-123, 2016.

PEDROZO-PEÑAFIEL, M. J. et al. **Direct determination of chlorine in the glycerin by-product of biodiesel production: A green approach using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry**. *Talanta Open*, v. 7, 2023.

PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M. AGREE—Analytical GREEnness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076-10082, 2020.

PINHEIRO, D. F. et al. **DLLME-DES for green sample preparation in pharmaceutical analysis**. *Analytica Chimica Acta*, v. 120, p. 205-214, 2021.

PINHEIRO, F. C. et al. **Dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for elemental impurities determination in oral and parenteral drugs by inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. *Analytica Chimica Acta*, v. 1185, 2021.

PITANGA, A. F. Crise da Modernidade, Educação Ambiental, Educação para o

Desenvolvimento Sustentável e Educação em Química Verde: (Re)pensando paradigmas. **Revista Ensaio**, v. 18, n. 3, Belo Horizonte, 2022.

PITANGA, A. F. Crise da Modernidade, Educação Ambiental, Educação para o Desenvolvimento Sustentável e Educação em Química Verde: (Re)pensando paradigmas. **Revista Ensaio**. v.18. n.3. Belo Horizonte, 2022.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. 6. ed. São Paulo: **Editora Química Nova**, 2023.

RIBEIRO, M. G. T. C; MACHADO, A. A. S. C. Novas métricas holísticas para avaliação da veracidade de reações de síntese em laboratório. ed.1. **Editora FGV**. Rio de Janeiro, 2020.

RODRIGUES, L. F. et al. **Feasibility of DS-GF AAS for the determination of metallic impurities in raw material for polymers production**. *Talanta*, v. 218, 2020.

SANTOS, A. S. et al. **Concentrations of macro and microelement in Brazilian white cheeses: Evaluating sample preparation procedures and estimation of dietary intake**. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 123, 2023.

SILVA, A. F. et al. **Analytical extraction procedure combined with atomic and mass spectrometry for the determination of tin in edible oil samples, and the potential application to other chemical elements**. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 96, 2021.

SILVA, J. S. et al. **A solid sampling approach for direct determination of Cl and S in flour by an elemental analyzer**. *Food Chemistry*, v. 344, 2021.

SILVA, L. M. et al. **EDXRF analysis of metals in bee pollen: A green alternative for elemental determination**. *Journal of Environmental Science*, v. 78, p. 310-322, 2021.

SILVA, M. R. et al. Determinação de elementos essenciais e tóxicos em alimentos. **Food Chemistry**, v. 219, p. 546-551, 2017.

SILVA, S. J.; COSTA, M. F. L. Inovações em Química Analítica Verde no Brasil: 2013-2023. **Rev. Bras. Quím. Anal.**, v. 58, n. 2, p. 202-215, 2023.

SOUZA, A. O. et al. **Determinação de Cd e Pb em amostras de goma xantana por GF AAS**. *Química Nova*, v. 38, n. 2, p. 209-213, 2015.

SOUZA, J. P. et al. **Evaluation of sample preparation methods for cereal digestion for subsequent As, Cd, Hg and Pb determination by AAS-based techniques**. *Food Chemistry*, v. 321, 2020.

SOUZA, R. P. et al. **Microwave digestion of cereals for toxic metal determination: A sustainable approach**. *Food Control*, v. 118, p. 135-145, 2020.

TOALDO, I. M. et al. **Bioactive potential of Vitis labrusca L. grape juices from the Southern Region of Brazil: Phenolic and elemental composition and effect on lipid peroxidation in healthy subjects**. *Food Chemistry*, v. 173, p. 527–535, 2015.

TOBISZEWSKI, M.; ORŁOWSKI, A. A perspective of green sample preparation in

chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1387, p. 116-122, 2015.

YANG, S. G. N. S. et al. **Multi-elemental exposure assessment through concentrations in hair of free-ranging capybaras (*Hydrochoerus hydrochaeris* Linnaeus, 1766) in the Atlantic Forest remnants, Northeast of Brazil.** *Chemosphere*, v. 262, 2021.
