
AVALIAÇÃO INTEGRADA DA SUSTENTABILIDADE E DA APLICABILIDADE DE UM MÉTODO DE DIGESTÃO ÁCIDA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SEDIMENTOS POR ICP-MS UTILIZANDO AS MÉTRICAS AGREE E BAGI

Cássio A. S. Oliveira^{a,*}, Ézio Sargentini Jr.^b, Daniele Kasper^c e Amauri A. Menegário^d

^aDepartamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, 69077-000 Manaus – AM, Brasil

^bCoordenação de Dinâmica Ambiental, Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia, 69067-375 Manaus – AM, Brasil

^cInstituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

^dCentro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 13506-900 Rio Claro – SP, Brasil

Recebido: 19/12/2025; aceito: 27/03/2026; publicado online: 07/04/2026

*e-mail: cso.augusto@gmail.com

ORCID:

Cássio A. S. Oliveira: <https://orcid.org/0000-0001-8987-7316>

Etapas de coleta e preparo das amostras de sedimento, incluindo homogeneização e peneiramento da fração fina ($< 75 \mu\text{m}$), conforme protocolos internacionalmente adotados para estudos geoquímicos.¹

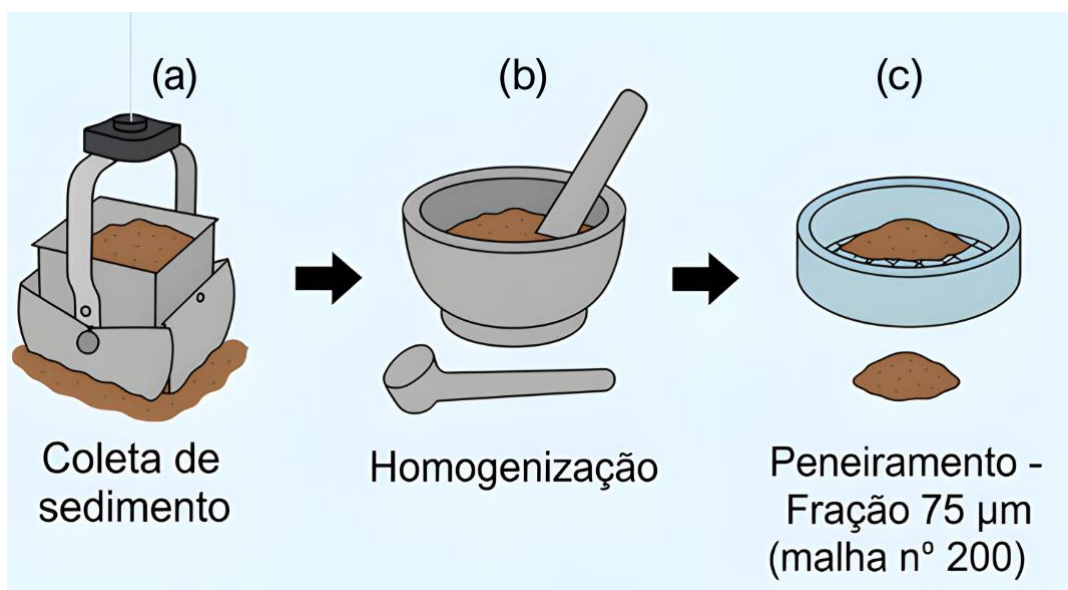


Figura 1S. Etapas de preparo das amostras de sedimento para análise geoquímica da fração fina: (a) coleta com draga de Ekman; (b) homogeneização em almofariz de ágata; (c) peneiramento em malha No. 200 ($< 75 \mu\text{m}$), conforme protocolos internacionalmente adotados para estudos geoquímicos¹

Fluxograma da solubilização ácida a quente das amostras de sedimento seguida da determinação instrumental por ICP-MS equipada com sistema de dessolvatação Apex-Q, conforme descrito na literatura especializada e no método EPA 3051A.²⁻⁴

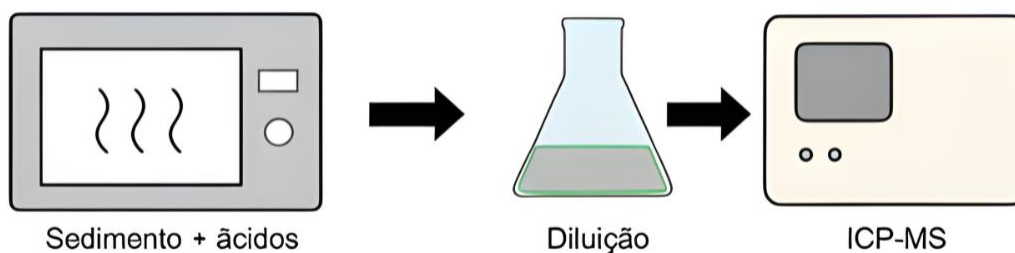


Figura 2S. Fluxograma da solubilização ácida assistida por aquecimento das amostras de sedimento, conforme método EPA 3051A,⁴ seguido da determinação de ETR por ICP-MS (iCAP-RQ, Thermo Scientific) equipada com sistema de dessolvatação Apex-Q, incluindo etapas de otimização instrumental e calibração multielementar

Modelos conceituais das ferramentas AGREE (*analytical greenness metric*) e BAGI (*blue applicability grade index*) utilizadas para avaliação da sustentabilidade e aplicabilidade de métodos analíticos. Adaptado de Pena-Pereira *et al.*;⁵ Galuszka *et al.*⁶ Ferramentas disponíveis em: AGREE⁵ e BAGI.⁷

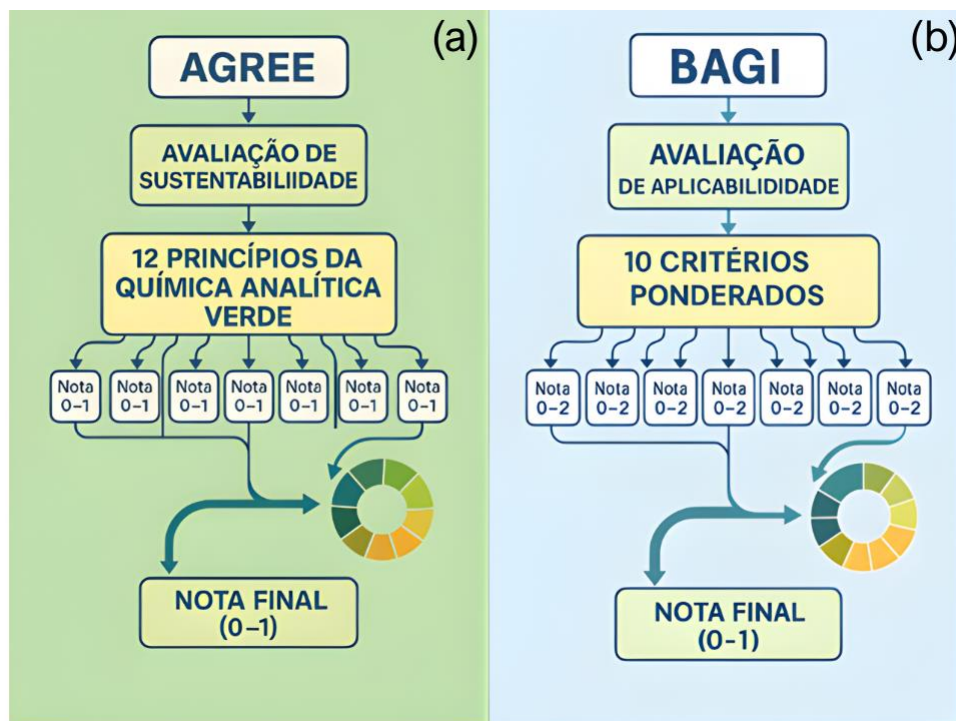


Figura 3S. Modelos conceituais das métricas oficiais AGREE (*analytical greenness calculator*) e BAGI (*blue applicability grade index*): (a) AGREE, baseado nos 12 princípios da química analítica verde, com escore global variando de 0 (mínima sustentabilidade) a 1 (máxima sustentabilidade); (b) BAGI, fundamentado em dez critérios ponderados de aplicabilidade, com escore variando de 0 a 10. Representações adaptadas das publicações originais das métricas^{5,7}

Avaliação da exatidão, precisão e concordância metrológica do método por meio da análise do material de referência certificado IAG UoK Loess (v2.00), incluindo estimativa da incerteza expandida de medição e cálculo do erro normalizado (En).

Tabela 1S. Avaliação da exatidão, precisão e concordância metrológica para a determinação de ETR em sedimentos por ICP-MS, utilizando o material de referência certificado IAG UoK Loess (v2.00). O critério de aceitação adotado foi $|En| \leq 1$

Elemento	n	Cref / (mg kg ⁻¹)	Média / (mg kg ⁻¹)	Recuperação / %	DPR / %	Umeas (k = 2) / (mg kg ⁻¹)	Uref (k = 2) / (mg kg ⁻¹)	En
La	3	26,10	26,47	101,4	0,36	1,068	0,60	0,303
Ce	3	52,50	54,35	103,5	0,39	2,194	1,50	0,696
Pr	3	6,36	6,52	102,5	0,22	0,262	0,16	0,515
Nd	3	24,30	24,42	100,5	0,01	0,977	0,40	0,116
Sm	3	5,01	5,11	101,9	0,14	0,205	0,09	0,437
Eu	3	0,88	0,90	101,8	0,66	0,037	0,03	0,342
Gd	3	4,60	4,58	99,6	1,76	0,216	0,22	-0,064
Tb	3	0,71	0,705	99,3	1,76	0,038	0,05	-0,085
Dy	3	4,30	4,35	101,2	1,31	0,192	0,06	0,250
Ho	3	0,86	0,85	99,2	0,83	0,036	0,05	-0,116
Er	3	2,53	2,48	98,0	0,56	0,101	0,09	-0,370
Tm	3	0,390	0,380	97,5	0,42	0,016	0,012	-0,488
Yb	3	2,52	2,45	97,0	1,34	0,108	0,03	-0,662
Lu	3	0,39	0,392	100,4	0,22	0,016	0,02	0,067
Y	3	24,00	23,74	98,9	7,10	2,566	2,40	-0,075
Sc*	3	5,60	5,32	95,1	5,22	0,644	0,50	-0,338

Cref: concentração de referência corresponde ao valor certificado do material de referência IAG UoK Loess (v2.00).; DPR: desvio padrão relativo; Umeas: incerteza expandida da medição (k = 2), estimada pela combinação quadrática da repetibilidade (n = 3), contribuição do branco e incerteza associada à calibração (estimada em 2%); Uref: incerteza expandida do valor de referência certificado (k = 2); En: erro normalizado utilizado para avaliação da concordância metrológica. Sc*: baseado em valor indicativo do certificado.

Esquema explicativo do cálculo do índice AGREE com base nos 12 princípios da química analítica verde, conforme proposto na métrica original.⁵ Fundamenta-se nos princípios estabelecidos por Galuszka *et al.*⁶

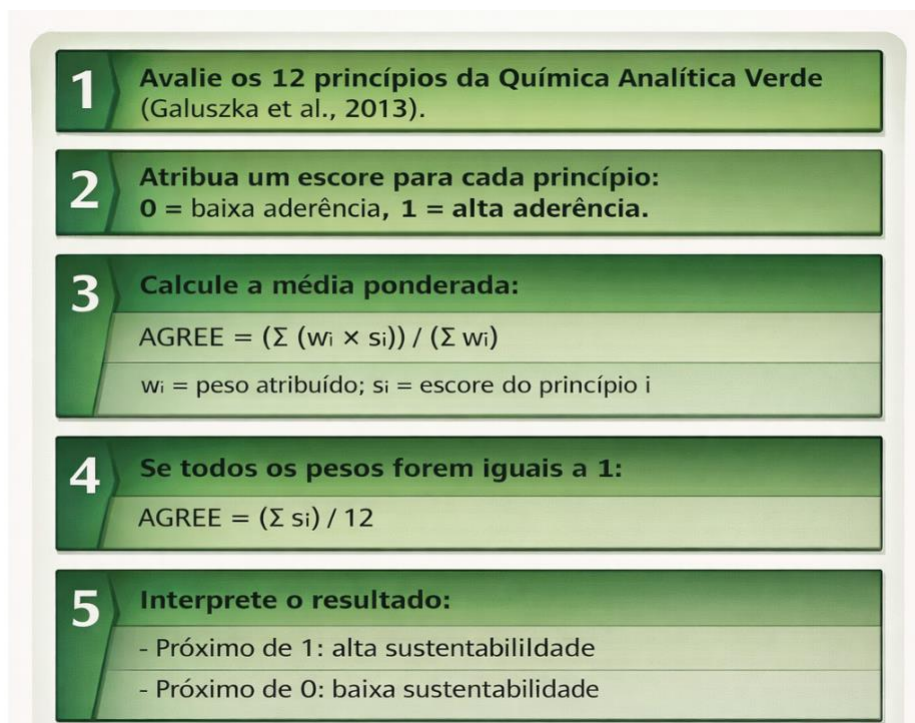


Figura 4S. Esquema explicativo do cálculo do índice AGREE, baseado nos 12 princípios da química analítica verde.⁵ O escore global varia de 0 (mínima sustentabilidade) a 1 (máxima sustentabilidade) e pode ser obtido por média ponderada ou simples, conforme os critérios definidos na métrica original

Esquema explicativo do cálculo do índice BAGI (*Blue Applicability Grade Index*), baseado na pontuação e ponderação dos dez critérios de aplicabilidade definidos na proposta original da métrica.⁷

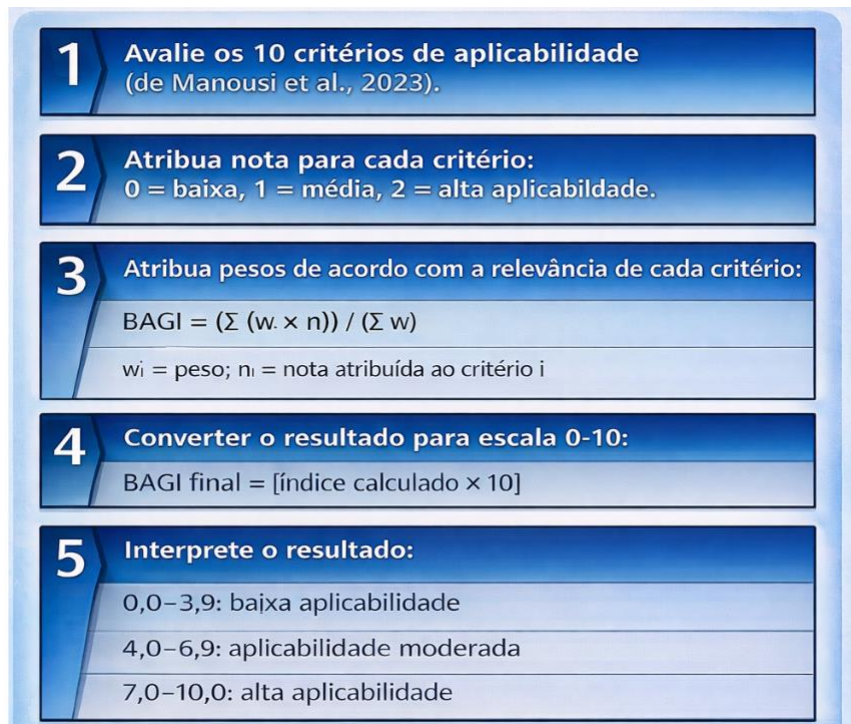


Figura 5S. Esquema explicativo do cálculo do índice BAGI (*blue applicability grade index*), baseado na pontuação e ponderação dos dez critérios de aplicabilidade definidos na proposta original da métrica⁷

Tabela 2S. Parâmetros considerados na aplicação dos 12 princípios da química analítica verde para o cálculo do índice AGREE (*analytical greenness calculator*), referentes à metodologia de digestão ácida assistida por micro-ondas, seguida da determinação de ETR por ICP-MS em sedimentos

Princípio	Critério avaliado	Resposta considerada
1	preparo mínimo da amostra	pré-tratamento externo da amostra com múltiplas etapas e análise em batelada
2	tamanho mínimo da amostra	0,2 g
3	análise <i>in situ</i>	determinação <i>off-line</i> (laboratorial)
4	número de etapas de preparo	5 etapas
5	automação e miniaturização	procedimento semiautomático; não miniaturizado
6	evitar derivatização	nenhum agente derivatizante empregado
7	geração de resíduos	aproximadamente 10 mL de resíduos por amostra
8	múltiplos analitos e rendimento	determinação simultânea de 16 ETR; produtividade de 20 amostras h ⁻¹
9	consumo de energia	ICP-MS; 0,12 kWh por amostra
10	uso de reagentes renováveis	reagentes não provenientes de fontes renováveis
11	uso de reagentes tóxicos	utilização de aproximadamente 10 mL de ácidos fortes por amostra
12	segurança do operador	reagentes classificados como corrosivos e tóxicos ao ambiente aquático

Tabela 3S. Critérios considerados na aplicação do índice BAGI (*blue applicability grade index*) para avaliação da aplicabilidade da metodologia de digestão ácida assistida por micro-ondas, seguida da determinação de ETR por ICP-MS em sedimentos

Critério	Peso	Nota	Justificativa
Robustez do método	2	2	ICP-MS apresenta elevada reprodutibilidade para determinação de ETR
Aplicabilidade em amostras reais	1	2	método validado para sedimentos ambientais
Infraestrutura necessária	2	0	requer equipamento de alto custo e infraestrutura laboratorial especializada
Tempo por amostra	1	1	tempo analítico aproximado de 2-3 min por amostra
Complexidade operatória	1	1	requer operador treinado e controle instrumental rigoroso
Aceitação regulatória	2	2	baseado no método U.S. EPA 3051A ⁴
Custo de insumos	1	0	utilização de ácidos concentrados e consumíveis de custo elevado
Escalabilidade	1	2	adequado para análises em médio a alto rendimento (alto <i>throughput</i>)
Segurança operacional	1	1	riscos mitigados mediante uso de EPI e procedimentos de segurança
Geração de resíduos	1	0	aproximadamente 10 mL de resíduos ácidos por amostra

REFERÊNCIAS

1. Kersten, M.; Förstner, U.; *Water Sci. Technol.* **1986**, *18*, 121. [[Crossref](#)]
2. Balaram, V.; *Geosci. Front.* **2019**, *10*, 1285. [[Crossref](#)]
3. Rodushkin, I.; Nordlund, P.; Engström, E.; Baxter, D. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, *20*, 1250. [[Crossref](#)]
4. U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA); Method 3051A (SW-846): *Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils*; U.S. EPA: Washington, DC, 2007. [[Link](#)] acessado em março 2026
5. Pena-Pereira, F.; Wojnowski, W.; Tobiszewski, M.; *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 10076. [[Crossref](#)]
6. Gałuszka, A.; Migaszewski, Z.; Namieśnik, J.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2013**, *50*, 78. [[Crossref](#)]
7. Manousi, N.; Wojnowski, W.; Płotka-Wasyłka, J.; Samanidou, V.; *Green Chem.* **2023**, *25*, 7598. [[Crossref](#)]