

COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL BCR ORIGINAL E MODIFICADO PARA FRACIONAMENTO DE ZN EM EFLUENTE SUINÍCOLA BRUTO E BIODIGERIDO

Morgana Doneda^{1*}; Airton Kunz²; André C. do Amaral³; Ricardo L. R. Steinmetz²; Michaela Coradi⁴; Adelcio Giongo⁵; Érico M. M. Flores¹

¹Universidade Federal de Santa Maria – UFSM

²Embrapa Suínos e Aves

³Universidade Estadual do Oeste PR – Unioeste

⁴Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

⁵Unochapeco

*e-mail: morganadoneda@gmail.com

Palavras-chave: metais, extração sequencial, método BCR.

INTRODUÇÃO

Para avaliar o comportamento de metais presentes em diversas matrizes ambientais complexas, vários esquemas de especiação química sequencial têm sido aplicados. Entretanto os resultados obtidos pelas diferentes técnicas não eram comparáveis. Isso levou o *Community Bureau of Reference* (BCR) a desenvolver um protocolo de extração química sequencial, com intuito de padronizar e harmonizar os resultados. O protocolo divide os metais em fases distintas, sendo elas: trocáveis ou ligado a carbonatos, reduzível (ligados a óxidos hidratados de Fe e Mn) e oxidável (ligados a matéria orgânica e sulfeto) (URE *et al.*, 1993). No entanto, durante a certificação do material de referência BCR CRM 601 ocorreu uma significativa variação nos resultados interlaboratoriais, em particular na etapa de extração da fração reduzível. Essa diferença nos resultados levou a uma completa revisão no protocolo, quando foi proposto o aumento da concentração de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ e redução do pH, tendo como resultado o método BCR modificado (RAURET *et al.*, 2000). Este trabalho tem como objetivo comparar o método BCR original e BCR modificado para extração de Zn em efluente suinícola bruto (EB) e biodigerido (ET).

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada no estudo de recuperação total dos metais foi a mesma empregada por Steinmetz *et al.*, (2009), que obteve os melhores resultados quando estudou metais em dejetos suínos. Foram adicionados 5 mL de HNO_3 concentrado em 5 mL de amostra, então a mistura foi aquecida em refluxo por 5 h. Depois de resfriada, adicionou-se 5 μL de H_2O_2 8,8 mol.L⁻¹ e a solução foi aquecida novamente em refluxo por 1 hora ou até a solução ficar transparente. Após o resfriamento da solução, o volume foi ajustado a 25 mL. Para especiação química sequencial de Zn foram utilizados os métodos da *Community Bureau of Reference* (BCR) original (URE *et al.*, 1993) e modificado (RAURET *et al.*, 2000), com adição da fração solúvel em água. Quando uma matriz complexa e úmida é empregada para especiação química sequencial instantânea, a fim de manter o particionamento original, a fração solúvel em água é considerada a água sobrenadante (BUYKX *et al.*, 2000). As etapas de extração estão representadas na Figura 1. As análises de concentração do metal foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama VarianSpectr AA 220.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com intuito de comparar as extrações químicas sequenciais entre os métodos, foram feitas as digestões totais de EB e ET, para quantificar as concentrações totais de Zn. Para EB encontrou-se 39,75 mg Zn.L⁻¹ e para ET 47,25 mg Zn.L⁻¹. Os resultados obtidos pela extração química sequencial com os métodos BCR original e modificado em EB e ET estão apresentados na Tabela 1. Houve diferença significativa na especiação química sequencial de zinco durante a fração 3 (reduzível), tanto em EB ($p=0,0074$) quanto para ET ($p=0,0399$). Porém, em EB ocorreu uma maior extração de Zn com o método BCR original e em ET com o método BCR modificado. Nematiet *al.*, (2009) estudaram lodo de tanque de produção de camarão e também encontraram maiores concentrações de Zn na fração reduzível quando utilizaram o método BCR original, comparado ao método BCR modificado. Estes resultados ressaltam que a matriz ambiental tem grande influência na eficiência do método a ser utilizado. Não foi observado melhora clara quanto à recuperação dos metais com a utilização do método BCR modificado em comparação com o método original. Os resultados obtidos estão de acordo com as conclusões de Massop & Davidson, (2003), onde também não foi constatada a melhoria na precisão da especiação com a utilização do método BCR modificado.

CONCLUSÕES

Nenhuma melhoria clara durante a especiação foi obtida como uso do protocolo BCR modificado quando comparado ao BCR original. No entanto, é possível que esta melhoria fique mais evidente em análises efetuadas em fontes em que os potenciais de variabilidade da fração reduzível sejam maiores do que no presente trabalho, onde a maior parcela dos metais de interesse se encontraram na fração oxidável.

REFERÊNCIAS

- BUYKX, S. E. J.; BLEIJENBERG, M.; VAN DEN HOOP, M. A. G. T.; LOCH, J. P. G. **The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in dulfide-rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure.** Journal of Environmental Monitoring, 2000.
- MASSOP, K. F.; DAVIDSON, C. M. **Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments.** Analytica Chimica Acta, 2003.
- NEMATI, K.; BAKAR, N. K. A.; SOBHANZADEH, E.; ABAS, M. R. **A modification of the BCR sequential extraction procedure to investigate the potential mobility of copper and zinc in shrimp aquaculture sludge.** Microchemical Journal, 2009.
- RAURET, G.; LOPES-SANCHES, J. F.; SAHUQUILLO, A.; BARAHONA, E.; **Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483).** Journal of Environmental Monitoring, 2000.
- STEINMETZ, R.L.R., KUNZ, A., DRESSLER, V.L., FLORES, E.M.M., MARTINS, A.F.; **Study of metal distribution in raw and screened swine manure.** Clean-Journal.v.37, n.3, p.239-244, 2009.
- URE A. M.; DAVIDSON C. M.; THOMAS, R.P., **Quality Assurance for environmental analysis**, Ed. PhQuevauviller. Amsterdam, 1995.

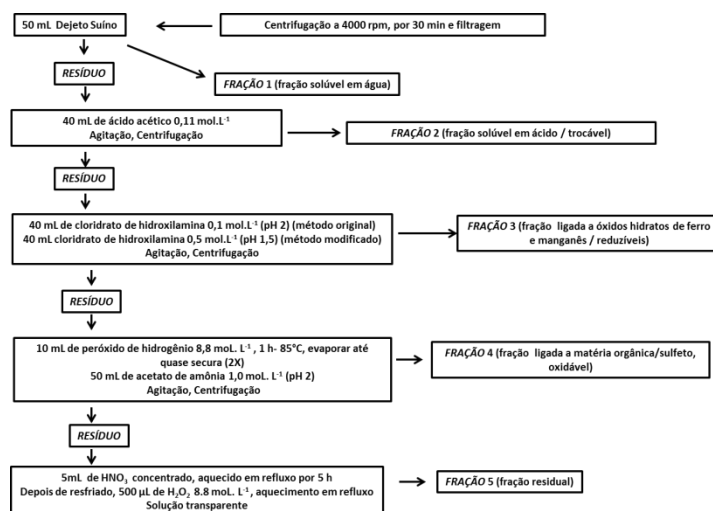


Figura 1. Esquema da extração química sequencial de zinco em dejeito suíno, utilizando método BCR original e modificado, com adição da fração solúvel em água.

Tabela 1. Fracionamento de Zn com método BCR original e modificado em efluente suinícola bruto (EB) e biodigerido (ET).

Ponto	Método BCR	F1 (mg.L ⁻¹)	F2 (mg.L ⁻¹)	F3 (mg.L ⁻¹)	F4 (mg.L ⁻¹)	F5 (mg.L ⁻¹)	Σ (mg.L ⁻¹)	Recuperação %
EB	Original	1,143 ±0,224	1,863 0,354	4,523 ±0,339	28,957 ±1,013	0,959 ±0,120	37,443	94,19
	% da fração	3,05	4,97	12,07	77,34	0,95		
	Modificado	1,165 ±0,088	1,987 ±0,1797	3,530 ±0,015	30,469 ±0,919	1,036 ±0,147	38,188	96,07
	% da fração	3,05	5,20	9,24	79,78	1,03		
ET	Original	0,827 ± 0,040	2,312 ±0,075	3,510 ±0,382	31,655 ±1,476	1,092 ±0,153	39,397	83,38
	% da fração	2,10	5,87	8,90	80,35	2,77		
	Modificado	0,785 ±0,040	1,937 ± 0,676	4,115 ± 0,093	31,590 ± 3,922	1,085 ± 0,118	39,513	83,62
	% da fração	1,98	4,90	10,41	79,95	2,75		