

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**A Voltametria de Redissolução Catódica Aplicada na Determinação  
de Manganês em Águas de Abastecimento**

Beatriz Munhoz Pereira Farias

Pelotas, 2010

Beatriz Munhoz Pereira Farias

A Voltametria de Redissolução Catódica Aplicada na Determinação de Manganês em Águas de Abastecimento

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre Química.

Orientador: Profa Dra. Alzira Yamasaki

Pelotas, 2010

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “A Voltametria de Redissolução Catódica Aplicada na Determinação de Manganês em Águas de Abastecimento”, de autoria de Beatriz Munhoz Pereira Farias.

Banca examinadora:

.....

Profa. Dra. Alzira Yamasaki (Orientadora)

.....

Dra Adriane Nunes (UFPel)

.....

Profa Dra Mariana Antunes Vieira (UFPel)

*“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

*Albert Einstein*

*Este trabalho é dedicado à minha mãe, ao meu esposo Rogério, aos meus filhos Rodrigo e Ricardo, que pelo simples fato de estarem comigo nessa caminhada, são o incentivo de minhas conquistas.*

## AGRADECIMENTOS

*À Professora Alzira, pela valiosa orientação, experiência e amizade dispensados durante a realização desse trabalho;*

*Ao Instituto de Química e Geociências da UFPel, que tornaram possível a minha participação neste curso de Pós-Graduação;*

*Ao meu esposo e filhos por todo carinho, paciência e amor tão necessários para seguir em frente;*

*Aos meus irmãos, pelo estímulo sempre recebido nas horas mais difíceis;*

*Aos colegas Caroline e Eliézer, por toda a ajuda recebida;*

*Ao aluno do curso de Bacharelado em Química e parceiro nesse trabalho, Rodrigo Pereira, pela ajuda, dedicação, apoio e amizade;*

*Aos meus colegas do mestrado pela amizade, conhecimento e companheirismo;*

*À todas as pessoas que me auxiliaram, que não foram citadas, mas não menos importantes;*

*E acima de tudo, a essa força enorme que nos faz ter esperança e adquirir forças para enfrentar os obstáculos no decorrer de nossa existência.*

**Muito Obrigada !!**

## Resumo

Autor: Beatriz Munhoz Pereira Farias

Orientador: Profa. Dra. Alzira Yamasaki

A descarga de efluentes industriais, deposições atmosféricas, esgotos dos centros urbanos e a contaminação proveniente de explorações agrícolas têm contribuído muito para o aumento da carga de metais pesados nos ambientes aquáticos. Dentre estes metais, o manganês é particularmente um elemento de grande importância nos sistemas aquáticos, tendo em vista que, as partículas ou colóides do seu óxido possuem propriedades muito adsorptivas, e o comportamento deste elemento é dependente de seus processos de oxidação/redução. Um método simples para a determinação do Mn utilizando a Voltametria de Redissolução Catódica (VRC), foi desenvolvido para quantificá-lo em três Estações de Tratamento de Água (ETAs), sendo elas Santa Bárbara, Sinnott e Moreira. As análises revelaram que a fração total desse metal se encontraram entre 54,54 e 63,30  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a água Bruta e entre 61,10 e 147,09  $\mu\text{g L}^{-1}$  para água Tratada. O estudo envolveu a utilização, como eletrodo de trabalho, o carbono vítreo para a determinação do Mn em solução tampão de acetato de amônio 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ , onde, nestas condições, o pH foi mantido em 10,1. A exatidão do método proposto foi verificada através de um material de referência certificado, e mediante a aplicação de testes estatísticos, onde concluiu -se que não houve diferenças significativas entre os resultados encontrados a um nível de confiança de 95%. Este método pode ser caracterizado como simples, reprodutível, exigindo apenas pequenas quantidades de reagentes e amostras.

## Abstract

Author: Beatriz Munhoz Pereira Farias

Academic Advisor: Professor Dra. Alzira Yamasaki

The discharge of industrial effluents, atmospheric depositions, the sewers of the urban centers and the contamination originated from the farm exploration have been contributing to the load's increase of the heavy 32 metals in freshwater. In relation to these metals, the manganese particularly a element of great importance in aquatic systems, since the particles or colloids of its oxide have high adsorptive properties, and the behavior of this element depends of its oxidation/reduction's processes. A simple method used in order to determinate the Mn using the CSV - Cathodic Stripping Voltammetry, was developed with the objective of quantify it in three Water Treatment Plant (WTP): Santa Barbara, Sinnott and Moreira (Pelotas/Rio Grande do Sul State). The analysis presented that the total fraction of this metal is between 54.54 and 63.30  $\mu\text{g L}^{-1}$  for raw water and between 61.10 and 147.09  $\mu\text{g L}^{-1}$  for the treated water. The study was developed with the usage of a glassy carbon electrode in order to determinate the Mn in buffer solution of 0.05  $\text{mol}^{-1}$  L of ammonium acetate, wherein, under these conditions, the pH of 10.1 was maintained. The accuracy of the proposed method was verified through a reference certify material, and meantime the application of the statistic tests, wherein was concluded that there were no significant differences among the results found in a confidence average of 95%. This method can be characterized as simple, reproducible, demanding only small quantities of reagents and samples.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1-</b> Representação esquemática de interações e transportes admitidos para íons metálicos em um ambiente aquático	14
<b>Figura 2-</b> Localização do município de Pelotas-RS e da Barragem Santa Bárbara	17
<b>Figura 3 –</b> Estação de Tratamento Santa Bárbara	18
<b>Figura 4 –</b> Comporta da Represa Moreira	19
<b>Figura 5 -</b> Estação de Tratamento Sinnott	20
<b>Figuras 6 e 7-</b> Tanques da Estação de Tratamento Sinnott	21
<b>Figura 8-</b> Esquema Experimental Detalhado do Polarógrafo	22
<b>Figura 9 -</b> Célula eletroquímica com eletrodos	22
<b>Figura 10 -</b> VRC de uma solução de Mn(II) $300\mu\text{gL}^{-1}$ a 5,10,12,5 e $25\text{ mVs}^{-1}$	28
<b>Figura 11-</b> Curvas de VRC em solução tampão amônio, pHs entre 3,30 e 8,99	30
<b>Figura 12 -</b> Voltamogramas de redissolução catódica para as soluções de Mn(II) em meio de tampão acetato de amônio $0,05\text{ mol L}^{-1}$ , pH 10,1, em concentrações entre $14,97$ e $74,40\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ .	33

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1-</b> Níveis para ingestão alimentar diária de Mn estimada, adequada e segura	8
<b>Tabela 2 -</b> Ingestão diária recomendada (IDR) de Mn em diferentes grupos populacionais	8
<b>Tabela 3 -</b> Correntes correspondentes ao Mn(II)	26
<b>Tabela 4-</b> Tempos de acumulação para o Mn(II) na etapa de pré-concentração	27
<b>Tabela 5-</b> Correntes de redissolução para Mn(II) para velocidades entre 5 e 25 $\text{mV s}^{-1}$	29
<b>Tabela 6 -</b> Concentrações de Mn(II) obtidas por VRC em $\mu\text{g L}^{-1}$	34

**Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolo**

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
EDTA	Ácido Etileno Diamino Tetraacético
ETA	Estação de Tratamento de Água
MB	Moreira Bruta
MT	Moreira Tratada
SANEP	Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas
SB	Sinnott Bruta
SBB	Santa Bárbara Bruta
SBT	Santa Bárbara Tratada
SNC	Sistema Nervoso Central
ST	Sinnott Tratada
VC	Voltametria Cíclica
VRC	Voltametria de Redissolução Catódica

## Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos	xi
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Essencialidade e Toxicidade de Metais	5
2.2 Manganês	6
2.3 Parâmetros Ambientais para o Manganês	7
2.3.1 Águas	7
2.3.2 Alimentos	8
2.4 Efeitos Tóxicos do Manganês	9
2.4.1 Efeitos Agudos	9
2.4.2 Efeitos Crônicos	9
2.5 Toxicocinética e Toxicodinâmica	10
2.5.1 Toxicocinética	10
2.5.2 Toxicodinâmica	11
2.6 Impacto dos Metais nos Ecossistemas Aquáticos	11
2.6.1 Metais no meio aquático	11
2.6.2 Distribuição dos Metais no meio aquático	12
2.7 O Comportamento do manganês nos sistemas aquáticos	13
2.8 A VRC aplicada na determinação de manganês	15
2.9 Descrição da área estudada	16

2.9.1 Barragem Santa Bárbara	16
2.9.2 Estação de Tratamento de Água Moreiral	19
2.9.3 Estação de Tratamento de Água Sinnott	20
3. MATERIAL E MÉTODOS	22
3.1 Instrumentação	22
3.2 Reagentes	23
3.3 Lavagem do material	23
3.4 Procedimentos	24
3.4.1 Coleta, Acondicionamento e Preservação das Amostras	24
3.4.2 Preparo das amostras para análise	24
3.4.3 Técnicas de Análise	25
3.4.3.1 Voltametria de Redissolução Catódica	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Utilização da VRC para Estudo do Comportamento do Mn II em Solução Padrão	26
4.1.1 Estudo dos potenciais de deposição	26
4.1.2 Tempo de acumulação	26
4.1.3 Velocidade de varredura	27
4.1.4 Dependência do pH	30
4.1.5 Voltametria de Redissolução Catódica	30
4.1.6 Características do método analítico	30
4.2 Utilização da VRC para determinação de Mn em amostras reais	33
4.2.1 Teores de Mn encontrados nas amostras de água de abastecimento	33
5. CONCLUSÕES	35
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A água é provavelmente o único recurso natural essencial, seja como componente bioquímico de seres vivos, como meio de vida de várias espécies vegetais e animais, como elemento representativo de valores sociais e culturais e até como fator de produção de vários bens de consumo final e intermediário.

Segundo estatísticas, 70% do planeta é constituído de água, sendo que somente 3% são de água doce e, desse total, 98% é constituído de água subterrânea. Isto quer dizer que a maior parte da água disponível e própria para consumo é mínima, perto da quantidade total de água existente na Terra. Assim, nos dias de hoje, a água naturalmente própria para o consumo humano é encontrada em situações raras e especiais e em quantidades ínfimas. Isso equivale a dizer que a mesma água que é essencial a manutenção da vida também pode se transformar em fonte de doenças e mesmo causar a morte.

Atualmente cerca de 1,4 bilhões de pessoas não têm acesso a água limpa e a cada oito segundos morre uma criança por uma doença relacionada com água contaminada, como disenteria e cólera. Entre 1970 e 1995, a quantidade de água disponível para cada habitante caiu 37% e para se ter uma idéia do agravamento de água disponível para consumo, existe uma estimativa da ONU de que no ano de 2025 os prováveis 8 bilhões de habitantes devem partilhar da mesma quantidade de água doce hoje disponível para cerca de 6,4 bilhões. Deste modo, as reservas em 2025 serão em média de 4.800 m<sup>3</sup> por habitante/ano, contra 7.300 m<sup>3</sup> disponíveis por habitante/ano em 2000 e, 16.800 m<sup>3</sup> por habitante/ano em 1950. No Brasil este valor era de 34.000 m<sup>3</sup> por habitante/ano em 2000 e não difere muito em relação a 2009, colocando-o como privilegiado em disponibilidade hídrica, em comparação à média mundial<sup>1,2</sup>.

O Brasil possui a maior reserva de água doce da Terra, ou seja, 12% do total mundial. Sua distribuição, porém, não é uniforme em todo o território nacional. A Amazônia, por exemplo, é a região que detém a maior bacia fluvial do mundo. O volume d'água do rio Amazonas é o maior do globo, sendo considerado um rio essencial para o planeta. Em contrapartida, as maiores

concentrações populacionais do país encontram-se nas capitais, distantes dos grandes rios brasileiros, como o Amazonas, o São Francisco e o Paraná. O maior problema de escassez ainda é no Nordeste, onde a falta d'água por longos períodos tem contribuído para o abandono das terras e para a migração para os centros urbanos como São Paulo e Rio de Janeiro, agravando ainda mais o problema da escassez de água nestas cidades<sup>1,2</sup>. Além disso, a descarga de efluentes industriais, deposições atmosféricas, esgotos dos centros urbanos e contaminação proveniente de atividades agrícolas, têm contribuído muito para o aumento da carga de metais pesados nos ambientes aquáticos, comprometendo assim a qualidade da água disponível para captação e tratamento. Na região amazônica e no Pantanal, por exemplo, rios como o Madeira, o Cuiabá e o Paraguai já apresentam contaminação pelo mercúrio, metal utilizado no garimpo clandestino, e pelo uso de agrotóxicos nos campos de lavoura. Nas grandes cidades, esse comprometimento da qualidade é agravado por despejos de esgotos domésticos e industriais, além do uso dos rios como convenientes transportadores de lixo.

A presença de metais em ambientes aquáticos afeta todas as formas de vida, pois diferem de outras substâncias consideradas tóxicas por não serem produzidos nem destruídos pelo homem<sup>3</sup>. Dependendo da concentração e do grau de complexação, podem vir a limitar o crescimento, e ser tóxico para os seres vivos<sup>4</sup>. De um modo geral, os metais-traço são bioacumulativos e tóxicos, e sua presença em corpos aquáticos se devem às atividades antrópicas<sup>4</sup>. Esses corpos aquáticos possuem uma determinada capacidade de reduzir os efeitos tóxicos devido à presença de ligantes naturais, que os tornam menos biodisponíveis. A diferença dos metais em relação aos compostos orgânicos tóxicos se dá pelo fato de serem absolutamente não-degradáveis, de forma a acumular-se nos componentes do ambiente onde irão manifestar sua toxicidade<sup>5</sup>.

Desse modo, o controle da qualidade da água que é ofertada para o abastecimento da população em quantidade suficiente e a um custo economicamente viável é hoje um desafio tanto para os grandes centros urbanos como para pequenas concentrações populacionais.

A Barragem Santa Bárbara e as Estações de Tratamento de Água Moreira e Sinnott são a principal fonte de água para o consumo da população do Município de Pelotas, RS. No entanto, segundo notícia veiculada no Jornal local, Diário Popular, datado de 30 de março de 2007, a água que vinha chegando a cerca de 25 mil domicílios abastecidos pela Barragem Santa Bárbara não deveria ser ingerida. A informação foi confirmada pelo Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas (Sanep), que após algumas análises pôde constatar que em alguns pontos da cidade o nível de concentração do metal manganês na água de abastecimento público - que origina a coloração escura - estava até duas vezes acima dos parâmetros de potabilidade permitidos pela portaria 158 do Ministério da Saúde, podendo causar intoxicação e provocar danos à saúde da população. Na época, a explicação dada para esse fenômeno foi a estiagem prolongada, vindo assim a agravar a situação do aquífero, pois, como há cerca de dois anos não ocorria a renovação da água da Barragem Santa Bárbara - já que ela não passa por cima do vertedouro - a quantidade de lodo se acumulava e contribuía à formação do metal. Como o manancial da Barragem também recebe esgoto residencial e resíduos industriais, através da Sanga da Barbuda, os índices do metal aumentavam. Enfim, o que foi afirmado na época é que não havia uma única razão para esse fato; e sim, haviam fatores cumulativos, agravados principalmente pela seca<sup>6,7</sup>.

O Manganês pode ser determinado por diversos métodos de análise em diferentes matrizes e as técnicas utilizadas variam de acordo com os níveis de concentração do metal. Dentre os vários métodos existentes para análise de metais traço, a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), é um dos mais utilizados, principalmente devido a sua pouca suscetibilidade a interferências<sup>8</sup> e excelente limites de detecção. Porém, é desejável que a quantificação desses metais se faça por técnicas de baixo custo, confiáveis e simples de utilizar, de modo a torná-las mais aplicáveis e permitir a difusão dos seus resultados para a sociedade. As técnicas eletroquímicas, em especial, as Voltametrias de Redissolução Anódica (VRA) e Voltametria de Redissolução Catódica (VRC) têm demonstrado possuírem elevada sensibilidade, aliada à simplicidade e a produção de resultados confiáveis em análises quantitativas<sup>9</sup>.

Com esta pesquisa, pretendeu-se não só desenvolver uma metodologia analítica utilizando a Voltametria de Redissolução Catódica (VRC), mas também aplicar essa metodologia para quantificar o Manganês em três Estações de Tratamento de Água (ETAs), sendo elas Santa Bárbara, Sinott e Moreira. As análises foram realizadas em amostras de água Bruta e após tratamento, tendo sido analisada a fração total desse metal. Para validar a metodologia proposta, utilizou-se uma amostra certificada do National Institute of Standards & Technology (NIST 1640).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Essencialidade e Toxicidade de Metais

Os elementos conhecidos como metais são aqueles cujo peso específico são aproximadamente iguais ou superiores a 5, definindo-se peso específico como a razão entre a densidade do metal e a densidade da água a 4 °C<sup>10</sup>. Isso inclui a maioria dos metais de transição e alguns dos metais dos grupos III A, IV A, V A e VI A da tabela periódica dos elementos.

O termo metal pesado, embora não seja bem definido, é amplamente reconhecido e utilizado para um grupo de metais que estão associados à poluição e à toxicidade, tais como chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio. Também se incluem alguns outros considerados biologicamente essenciais, caso se apresentem em baixas concentrações, como cobalto, cobre, manganês, selênio e zinco<sup>10-12</sup>.

Metais pesados não implicam necessariamente “metais tóxicos”. Muitos deles são considerados nutrientes indispensáveis às plantas e seres vivos, desde que em baixas concentrações. O cobre e o zinco, por exemplo, compõem o sistema doador de elétrons nos complexos enzimáticos; entretanto, são considerados tóxicos se forem ingeridos numa concentração além da necessária ao bom funcionamento do organismo<sup>10-12</sup>.

A presença de metais no ambiente aquático em concentrações elevadas causa a mortalidade de peixes e comunidades bentônica, planctônica, nectônica e de seres fotossintetizantes.

Nos solos, os metais pesados podem ser retidos por diferentes mecanismos, sobretudo quando são ricos em matéria orgânica e possuem pH maior que 7. Porém, com a presença da chuva, podem ser lixiviados com conseqüente entrada dos mesmos nos aquíferos<sup>13</sup>. A introdução desses metais no organismo humano, via cadeia alimentar, pode provocar inúmeras doenças devido ao seu efeito cumulativo, podendo até causar a morte<sup>14</sup>.

## 2.2 Manganês

O elemento químico manganês, de número atômico (Z) igual a 25 e massa relativa (A) igual 54,938, é um metal de transição do grupo VII B da Tabela Periódica. Como os outros elementos de transição, devido à sua configuração eletrônica, possui algumas propriedades características tais como vários estados de oxidação podendo formar vários compostos coloridos. É o metal de transição mais abundante na crosta terrestre após o ferro e o titânio onde os compostos mais comuns são encontrados nos estados de oxidação +2, +3 e +7. Os sais manganosos ( $Mn^{2+}$ ) são solúveis em água, com exceção do fosfato e do carbonato, que apresentam solubilidade menor. A adição do íon  $OH^-$  às soluções contendo  $Mn^{2+}$  resulta na formação do hidróxido  $Mn(OH)_2$  branco e gelatinoso<sup>15</sup>.

O manganês reage com a água formando hidrogênio e pode, também, reagir com materiais oxidantes e com o nitrogênio, se aquecido a temperatura acima de 200 °C. Na forma de pó e na presença de flúor, pode levar a uma reação de incandescência. O íon desse metal pode conferir sabor desagradável e manchar tecidos em concentrações superiores a 0,1 mg L<sup>-1</sup>. Também pode originar problemas, quando concentrado, tais como sabor, odor e turbidez na água distribuída<sup>16</sup>.

A decomposição do metal em água fria é lenta, mas quando aquecido passa a ser rápida. Pode formar uma variedade de complexos particularmente no estado +2. Os estados +1 e +3 estão presentes nos complexos hexacianos, tais como o  $K_5Mn(CN)_6$  e  $K_3Mn(CN)_6$ , respectivamente<sup>16</sup>.

O manganês é produzido em grandes quantidades, sendo aplicado, em sua maioria, na indústria do aço. As aplicações deste elemento na indústria siderúrgica são devidas às suas características físico-químicas, atuando como agente dessulfurante (diminuição da quantidade de enxofre) e desoxidante (maior afinidade pelo oxigênio do que o ferro). A maior parte do manganês é empregado para a obtenção de ferromanganês, que contém 80% de manganês. O dióxido de manganês,  $MnO_2$ , é usado como despolarizador em *pilhas secas*, também chamadas de pilhas *tipo Leclanché* ou de *zinco/carbono (Zn/C)*. Também é utilizado em *pilhas alcalinas* ou de zinco/dióxido de

manganês ( $Zn/MnO_2$ ). O  $MnO_2$  também se emprega na obtenção de pinturas e na descoloração de vidro (tom esverdeado provocado pela presença de ferro)<sup>16</sup>.

## 2.3 Parâmetros Ambientais para o Manganês

### 2.3.1 Águas

A Resolução Nº 20, de 18 de junho de 1986 do CONAMA<sup>16</sup> – Conselho Nacional de Meio Ambiente, considera a classificação das águas doces, salobras e salinas, segundo seus preponderantes, em nove classes. De acordo com essa classificação, a água da Barragem Santa Bárbara está classificada como Classe 2, que são águas destinadas principalmente ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional. Dessas nove classes de águas, quatro delas apresentam padrões para o manganês, onde a Classe 1, 2 e 3 é de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , já a classe 4 o padrão para o manganês é de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

O artigo 21 dessa resolução, estabelece que os efluentes contendo manganês, de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d'água desde que obedeçam o limite de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

A informação sobre os efeitos tóxicos decorrentes da administração oral dos compostos inorgânicos é limitada, podendo alguns destes terem efeitos benéficos, outros não. Um exemplo é o manganês, que é um elemento essencial ao organismo. Como a dose diária deste elemento é suprida pelos alimentos, as agências internacionais sugerem que os limites para o metal em água para o consumo humano sejam o mínimo possível<sup>17</sup>.

A contribuição diária da água para o consumo, ao total disponível de manganês diariamente para a população, é baixa quando comparada à dos alimentos. Para um adulto, a ingestão apresenta-se dentro de um intervalo de  $8-60 \text{ } \mu\text{g dia}^{-1}$ . O limite EPA<sup>18</sup> para o manganês na água para o consumo é de  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

### 2.3.2 Alimentos

Apesar do manganês ser considerado um elemento essencial, não existem dados que estabeleçam um valor de ingestão diária através dos alimentos. A Tabela 1 mostra níveis para ingestão alimentar diária estimada adequada e segura.

**Tabela 1** – Níveis para Ingestão Alimentar Diária de Mn Estimada Adequada e Segura<sup>17</sup>

<b>Faixa Etária</b>	<b>Níveis (mg/dia)</b>
Até seis meses	0,3–0,6
6 meses a um ano	0,6 – 1,0
1 – 3 anos	1,0 – 1,5
3 – 10 anos	1,5 – 2,0
acima de 10 anos	2,0 – 5,0

**Fonte:** Portaria N° 33 – ANVISA<sup>19</sup>

Com base na resolução do Mercosul N° 18/94, foi elaborada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA<sup>19</sup>, a Portaria N° 33, que dispõe sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de vitaminas, minerais e proteínas, a ser utilizada como parâmetro de ingestão desses nutrientes por indivíduos e diferentes grupos populacionais. A Tabela 2 mostra a ingestão diária recomendada para o manganês, segundo a referida Portaria.

**Tabela 2** – Ingestão Diária Recomendada (IDR) de Mn em Diferentes Grupos Populacionais<sup>19</sup>

<b>Grupo</b>	<b>Quantidade de Mn (mg)</b>
Adultos	5
Lactentes	0,3 – 0,6
0,5 – 1 ano	0,6 – 1,0
1 – 3 anos	1,0 – 1,5
4 – 6 anos	1,5 – 2,0
7 – 10 anos	2,0 – 3,0
Gestantes	2,0 – 5,0

**Fonte:** Portaria N° 33 – ANVISA<sup>19</sup>

## 2.4 Efeitos Tóxicos do Manganês

### 2.4.1 Efeitos Agudos

A toxicidade oral e dérmica do manganês é pouco significativa devido à baixa solubilidade do metal. Estudos sugerem que exposição a altas concentrações ambientais pode originar inflamação dos pulmões (pneumonia química). A alta incidência de pneumonia tem sido associada a concentrações acima de  $210 \text{ mg m}^{-3}$  no ambiente de trabalho. Estudos não têm demonstrado casos de pneumonia em trabalhadores expostos a níveis próximos aos padrões propostos. Efeitos como tosse seca, dispnéia, cefaléia, fadiga, náuseas, têm sido observados após exposição a altas concentrações de óxido de manganês<sup>17</sup>.

Siqueira<sup>20</sup> *et al.* avaliaram alguns parâmetros bioquímicos em trabalhadores expostos ao manganês, em uma indústria de produção ferromanganês. Os resultados demonstram que houve aumento significativo nos valores de fosfato inorgânico, colesterol, cálcio e manganês urinário nos indivíduos expostos.

### 2.4.2 Efeitos Crônicos

Os órgãos alvo, após exposição crônica ao manganês e seus compostos, são os pulmões e o cérebro. O manganês possui propriedade de causar processos inflamatórios que levam ao aparecimento de tosse e bronquite e existem evidências de um aumento de prevalência de sintomas respiratórios que ocorrem próximos às fontes de manganês e ao permanganato de potássio<sup>20</sup>.

Quanto ao Sistema Nervoso Central (SNC), em trabalhadores expostos ao manganês, o manganismo é caracterizado pela deterioração da função neurológica. Os sintomas incluem anorexia, apatia, cefaléia, irritabilidade e fraqueza nas extremidades. Gradualmente surgem tremores, mudança na expressão facial e distúrbios na comunicação. Há também o desenvolvimento de condições clínicas graves, como o mal de Parkinson<sup>20</sup>.

## 2.5 Toxicocinética e Toxicodinâmica

### 2.5.1 Toxicocinética

O aparelho respiratório é a principal via de introdução do manganês. Na região alveolar, parte do material depositado é removido, principalmente pelos macrófagos, para o epitélio ciliado dos bronquíolos de onde, pelo movimento mucociliar, atinge a faringe. Grande parte do manganês introduzido pela via respiratória pode atingir a mucosa gastrointestinal, como consequência da deglutição do material removido até a faringe, e ser absorvido. A absorção é influenciada por diversos fatores, tais como a presença ou não de ferro na dieta, tipo de composto introduzido, idade e ingestão concomitante com bebidas alcoólicas. No homem cerca de 3,0% da quantidade introduzida é absorvida no epitélio intestinal. Estudos realizados com ratos mostram que a fração absorvida de manganês é semelhante a absorvida pelo homem, ou seja, 2,5 a 3,5%<sup>20</sup>.

A presença de ferro na dieta influencia na absorção do manganês. Estudos verificaram que, em indivíduos com dieta deficiente em ferro, a absorção do metal pode aumentar em até 7%. Além disso, sugerem que sistema de transporte por difusão facilitada do ferro e do manganês é o mesmo, e que na falta do ferro, ocorre ativação do transporte (homeostasia). Na presença de um dos metais, ocorre uma diminuição na absorção do outro.

O manganês é um elemento essencial para o homem e animais, estando presente nas células dos organismos vivos. Estudos mostram que os locais onde a concentração do metal é maior, são aqueles de maior atividade metabólica, como o fígado e o pâncreas, e os relacionados à eliminação, tais como, os rins e os intestinos delgado e grosso. Em contraste, os órgãos de baixa atividade metabólica como os músculos, a pele, a bexiga, os testículos, o útero e a tireóide, apresentam menores concentrações<sup>17</sup>.

A remoção de manganês apresenta meia vida biológica de 37 dias, sendo os ossos e o cérebro os locais de eliminação mais lenta. A eliminação é principal fator da homeostase do metal no organismo. As vias de eliminação parecem ser independentes e, juntas, constituem um eficiente mecanismo de homeostase que mantém constante os teores de manganês nos tecidos. Na

forma complexada, o manganês é melhor reabsorvido pela mucosa intestinal do que na forma de cátion livre<sup>17,20</sup>.

No homem, a excreção renal do manganês é pequena, correspondendo a 1,3% da quantidade diária ingerida, podendo o EDTA aumentar a excreção renal do manganês<sup>20</sup>.

### **2.5.2 Toxicodinâmica**

O manganês funciona como um cofator de enzimas. Está presente em metaloproteínas, como o piruvato carboxilase. Há referências de que em humanos com dieta deficiente em manganês, por um período de 35 dias, foi constatado o desenvolvimento de erupção cutânea e mudanças bioquímicas tais como diminuição do colesterol plasmático e aumento do cálcio e fósforo. A deficiência do metal pode provocar anormalidades esqueléticas e reprodutivas em mamíferos e altas doses podem provocar anormalidades nos pulmões e no cérebro<sup>17</sup>.

Os mecanismos de ação do manganês são pouco conhecidos. A semelhança clínica com o Parkinsonismo é corroborada pelo fato de que as principais alterações histopatológicas no homem se localizam, principalmente no gânglio basal, onde ocorre a degeneração dos neurônios.

O manganês tem sido implicado ainda na alteração da distribuição de outros elementos essenciais, tais como o Zn, Cu, Na, K e Mg no cérebro, além do bloqueio da transmissão sináptica. Ainda que o cérebro seja considerado o alvo do manganês na intoxicação, verificou-se que a disfunção testicular precede a encefalopatia<sup>17,20</sup>.

## **2.6 Impacto dos Metais nos Ecossistemas Aquáticos**

### **2.6.1 Metais no Meio Aquático**

No meio aquático, os metais são oriundos de fontes naturais como lavagem geológica de solos e rochas, diretamente expostos à água, e por meio de fontes antrópicas como efluentes domésticos e industriais, pelo processo de

mineração ou pela aplicação de pesticidas na agricultura. Esses metais têm recebido atenção especial por se tratar de contaminantes conservativos, não sendo biodegradados ou biotransformados, permanecendo como contaminantes persistentes dentro de ecossistemas e cadeias alimentares específicas <sup>21</sup> e atravessando um ciclo hidrológico global no qual a água é o principal caminho <sup>22</sup>. Diante da expansão do aporte de metais, sua presença nos ecossistemas aquáticos tem despertado interesse sob vários aspectos, incluindo a avaliação do destino e os efeitos desses contaminantes, sua distribuição nas cadeias alimentares e seus ciclos biogeoquímicos <sup>23</sup>.

### **2.6.2 Distribuição dos Metais no Meio Aquático**

Os metais são encontrados normalmente em rochas, solos e sedimentos, sobretudo em alguma forma estável, que pode ser removida e distribuída por água e ar, e em pequenas quantidades por processos erosivos naturais (que apenas se traduzem em contaminação considerável ao fim de longo tempo).

Nos sistemas aquáticos, os metais estão presentes em reservatórios. Uma descrição simplificada da posição dos metais nesses ecossistemas foi feita por Salomons et al. <sup>24</sup>. Segundo a nomenclatura utilizada, os reservatórios bióticos e abióticos constituem-se dos sedimentos depositados, da água intersticial, do material em suspensão e da água superficial. Sob condições redutoras, os sedimentos podem fornecer à água intersticial altas concentrações de nutrientes e metais pesados, o que pode influenciar a composição da água superficial através de processos de difusão, consolidação, erosão e bioturvação. Outra fonte importante de entrada dos metais é através da deposição por via seca (poeira) ou via úmida (chuva, névoa etc.) na superfície dos lagos. Formações geológicas e solos superficiais da bacia de drenagem são de grande importância para a entrada dos metais no sistema aquático e, conseqüentemente, na determinação da composição química do sistema <sup>25</sup>.

Nos ambientes aquáticos, os sedimentos constituem uma fase mineralógica com partículas de tamanho, forma e composição química distintas. Esses materiais, em sua maioria, são depositados nos rios, nos lagos

ou no fundo dos oceanos ao longo dos anos. Processos biogeoquímicos, tais como reações de precipitação e transformações biológicas, controlam o acúmulo e a redistribuição de espécies como fitoplâncton, algas e peixes na biota aquática, caracterizando o sedimento como uma parte integrante do sistema natural<sup>10,26</sup>.

Os sedimentos desempenham o papel mais importante no esquema de poluição de sistemas de rios por metais pesados. Eles refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Mais do que isso, os sedimentos agem como transportadores e possíveis fontes de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por eles e podem ser redistribuídos na água, em decorrência de mudança nas condições ambientais, como pH, potencial redox ou presença de quelantes orgânicos. As propriedades de acúmulo e redistribuição de espécies nos sedimentos os qualificam como extremamente importantes em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação<sup>10,26</sup>.

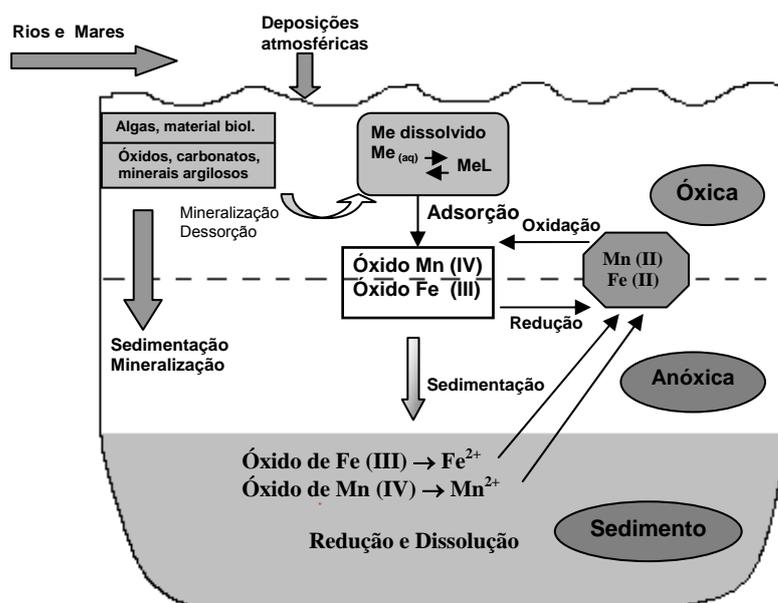
Em ambientes onde a coluna d'água possui pouca profundidade, a taxa de intercâmbio de espécies solúveis pode até dobrar com a ação dos ventos, que também provocam a ressuspensão de sedimentos.

Em depósitos de sedimentos recentes, os metais quase sempre são divididos em duas categorias, de acordo com a origem predominante: litogênico e antropogênico; sendo a primeira de origem geoquímica e a segunda de oriunda de atividades humanas. Metais como zircônio, rubídio e estrôncio são derivados de material de rochas de processos naturais, constituindo a origem litogênica. O segundo grupo é formado por metais que aparecem sobretudo como resultado das atividades antropogênicas, incluindo, entre outros, o cromo, o cobalto, o níquel, o cobre, o zinco, o cádmio, o mercúrio e o chumbo.

## **2.7 O Comportamento do Manganês nos Sistemas Aquáticos**

O manganês é um elemento particularmente importante nos sistemas aquáticos, porque as partículas ou colóides do seu óxido têm propriedades

muito adsorptivas<sup>27</sup>, onde seu comportamento é dependente dos processos de oxidação/redução<sup>27</sup>. A oxidação do íon solúvel  $Mn^{2+}$  em óxido de manganês ( $MnO_x$ , com  $x = 1.5$  a  $2$ ), é um processo lento, que pode, contudo, ser catalisado pelas partículas de óxido do metal que previamente se formaram e pela atividade microbológica<sup>28</sup>. Nos sedimentos superficiais, com mais oxigênio, as concentrações de óxido de manganês em geral são elevadas, mas diminuem bastante e mantêm-se relativamente constantes nas camadas mais profundas do sedimento, onde prevalecem condições anóxicas<sup>[29]</sup>. Na zona de condições redutoras no sedimento, o manganês passa para a solução na forma  $Mn^{2+}$  e, devido ao gradiente de concentração, o íon difunde-se até as camadas mais oxidadas do sedimento, chegando até a coluna de água, onde reprecipita, aumentando a quantidade de óxido à superfície<sup>29</sup>. As partículas mais finas, com maiores quantidades de manganês associado, permanecem algum tempo em suspensão e servem de núcleo catalisador para a oxidação e a precipitação do manganês dissolvido que exista na coluna de água<sup>29</sup>. A Figura 1 mostra a representação esquemática das possíveis interações de um cátion metálico,  $Me^{n+}$ , em um sistema aquático.



**Figura 1-** Representação esquemática de interações e transportes admitidos para íons metálicos em um ambiente aquático, *adaptado de Stumm, 1996*<sup>30</sup>.

Na água, os cátions metálicos podem interagir com outras espécies, formando complexos ou permanecendo na forma dissolvida. Podem também se unir a partículas inorgânicas ou orgânicas através de adsorção e assimilação, ficando, nesse caso, na forma particulada. Uma vez na forma particulada, o elemento-traço pode precipitar-se ou sedimentar-se no fundo da coluna de água. Ele retornará à forma dissolvida através da mineralização da biota, dessorção ou ressolubilização. Próximo à interface água-sedimento, pode ocorrer uma zona anóxica, de depleção de  $O_2$ , na qual reações de redução e dissolução de óxidos de Fe (III) e Mn (IV) podem liberar metais catiônicos (p. e.,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) ou oxianions (p. e.,  $AsO_3^{3-}$ ) que se encontravam adsorvidos a esses óxidos. A dissolução desses óxidos leva também à liberação de  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ , que, uma vez atingindo a região óxica próxima à superfície, na presença de  $O_2$  sofrem oxidação e reprecipitação, levando mais uma vez à formação de óxidos de Fe (III) e Mn (IV), os quais podem adsorver elementos-traço dissolvidos e, eventualmente, sofrer sedimentação no fundo do lago, ficando sujeitos a novos ciclos de redução e dissolução, e assim por diante.

Em geral, os metais em concentrações a níveis de traços interagem fortemente com as superfícies de materiais particulados, ocasionando a sua remoção da fase aquosa para as fases sólidas. Essas tendem a se sedimentar com o tempo e os metais se acumulam nos sedimentos aquáticos<sup>31</sup>.

## 2.8 A VRC Aplicada na Determinação de Manganês

A eletroquímica estuda fundamentalmente sistemas interfaciais, onde o conhecimento dos fluxos de carga e de massa através da interface eletrodo/solução e o entendimento molecular da relação entre estrutura e natureza físico-química das espécies que participam da reação são extremamente importantes. A voltametria é uma técnica que tem sido muito empregada não só para estudos fundamentais — tais como investigações detalhadas de processos que ocorrem nos eletrodos e seus mecanismos —, como também para a análise de metais traço<sup>32-34</sup>.

Os métodos voltamétricos de redissolução estão entre as técnicas eletroquímicas mais eficientes para análise de traços. A alta sensibilidade é

baseada no fato de que o analito é acumulado antes de sua determinação, onde esse processo pode ser controlado. Na voltametria de redissolução, uma reação eletroquímica entre o analito com o eletrodo de trabalho deve ocorrer antes da varredura do potencial. Após a pré-concentração, que em geral não é exaustiva mas deve ter a duração necessária para se obter a sensibilidade desejada, desloca-se o potencial catodicamente e medem-se os valores de intensidade de corrente respectivos. A curva de intensidade de corrente em função do potencial tem a forma de um pico, de forma que o potencial correspondente ao valor máximo dá uma indicação qualitativa da identidade do íon metálico e a sua altura, uma medida quantitativa da concentração da espécie em solução. A análise voltamétrica por redissolução possui duas variantes que são a Voltametria de Redissolução Catódica (VRC) e a Voltametria de Redissolução Anódica (VRC)<sup>32-34</sup>.

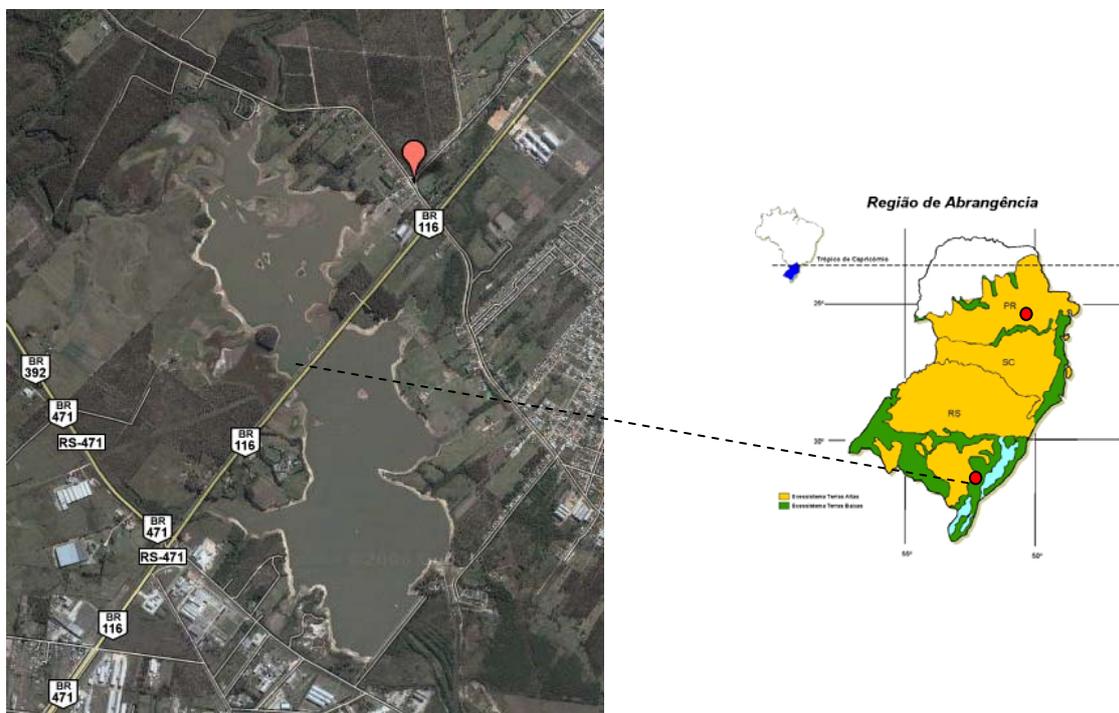
A VRC é uma técnica muito utilizada para a determinação de metais em diversas amostras e é muito utilizada em estudos de especiação de metais a nível traços em águas naturais, pois pode dar informação significativa sobre a especiação química de um elemento, uma vez que a resposta eletroquímica é característica da espécie detectada. A determinação dos íons Mn (II) por esta técnica envolve uma etapa de pré-concentração, na qual estes íons são oxidados a Mn (IV), na forma de  $MnO_2$ , sobre a superfície do eletrodo de trabalho e, em uma segunda etapa, há redução da espécie eletroativa oxidada para Mn(II), mediante uma varredura de potencial no sentido catódico<sup>35,36,37</sup>.

## **2.9 Descrição da Área Estudada**

### **2.9.1 Barragem Santa Bárbara**

A Barragem Santa Bárbara está localizada a cerca de 3 Km do centro do Município de Pelotas, na região Sul do Rio Grande do Sul, e é a principal fonte de abastecimento de água para a cidade.

Na Figura 2 encontra-se representado o mapa da Região Sul com a localização do Município de Pelotas e da Barragem Santa Bárbara, que possui 352 hectares inundados e 359 hectares de proteção<sup>38</sup>.



**Figura 2-** Localização do Município de Pelotas-RS e da Barragem Santa Bárbara

A profundidade da bacia de acumulação é, em média, de 3 a 4 metros. O volume estimado é de 10 bilhões de litros de água. A Estação de Tratamento de Água (ETA) dessa Barragem abastece os bairros Centro, Porto, Navegantes, Vila Fátima, Fragata, Distrito Industrial e Cohab Fragata, onde cerca de 60% da população utiliza essa água, após passar pela ETA Santa Bárbara, que possui capacidade total de 40 milhões de litros por dia<sup>38</sup>.

A ETA do Santa Bárbara foi construída com o objetivo de reforçar o abastecimento de água potável da cidade e as obras da primeira etapa foram concluídas em 1968 pelo Departamento Nacional de Obras e Saneamento (DNOS), com o objetivo de evitar cheias na área urbana de Pelotas, bem como proporcionar reserva para abastecimento público de água potável. A segunda etapa foi concluída em 1985, onde cada etapa produz 20 milhões de litros de água tratada por dia<sup>38</sup>. Atualmente a ETA do Santa Bárbara, construída à jusante da barragem, conforme mostra a Figura 3, trata cerca de 80 milhões de

litros por dia, representando 45% da água potável consumida pela população do Município de Pelotas<sup>38</sup>.



**Figura 3** ETA do Santa Bárbara

Com uma bacia de captação de 9.200 hectares, uma superfície de acumulação de 600 hectares e lâmina d'água de 450 hectares, a Barragem Santa Bárbara tem como afluentes diversos pequenos arroios, vulgarmente reconhecidos como Sanga da Granja, Sanga do Sonho, Sanga Epaminondas, Sanga da Gama, Sanga dos Trilhos, Sanga do Passo do Cunha, Sanga da Barbuda e do próprio Arroio Santa Bárbara, que, por sua vez, recebem despejos agrícolas, industriais, domésticos e servem como sistema de drenagem de águas pluviais por onde passam, conduzindo todos estes efluentes à bacia de acumulação da barragem, havendo assim uma grande probabilidade deste importante recurso hídrico vir a ter comprometida a sua qualidade<sup>38</sup>.

Além dessas atividades, há o grande tráfego de cargas com substâncias potencialmente tóxicas e perigosas na rodovia BR 116, em direção ao Porto de Rio Grande, passando sobre a ponte da barragem. Outra fonte de contaminação a ser citada são os veículos que circulam por essa ponte e, de uma forma indireta podem vir a comprometer a qualidade da água da barragem, através dos escapamentos que liberam CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e material particulado.

### 2.9.2 Estação de Tratamento de Água Moreira

A ETA Moreira encontra-se localizada a 1,5 Km da estrada para o Morro Redondo e a 20 Km da cidade de Pelotas, e distribui água para os bairros COHAB Guabiroba, Padre Réus e Simões Lopes, seguindo pela Avenida Duque de Caxias até a esquina das Ruas Marechal Floriano com Santos Dumont<sup>38</sup>.

O abastecimento de água tratada em Pelotas iniciou-se com o término das obras da ETA da Represa Moreira, em 1874. Nesta época, a cidade possuía 15 mil habitantes e o fornecimento era de 2 mil metros cúbicos de água por dia. Atualmente, este complexo é composto por uma represa de captação e adução, decantadores, filtros horizontais, reservatório de água tratada, casa de tratamento e outros equipamentos que fornecem hoje 7 milhões de litros de água tratada por dia à cidade<sup>38</sup>.

A Figura 4 mostra a comporta da Represa Moreira, onde se capta água para posterior tratamento de distribuição para a população.



**Figura 4-** Comporta da Represa Moreira

### 2.9.3 Estação de Tratamento de Água Sinnott

No início do século, um dos fatores determinantes para o progresso de Pelotas foi a construção do reservatório Sinnott. A obra foi realizada entre os anos de 1913 e 1915 com a finalidade de melhorar o sistema de abastecimento de água da cidade, que nesta época já se tornava deficitária, pois era servida apenas pela ETA Moreira, que possuía reduzida capacidade<sup>38</sup>.

Nos dia de hoje, esta estação recebe água do Arroio Quilombo e do Arroio Pelotas, sendo que a tomada de água bruta do Arroio Quilombo é efetuada mediante a utilização de uma barragem de onde começa uma linha de tubos de ferro fundido com 21 mil metros de extensão até a ETA Sinnott, onde a água é tratada. Já a captação de água do Arroio Pelotas é realizada logo após a embocadura do Arroio Pilão, na margem direita junto a uma série de blocos de pedra que ali afloram, com capacidade de recalque de 36 milhões de litros por dia. O Arroio Pelotas é o que mais fornece água bruta para o SANEP<sup>38</sup>. Ele tem suas nascentes na Serra dos Tapes, no vizinho município de Canguçu, que vem desaguar no Canal São Gonçalo a 4 Km do Porto de Pelotas. O local de tomada - captação - de água é situado logo após a embocadura do Arroio Pilão, na sua margem direita junto a uma série de blocos de pedra que ali afloram, sendo que sua capacidade de recalque é de 1,5 milhões de litros por hora. A ETA Sinnott, representada na Figura 5, abastece os bairros Pestano, Sanga Funda, Areal, Jardim Europa, COHAB Tablada, COHAB Lindóia, Santa Rita de Cássia, Getúlio Vargas e Balneário Santo Antônio.



**Figura 5-** ETA Sinnott

As figuras 6 e 7 mostram diferentes imagens dos tanques da ETA Sinnott



**Figura 6-** Tanques da ETA Sinnott

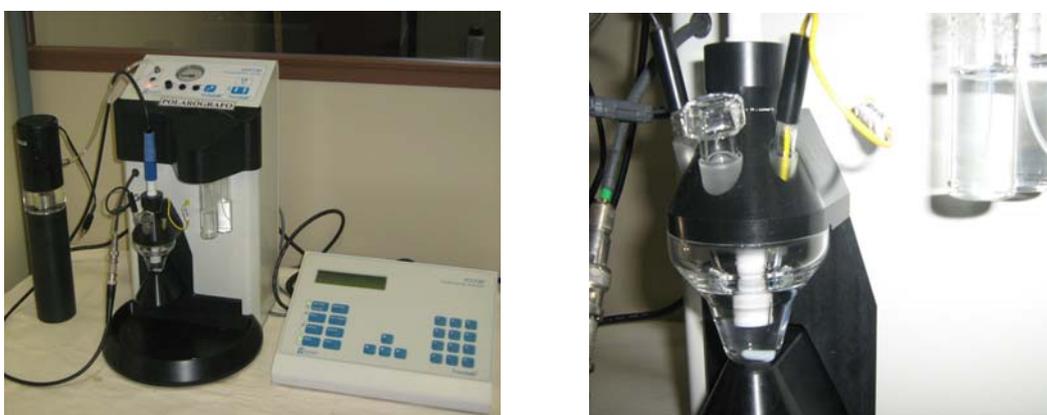


**Figura 7-** Tanques da ETA Sinnott

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

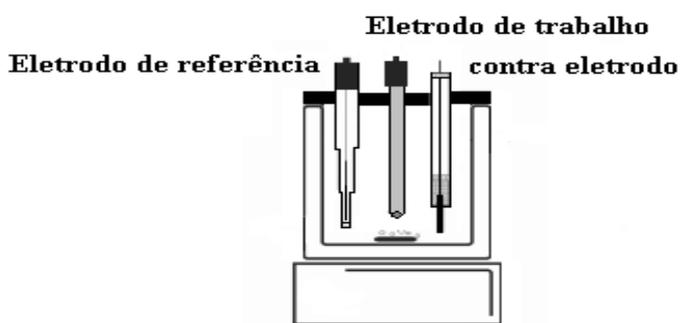
#### 3.1 Instrumentação

Para os estudos eletroquímicos, utilizou-se um Polarógrafo Radiometer Copenhagen modelo POL 150, acoplado ao “stand” Radiometer Copenhagen modelo MDE 150, cujo esquema experimental detalhado encontra-se representado na Figura 8. O sistema é constituído de uma célula eletroquímica, um potenciostato e um computador.



**Figura 8-** Esquema Experimental Detalhado do Polarógrafo

A Figura 9 mostra, em detalhes, a célula eletroquímica contendo o eletrodo de referência, o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho.



**Figura 9-** Célula Eletroquímica com Eletrodos

O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl em KCl saturado, o contra eletrodo foi de Pt e o eletrodo de trabalho foi Carbono Vítreo com 2 mm de diâmetro.

Para as medidas eletroquímicas, utilizou-se um potenciostato modelo POL 150 Tracelab- Radiometer, com potencial controlado entre -10 e +10 V, o qual oferece baixo ruído e alta precisão.

Para se obterem os dados e confeccionarem os gráficos, utilizou-se do software Tracelab 5.0 versão 2.0.1.

Para a pesagem das amostras foi utilizada uma balança analítica Ohaus Adventurer (Modelo AR 2140, Pine Brook, NJ, USA) com resolução de 0,1 mg e tara máxima de 210 g.

Para as determinações de pH foi utilizado um potenciômetro marca Quimis Q 400A.

Para remoção da matéria orgânica presente nas amostras, foi utilizado um bloco digestor MA-4025 Marconi (Piracicaba, SP).

### **3.2 Reagentes**

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico, utilizando água ultrapura Milli-Q Plus (resistividade de 18  $\Omega$  cm).

Para as análises voltamétricas utilizou-se como eletrólito suporte e ajuste de pH a solução tampão de acetato de amônio 0,05 mol L<sup>-1</sup> e pH 10,1. As soluções padrão de Mn foram preparadas a partir de uma solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Fluka Analytical 77036).

Para a limpeza do material usado na etapa de pré-concentração, HNO<sub>3</sub> bidestilado 4,0 mol L<sup>-1</sup> (Synth, Brasil) foi utilizado, e para o enxágue água Milli-Q Plus a fim de evitar problemas de contaminação a nível de traços.

### **3.3 Lavagem do Material**

Para realizar qualquer tipo de análise, todos os materiais, tais como vidrarias e frascos plásticos em geral, foram adequadamente lavados com detergente neutro, enxaguados abundantemente com água destilada e depois

colocados em ácido nítrico a 25% (v/v), à temperatura ambiente, durante um período de pelo menos 48 horas. Após esse período, os materiais foram enxaguados abundantemente com água ultra pura Milli Q Plus Modelo 185.

### **3.4 Procedimentos**

#### **3.4.1 Coleta, Acondicionamento e Preservação das Amostras**

As amostras de água foram coletadas no meses de março e abril de 2010, em 3 locais distintos que são: a ETA do Santa Bárbara (SB), onde foram coletadas 2 amostras que são 1 de água Bruta (SBB) e outra de água Tratada (SBT). Nas demais estações as amostras foram coletadas da mesma forma e identificadas como (SB) Sinotti Bruta, (ST) Sinotti Tratada (ST), (MB) Moreira Bruta e (MT) Moreira Tratada.

As amostras foram coletadas em frascos de polietileno previamente limpos e ambientados. Os frascos contendo as amostras de água foram armazenados em caixas de isopor preenchida com gelo.

Para a quantificação dos metais, as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno. Para a determinação da concentração de manganês total, as amostras foram acidificadas pH <2 com HNO<sub>3</sub> (p.a.) bidestilado e depois conservadas em geladeira a 4 °C até serem submetidas ao processo de abertura.

#### **3.4.2 Preparo das Amostras para Análise**

Para a determinação de manganês total, a abertura das amostras foi feita a partir de um procedimento de digestão ácida, utilizando uma mistura de HNO<sub>3</sub>/HCl, ambos bidestilados, numa proporção de 2:3 para cada 25 mL de amostra em um bloco digestor a uma temperatura de 80 °C por um período de 4 horas. Após o resfriamento, as amostras foram quantitativamente transferidas para frascos de polietileno e aferidas a 50 mL com água ultrapura.

### 3.4.3 Técnicas de Análise

#### 3.4.3.1 Voltametria de Redissolução Catódica

Na Voltametria de Redissolução Catódica, os eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo foram imersos em 1 mL de amostra, 9mL de tampão amônia e adições sucessivas 30  $\mu\text{L}$  de solução padrão de 10  $\text{mg L}^{-1}$  Mn até se atingirem as concentrações desejadas. Antes de ocorrer a varredura de potencial, o eletrodo de trabalho foi submetido à etapa de pré-concentração do metal a ser analisado, sob agitação durante 180 segundos, tendo-se sempre o cuidado de interromper a agitação 60 segundos antes de se proceder a varredura. Posteriormente os voltamogramas foram registrados com velocidades de varredura de 10  $\text{mV s}^{-1}$ , na faixa de potencial de 0,7V a -0,2V.

Para o estudo das concentrações de Mn(II) existentes nas águas de abastecimento da cidade de Pelotas, na forma Total, utilizou-se o método de adição de padrão.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Utilização da VRC para Estudo do Comportamento do Mn(II) em Solução-Padrão

#### 4.1.1 Estudo dos Potenciais de Deposição

Os estudos dos potenciais de deposição de Mn(II) foram realizados pelo método da VRC, utilizando-se uma solução tampão acetato de amônio pH 10,1 como eletrólito suporte. A Tabela 3 mostra os valores de corrente para esses potenciais, compreendidos entre 1,5 e 0,7V a uma concentração de 300  $\mu\text{g L}^{-1}$  do metal em estudo. Como se pode observar, ao analisar a Tabela 3, o melhor potencial de deposição a ser adotado deve ser de 0,7 V. Isso se explica ao observarmos os valores obtidos para as intensidades de corrente, pois o melhor potencial a ser adotado é sempre o que possui maior ordem de grandeza para a corrente.

**Tabela 3** - Correntes correspondentes ao Mn(II)

Potencial de deposição (V)	Corrente ( $\mu\text{A}$ )
1,5	2,50
1,2	8,95
0,7	10,50

#### 4.1.2 Tempo de Acumulação

A influência do tempo de acumulação na etapa de pré-concentração para a determinação de metais por VRC é muito importante porque está diretamente relacionada com a sensibilidade do método e com o tempo de análise. O tempo de acumulação depende da concentração e da saturação dos sítios ligantes à superfície do eletrodo. A Tabela 4 mostra os tempos de acumulação para o Mn(II), a um potencial de deposição de 0,7V, em tampão acetato de amônio

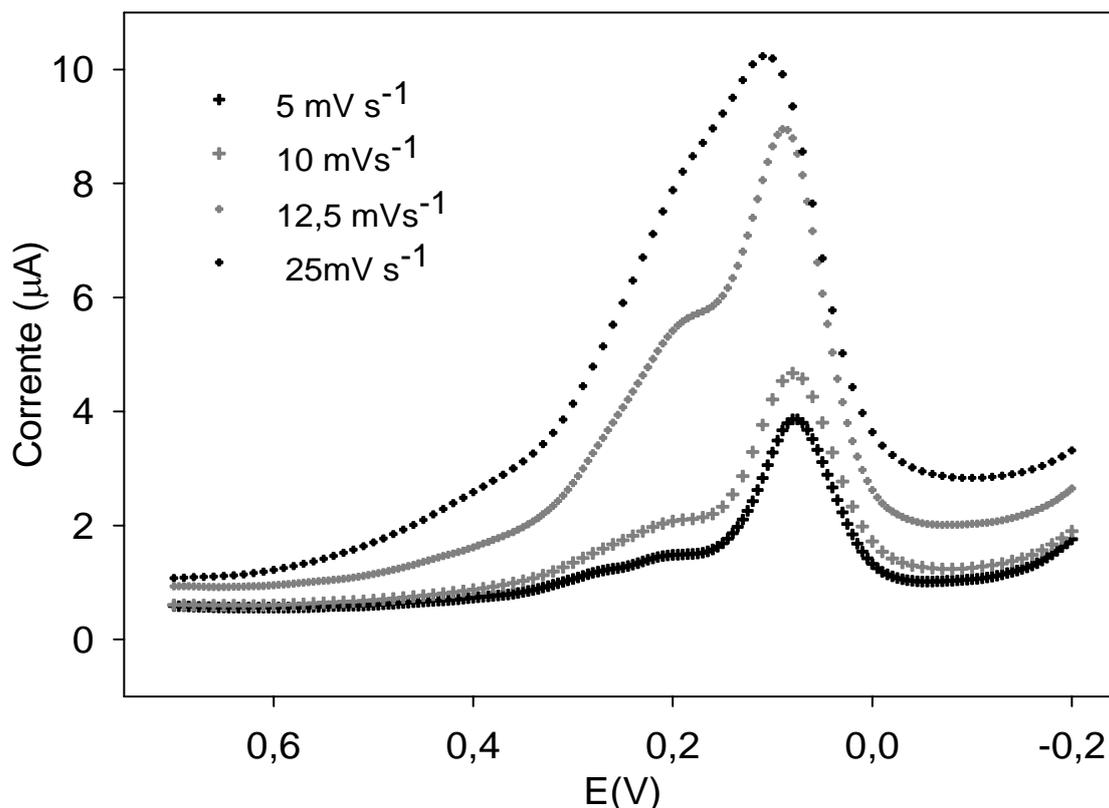
pH 10,1 , a uma concentração de  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  do metal. Conforme se pode observar, o tempo que permitiu acumulação suficiente para um bom sinal analítico foi de 3 minutos, sendo esse portanto, o tempo escolhido para realizar as análises.

**Tabela 4** -Tempos de Acumulação para o Mn(II) na Etapa de Pré-Concentração

<b>Tempo de acumulação (minutos)</b>	<b>Corrente (<math>\mu\text{A}</math>)</b>
1,0	2,62
2,0	2,69
<b>3,0</b>	<b>3,73</b>
4,0	3,73
5,0	2,60

#### 4.1.3 Velocidade de Varredura

A velocidade de varredura é provavelmente o parâmetro experimental mais importante a ser considerado na voltametria para diferenciar os efeitos decorrentes do reagente adsorvido e aqueles decorrentes do material que chega ao eletrodo, controlado pelo processo da difusão<sup>40</sup>. A Figura 11 mostra voltamogramas de redissolução catódica de uma solução Mn(II),  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ , a velocidades de varredura de potencial de 5, 10, 12,5 e  $25 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 10-** VRC de uma solução de Mn(II)  $300\mu\text{gL}^{-1}$  a  $5, 10, 12,5$  e  $25 \text{ mVs}^{-1}$

Observando-se os voltamogramas obtidos, nota-se que para valores de velocidade de varredura superiores a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , há uma distorção no pico voltamétrico e a resposta do processo de adsorção se torna legível.

A corrente de difusão é diretamente proporcional à concentração da substância que vai oxidar-se e ocorre devido à oxidação dos íons ou moléculas que atingem a superfície do eletrodo por difusão, devido a existência de um gradiente de concentração em torno do eletrodo<sup>34</sup>. Assim, segundo Gonçalves<sup>34</sup>, a variação das grandezas relativas das respostas com a velocidade de varredura de potencial dá-se de tal modo que o processo de difusão predomina a baixas velocidades de varredura e o de adsorção a velocidades elevadas<sup>34</sup>. A resposta com o aumento da velocidade de varredura deve aumentar para a adsorção em relação ao processo controlado pela difusão. Como esse comportamento é único, um aumento significativo na

corrente para uma varredura de potencial mais rápida é forte indicação de adsorção fraca<sup>34</sup>.

Quanto menor for a velocidade de varredura, maior é a quantidade de massa depositada na superfície do eletrodo. Essa variação pode ser explicada pelo fato de que, quando a velocidade é elevada, o tempo para o metal depositar na superfície do eletrodo é menor, havendo nesse caso muitos cátions em solução que não alcançaram a superfície do eletrodo para sofrer o processo de redução.

A Tabela 5 apresenta os valores dos máximos de intensidade de corrente de redissolução obtidos para os picos de adsorção de Mn(II) em tampão amônio pH 10,1, a velocidades de varredura variando entre 5 e 25 mV s<sup>-1</sup> com tempo de deposição de 3 minutos.

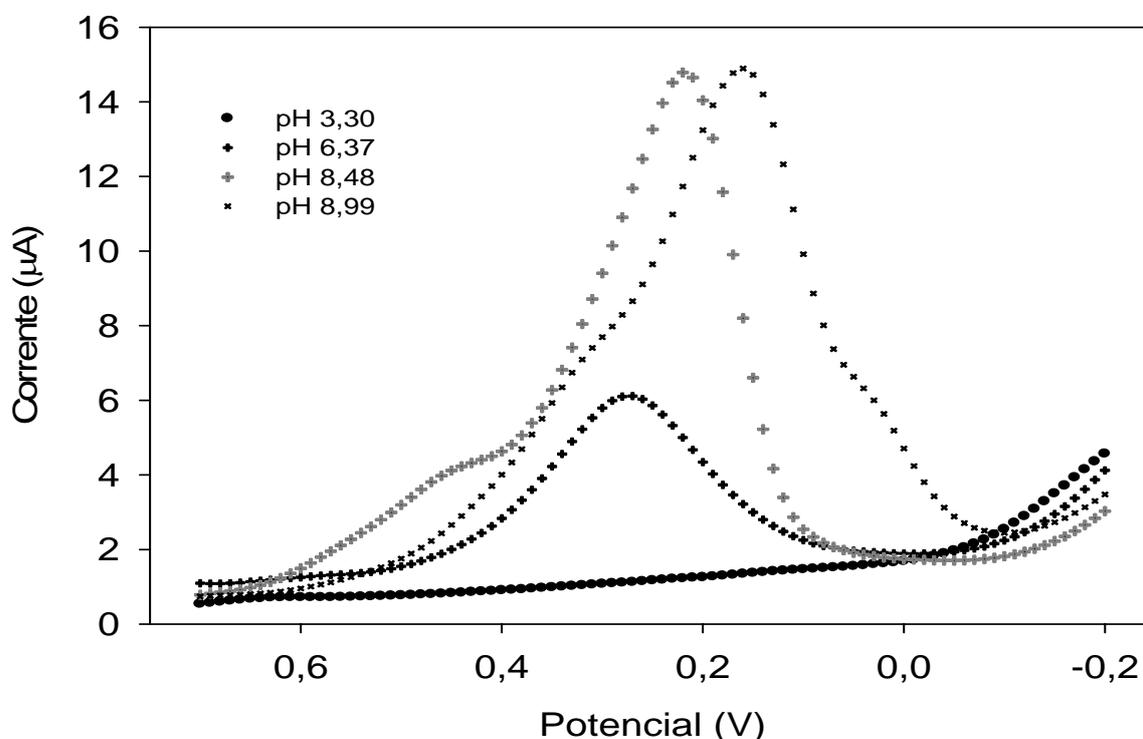
**Tabela 5-** Correntes de Redissolução para Mn(II) para Velocidades entre 5 e 25 mV s<sup>-1</sup>

Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )	Corrente de Redissolução (μA)
5	3,863
<b>10</b>	<b>4,572</b>
12,5	8,939
25	10,193

Como se pode observar, à medida que há aumento na velocidade de varredura, ocorre um acréscimo nos valores de intensidade de corrente do pico de adsorção. A proporcionalidade verificada entre a intensidade de corrente e a velocidade de varredura, para esses picos que aparecem em potenciais mais catódicos, podem ser explicados pela adsorção do metal na superfície do eletrodo<sup>39-41</sup>.

#### 4.1.4 Dependência do pH

Foram realizados estudos sobre a dependência do pH do eletrólito suporte em uma faixa compreendida entre 3,30 e 8,99, no processo de oxidação do manganês, sendo possível observar uma relação direta entre o pH do eletrólito suporte e o potencial de depósito do  $\text{MnO}_2$  na superfície do eletrodo. Após alguns experimentos, foi evidenciado que há mudanças nos potenciais de pico para valores mais negativos quando há um aumento de pH, indicando que os íons  $\text{H}^+$  são liberados no processo de oxidação, conforme pode ser observado na Figura 11.



**Figura 11** - Curvas de VRC em solução tampão amônio com pHs entre 3,30 e 8,99

Através desta Figura também pode-se verificar que em pH abaixo de 4 houve uma diminuição da altura do pico voltamétrico. Segundo Ji-Ye Jin *et al*<sup>42</sup>, esse fato é decorrente da deposição incompleta do  $\text{MnO}_2$  na superfície do eletrodo de trabalho. Contudo, a diminuição do pico também pode ser verificada em pH acima de 12, devido à produção cada vez mais acentuada de  $\text{Mn(OH)}_2$ , que pode posteriormente reagir com o oxigênio dissolvido e precipitar como  $\text{Mn(OH)}_4$  na solução.

Outro fenômeno que não pode deixar de ser mencionado são as reações que ocorrem na superfície do eletrodo em contato com o manganês. Segundo Felix, F. S. *et al*<sup>43</sup>, a reação para a eletrodeposição de MnO<sub>2</sub> sobre a superfície de um eletrodo sólido é dada pela Equação 1.



É pouco provável que a reação (1) ocorra em uma única etapa, podendo se desproporcionar em Mn(II) e Mn(IV) em meio ácido ou sofrer hidrólise, formando uma camada intermediária MnOOH, de acordo com a Equação 2



Após esse estudo, foi possível observar uma relação direta entre o pH do eletrólito suporte e a altura do pico catódico, conforme os Voltamogramas apresentados na Figura 12. Portanto, observou-se a importância de se manter constante o pH da solução eletrolítica através do uso de soluções tampões.

#### 4.1.5 Voltametria de Redissolução Catódica

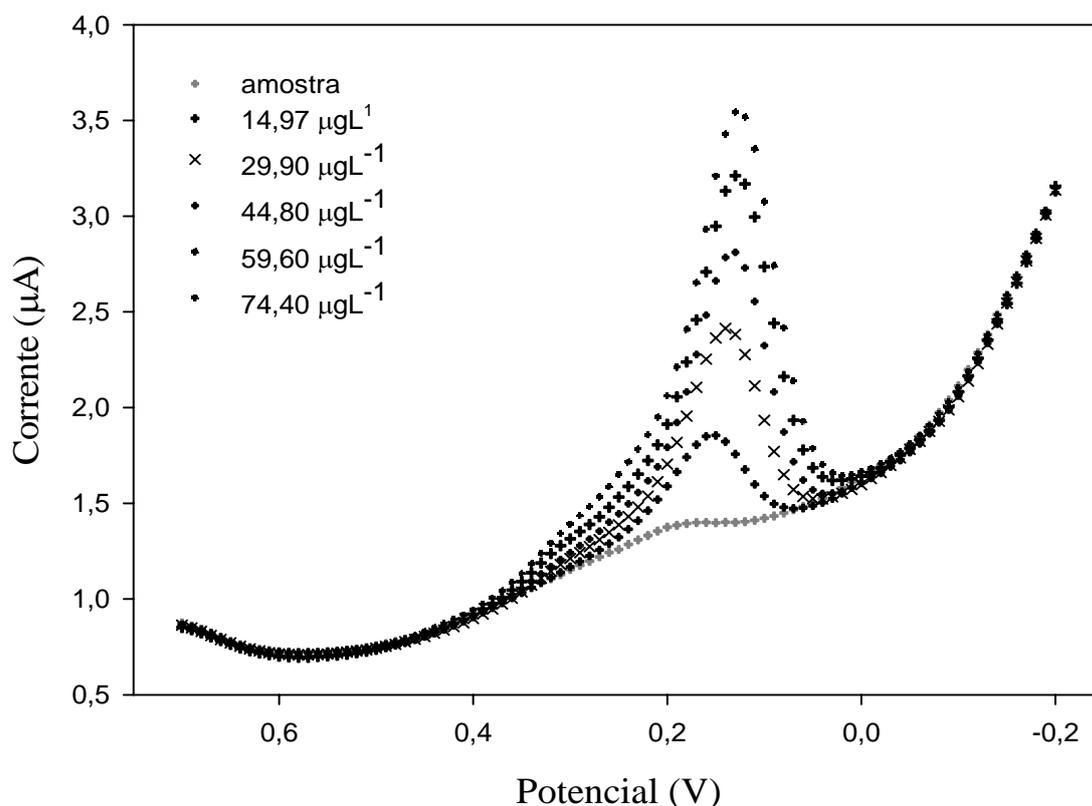
A VRC foi utilizada para se analisar o metal em estudo a nível de traços. No primeiro passo fez-se a pré-concentração do Mn(II) por meio de uma oxidação. Durante a deposição anódica, admite-se que se mantenha um valor constante para a intensidade de corrente, o qual é conseguido com agitação constante e quando a concentração no interior da solução não varia consideravelmente durante o decorrer da eletrodeposição<sup>34,39</sup>. O voltamograma de redissolução catódica é obtido mediante uma etapa de pré-concentração durante 3 minutos. Após essa etapa, e com o cuidado de parar o processo de agitação 60 segundos antes, o metal em estudo sofre redução partindo de um potencial de 0,7V até um potencial de -0,2 V, passando de sua forma oxidada para a reduzida na forma de Mn (II).

#### 4.1.6 Características do Método Analítico

Para otimização do método analítico, foi feito um estudo inicial para o potencial de deposição no intervalo de 0,7 a -0,2 V, verificando-se uma maior sensibilidade para uma solução de Mn (II) 10 mg L<sup>-1</sup> no potencial de deposição de 0,7 V. Conforme apresentado anteriormente, na Figura 11, o pH foi estudado na faixa entre 3,30 e 8,99, onde foi possível verificar diferentes variações nos picos potencial vs corrente. Assim, foi preciso adotar a utilização de uma solução tampão de acetato de amônio pH 10,1 por apresentar uma ótima capacidade tamponante.

Com relação ao tempo de deposição, foi verificado que 3 min foi suficiente para permitir uma boa definição do pico de redissolução catódica para a solução de Mn(II) 10 mg L<sup>-1</sup>.

De acordo com as condições experimentais otimizadas, ou seja, potencial de deposição ( $E_d$ ) = 0,7 V (vs. Ag/AgCl), tempo de deposição ( $t_d$ ) = 3 min, frequência ( $f$ ) = 20 Hz e amplitude de pulso ( $\Delta E$ ) = 50 mV, construiu-se a curva analítica para uma faixa de concentrações entre 14,97 e 74,40  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Mn(II), onde pode-se verificar uma relação linear entre corrente de pico e concentração do analito, resultando na equação  $y = 27,6638x + 1,5088$  com um coeficiente de correlação de 0,9960. O Limite de Detecção, que é definido como  $LD = 3 S_b/m^{44}$ , foi de 27,50  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



**Figura 12** - Voltamogramas de Redissolução Catódica para Mn(II) em meio tampão amônio 0,05 mol L<sup>-1</sup> pH 10,1 em concentrações entre 14,97 e 74,40 µg L<sup>-1</sup> a 10mV s<sup>-1</sup>.

#### 4.2 Utilização da VRC para Determinação de Mn em Amostras Reais

A partir da otimização de todas as condições da Voltametria de Redissolução Catódica, conforme descrito anteriormente, partiu-se para as análises de amostras reais para a determinação de Mn por este método.

##### 4.2.1 Teores de Mn Encontrados nas Amostras de Água de Abastecimento

Os teores de Mn total, encontrados nas amostras de água das ETAs de Pelotas foram determinados pela técnica da VRC, método de adição de padrão.

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos das concentrações de Mn(II) das análises por VRC, variando entre 54,54 e 63,30  $\mu\text{g L}^{-1}$  para água bruta e 61,10 e 147,09  $\mu\text{g L}^{-1}$  para água tratada.

**Tabela 6** - Concentrações de Mn(II) obtidas por VRC em  $\mu\text{g L}^{-1}$

<b>Amostras</b>	<b>[Mn] (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
<b>SBB</b>	54,54
<b>MB</b>	77,20
<b>SB</b>	63,70
<b>SBT</b>	61,10
<b>MT</b>	42,50
<b>ST</b>	147,09

Ao analisar a tabela acima pode - se verificar que as concentrações de manganês nas amostras de água tratada da ETA Sinnott está acima do valor máximo permitido pela legislação. Esse fato pode estar associado a escavações que estavam ocorrendo junto aos Arroios Quilombo e Pelotas, durante o período da amostragem, entretanto, pode-se verificar que as concentrações do metal nas amostras de água das outras Estações de Tratamento apresentaram uma concentração de Mn(II) dentro dos padrões permitidos pelos órgãos fiscalizadores.

Com o objetivo de verificar a exatidão dos resultados e conseqüentemente validar a metodologia proposta, utilizou-se de uma amostra certificada do National Institute of Standards & Technology (NIST 1640), cujo valor para Mn (II) é de  $121,5 \pm 1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ . O valor encontrado na mesma amostra, porém utilizando a metodologia estudada foi de  $112,17 \pm 0,98 \mu\text{g kg}^{-1}$ . De acordo com estes resultados, uma boa concordância foi verificada, com desvio padrão relativo (RSD), em torno de 5%, e uma recuperação de 92,75% o que comprova a veracidade dos resultados. Além disso, a aplicação do teste-t de Student mostrou para um nível de 95% de confiança, que os resultados encontrados não apresentaram diferenças significativas em relação aos valores de concentração certificados.

## 5 CONCLUSÕES

O método de análise desenvolvido para determinar a concentração de manganês total em água bruta e tratada, mostrou-se adequado após o ajuste de algumas condições instrumentais, o que permitiu a determinação deste elemento a nível de traços.

Esta metodologia pode ser caracterizada como simples, reproduzível, exigindo pequenas quantidades de amostras e reagentes, bem como fornecendo limites de detecção adequados para o controle deste metal em amostras de água.

Através das análises foi possível verificar que as amostras de água tratada apresentaram uma concentração de Mn(II) dentro dos padrões permitidos pelos órgãos fiscalizadores, ou seja, para a ETA Santa Bárbara o valor encontrado foi de  $61,10 \mu\text{g L}^{-1}$  e para a ETA Moreira o valor foi de  $42,50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Já para a ETA Sinnott o valor esteve em  $147,09 \mu\text{g L}^{-1}$ , ou seja, esteve fora do valor permitido pela legislação que é de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para as amostras de água Bruta, obteve-se os valores de  $54,54 \mu\text{g L}^{-1}$  para a ETA Santa Bárbara,  $77,20 \mu\text{g L}^{-1}$  para a ETA Moreira e  $63,70 \mu\text{g L}^{-1}$  para a ETA Sinnott, estando todas dentro dos valores permitidos pela legislação.

A busca neste estudo, do desenvolvimento de uma nova metodologia está não apenas sob o contexto meramente da química analítica, mas consistiu na busca da interdisciplinaridade, envolvendo a química e a ecologia, sob um contexto ambiental. Desta forma, fica evidente que as inter-relações nas diversas áreas podem proporcionar um aprimoramento e uma dimensão ainda maior para os resultados de todo trabalho desenvolvido.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Borghetti, N. R. B.; Borghetti, J. R.; Rosa Filho, E. F.; **Aquífero Guarani: A Verdadeira Integração dos Países do Mercosul**. Curitiba, 2004, 214.
2. Rebouças, A. C.; **Água no Brasil: abundância, desperdício e escassez. Bahia Análise & Dados**. Salvador, 2003, 341-345.
3. Nriagu, J.O. ; Pacyna A.; **Global Assessment of Worldwide Contamination of Air Water, and Soils wit Trace Metals Nature**, 1988, 333-134.
- 4 Stumm, W.; Morgan, J.J.; **Aquatic Chemistry- Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1996.
5. Baird, C.; **Química Ambiental**. Porto Alegre. Bookman, 2002.
- 6 Diário Popular de Pelotas de 30/03/07. Disponível em <http://srv-net.diariopopular.com.br/30.03.07/p0401.html>, acessada em Agosto de 2010.
- 7 Diário Popular de Pelotas de 01/04/07. Disponível em <http://srv-net.diariopopular.com.br/>, acessada em Agosto de 2010.
- 8 Skoog, D.A.; Holler, F.J.;Nieman, T.A.; **Principles of Instrumental Analysis.5 th** . New York: Saunders College, 2002, 216-218.
9. Locatelli, C. ; Torsi, G.; Química Nova 2003, 31-36.
10. Förstner, U.; U. Wittman, G.T.W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Springer-Verlag, Berlin, 1979.

11. Rasmussen, P. E.; **Heavy metals in the environment: A Geoscience Perspective Ottawa.** ; **The International Council on Metals and the Environment**, 1996.
- 12 Salomons, W. ; **Heavy metals problems and solutions.** Berlin, Springer, 1995 .
13. Alloway, B.J.; **Heavy metals in soils.-London: Blackie Academic & Professional**, 1995.
14. Berman, E.; **Toxic metals and their analysis.** London: Heyden, (Heyden international topics in science), 1980.
- 15 Lee, J. D.; **Química Inorgânica Não tão Concisa:** Tradução da 5ª Ed. Inglesa. Edgard Blücher: São Paulo, 1999, 371-379.
16. Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA, Resolução nº 20/86: Estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em:<http://www.mma.gov/port/conama/res86>, acessada em:julho de 2010.
17. Martins, I.; Videira, L.; **Ecotoxicologia do Manganês e Seus compostos.** CRA: Salvador, 2001.
18. Usepa. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <http://www.epa.gov>, acessada em: Abril de 2010.
19. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA, Portaria nº 33/98: Dispõe sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de vitaminas, minerais e proteínas.
20. Siqueira, M. E. P. B.; Moraes, E. C. F.; **Aspectos Toxicológicos da Exposição ao Manganês,** Revista Brasileira de Saúde Ocupacional: São Paulo, 1985, 28-36.

21. Smith, R.P. **A primer of environmental toxicology**. Lea & Febiger publ, 1993.
22. Tam N. F. Y.; Wong Y. S.; **Spatial and Temporal Variations of Heavy Metal Contamination in Sediments of a Mangrove Swamp in Hong Kong**. Marine Pollution Bulletin 1995, 31, 4-12, 254-261.
23. Reinfelder, J.R.; Fisher, N.S.; Luoma S.N; Nichols J.W.; Wange, W.-X. **Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach**. *The Sci of the Tot. Environ.* 1998, 117-135, 219.
24. Salomons, W.; Kerdijk, H. van Pagee H.; Klomp, R.; Scheur, A.; **Behavior and impact assessment of heavy metals in estuarine and coastal zones**. In: **Metals on Coastal Environments of Latin America**, U. Seeliger, L.D. Lacerda & S.R. Patchineelan (eds), Springer-Verlag. Germany, 1988, 157-198.
25. Borg, H. **Trace elements in lakes**. In: Salbu, B and. Steinnes E (eds). **Trace Elements in Natural Waters**, chapter 8, CRC-Press, Boca Raton FL, 1995, 177-201.
26. Song, Y.; **Sediment-water interactions in anoxic freshwater sediments: mobility of heavy metals and nutrients**. Berlin, Springer, 1993.
27. Morris, A.W.; Bale, A.J. **Effect of rapid precipitation of dissolved Mn in river water on estuarine Mn distributions**. *Nature* 1979, 279, 318-319.
28. Diem D.; Stumm, W. **Is dissolved Mn<sup>2+</sup> being oxidized by O<sub>2</sub> in absence of Mn-bacteria or surface catalysts?** *Geoch. et Cosm. Acta* 1984, 48, 1571-1573.
29. Sundby, B., Silverberg, N. and Chesselet, R.; **Phatways of Manganese in an Open Estuarine System**. *Geoch. et Cosm. Acta*, 1981, 44, 293-307.

30. Stumm W.; Aquatic Chemistry. **Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Processes at the Particle-Water Interface.** A Wiley- Interscience Publication by John Willey & Sons, Inc., 1996.
31. Stumm, W.; Morgan, J.J. 1996, *Aquatic Chemistry* – 3ª ed, John Wiley & Sons, 1981.
32. Bott, A. W.; **Voltametric Determination of Trace Concentrations of Metals in the Environment.** *Current Separations* 1995, 14.
33. Florence, T.M. **Electrochemical Approaches to trace element speciation in waters.** *A review.* *Analyst* 1986, 111, 489-505.
34. Gonçalves M. L. S. S. **Métodos Instrumentais para Análise de Soluções. Análise Quantitativa.** Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 4ª edição, 2001.
35. Fischer, E; Van den Berg, C.M.G. *Anal. Chim. Acta.* 1999, 385, 273-280.
36. Rodrigues, L. N. C.; Ferreira, V.S.; Zanoni, M.V.B.; *Eclética Química,* 1998,23, 123-134.
37. Leal, F.; Catarino,R.; Pimenta, A.; Souto, R. *Revista da Faculdade de Ciências da Saúde – Universidade Fernando Pessoa,* 2009,6, 220-230.
38. Sanep. Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas. Disponível em: <http://www.pelotas.rs.gov.br/sanep>, acessada em maio, 2010.
39. Bard Allen J.; Faulkner Larry R. **Electrochemical methods fundamentals and applications,** 2<sup>nd</sup> ed; Wiley & Sons: New York, 2001.
40. Wopschall, R. H; Shain, I. **Effects of Adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography.** *Anal. Chem* 1967, 39, 13, 1514- 1527.

41. Deakin, M.R.; Melroy, O. **Underpotential metal deposition on gold, monitored in situ with a quartz microbalance.** *J. of Electrochemical Chem.* 1988, 239, 1,2, 321-331.
42. Jin, J. Y.; Xu, F.; Miwa, T.; *Electroanal.* 2000, 12, 610.
43. Felix, F. S.; Lichtig, J.; dos Santos, L. B. O.; Masini, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 2005, 16, 80.
44. Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistics for Analytical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons: New York, 1988.