



Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Licenciatura em Química Ambiental

Trabalho de Culminação do Curso

Determinação de metais pesados na água e sedimentos do centro de processamento de ouro de Munhena, Manica



Autor: Hássima Manuel Fausto Loforte

Maputo, Março de 2024



Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Licenciatura em Química Ambiental

Trabalho de Culminação do Curso

Tema: **Determinação de metais pesados na água e sedimentos do centro de processamento de ouro de Munhena, Manica**

Autor: Hássima Manuel Fausto Loforte

Supervisora: Mestre Noor Jehan Gulamussen

Co- Supervisor: Mestre Sérgio Pina Chibute

Maputo, Março de 2024

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Manuel e Maria Helena Loforte por confiarem e acreditarem em mim.

Aos meus irmãos Joaquina Loforte, Issufo Loforte, Lizarda Loforte e Christele Fernandes, por serem a minha maior motivação para não desistir dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, pela sua proteção e por estar presente em todos os momentos da minha vida!

Aos meus pais que nunca mediram esforços para a concretização desse sonho, obrigada pelo apoio financeiro e moral durante toda a minha formação acadêmica, sei que não foi fácil, mas nós conseguimos. Aos meus irmãos pela compreensão, por me deixarem longe das tarefas de casa em momentos em que mais precisei de tempo.

Um especial agradecimento à minha vizinha tia Efigênia por tudo e mais um pouco, por ter sido uma das pessoas que mais contribuiu para o meu desempenho acadêmico.

A todo o corpo docente do Departamento de Química, em especial à minha supervisora, Mestre Noor Jehan Gulamussen pela atenção, ensinamentos e super acompanhamento durante a realização do trabalho. Ao co-supervisor Mestre Sérgio Pina Chibute, pela sua disponibilidade e atenção durante a fase laboratorial.

A todos os funcionários do departamento de Química, ao senhor Ramiro e senhor Chico, que nos ensinaram a olhar o nosso departamento como um lar, e à dra. Nelda. Um especial agradecimento ao Eng. João Macuácuá pelos conselhos de pai e pela força durante todo o meu percurso acadêmico.

À minha colega e amiga Lucinda Ernesto Livele, muito obrigada por todos os momentos que compartilhamos desde que a UEM nos apresentou como colegas. Obrigada pelo suporte, apoio emocional e por me ensinar a ter esperança até em momentos difíceis. Obrigada pelo seu apoio incondicional.

Um especial obrigada ao melhor namorado do mundo Shelsio Amoda pelos puxões de orelha para que esse dia se materializasse, pelo teu companheirismo, por sempre saber o que dizer nos meus momentos de incertezas, medo, aflição e ansiedade. Nunca me esquecerei do teu “temos que fechar isto pah!”.

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, Hássima Manuel Fausto Loforte declaro que este trabalho é da minha autoria e que nunca foi apresentado para a obtenção de qualquer grau académico. Exclusivamente elaborado com base nas pesquisas citadas e referenciadas ao longo do trabalho e no trabalho experimental apresentado.

Maputo, Março de 2024

A autora

(Hássima Manuel F. Loforte)

RESUMO

Os metais pesados são considerados contaminantes de alta perigosidade devido à sua toxicidade, persistência, bioacumulação e por não serem degradáveis. São considerados tóxicos mesmo que em pequenas concentrações devido ao seu carácter cumulativo. Com o objectivo de determinar os metais pesados na água e nos sedimentos do centro de processamento de Munhena, localizado na província de Manica, usou-se dois equipamentos, o ICP-OES para a determinação de metais (As, Cd, Cr e Pb) em águas e o XRF para a determinação de metais (As, Cd, Cr, Pb e Hg) em sedimentos. Foram analisadas 19 amostras de água, das quais 12 foram retiradas das bacias criadas pelos garimpeiros para fins de lavagem do minério e as outras 7 foram colhidas em pontos diferentes ao longo da comunidade, onde inclui a água da torneira que é usada para fins domésticos, água de um hotel, água das barragens e outros pontos. Para os sedimentos, a amostragem foi feita nas mesmas 12 bacias usadas pelos garimpeiros, 10 em pontos diferentes do local em que os garimpeiros se encontram acampados e outras 3 representam a barragem de Chicamba, Chicamba Baixo e entrada de Rene, totalizando 25 amostras.

Os resultados do estudo mostram que para a água, o As é o único elemento encontrado em todos os pontos, embora fora da zona de mineração apresente níveis de concentração abaixo dos limite máximo ($10\mu\text{g/L}$) estabelecidos pelo diploma ministerial n^o 180/2004 de 15 de setembro do MISAU em água para o consumo humano, com concentrações que variam de 0.004 a $0.409\mu\text{g/L}$.

Quanto aos sedimentos, todos os metais apresentaram concentrações acima do limite estabelecido pela OMS em quase todos os pontos de amostragem, excepto o Hg. O Hg foi detectado somente em 8 amostras do total de 25, 7 das bacias e 1 fora das bacias, com concentrações que variam de 21 a 39 mg/Kg , acima do limite máximo que é imposto pela OMS (1.5 mg/Kg).

Segundo as legislações vigentes, a água e os sedimentos da região de Munhena encontram-se contaminados pelos metais em estudo, perigando a vida dos garimpeiros e da população em geral.

Palavras chave: Metais pesados, mineração de ouro, mercúrio, arsénio.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA.....	I
AGRADECIMENTOS.....	II
DECLARAÇÃO DE HONRA.....	III
RESUMO.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	IX
GLOSSÁRIO.....	X
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objectivos.....	2
1.1.1. Geral.....	2
1.1.2. Específicos.....	2
1.2. Justificativa da escolha do tema.....	2
1.3. Metodologia.....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1. Metais pesados.....	4
2.1.1. Propriedades dos metais.....	4
2.1.2. Toxicidade dos metais.....	5
2.1.3. Fontes dos metais pesados.....	6
2.1.4. Disponibilidade dos metais.....	8
2.2. Características de alguns metais.....	9
2.2.1. Mercúrio.....	9
2.2.2. Arsénio.....	12
2.2.3. Crómio.....	14
2.2.4. Chumbo.....	15

2.2.5.	Cádmio	16
3.	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	17
3.1.	Província e Distrito de Manica	17
4.	MÉTODOS DE ANÁLISE	19
4.1.	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	19
4.1.1.	Princípios do método	19
4.1.2.	Vantagens e desvantagens do ICP-OES	20
4.2.	Fluorescência de Raios-X	21
4.2.1.	Princípio do método	21
4.2.2.	Olympus Delta XRF Professional Analyzer – Rh Tube.....	22
4.2.3.	Vantagens e desvantagens	23
5.	PARTE EXPERIMENTAL.....	24
5.1.	Materiais, reagentes e equipamentos	24
5.1.1.	Materiais	24
5.1.2.	Reagentes.....	25
5.1.3.	Equipamentos	25
5.2.	Amostragem.....	25
5.2.1.	Tratamento das amostras e análises laboratoriais.....	26
6.	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	28
6.1.	Resultados da análise de água por ICP-OES	29
6.2.	Resultados da análise dos sedimentos por XRF	30
7.	INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	32
7.1.	Amostras de água.....	32
7.1.1.	Arsénio (As)	32
7.1.2.	Cádmio (Cd).....	34

7.1.3.	Crómio (Cr)	35
7.1.4.	Chumbo (Pb)	36
7.1.5.	Interpretação dos resultados da Água.....	37
7.2.	Amostras de sedimentos	38
7.2.1.	Arsénio (As)	39
7.2.2.	Cádmio (Cd)	40
7.2.3.	Crómio (Cr)	41
7.2.4.	Chumbo (Pb)	42
7.2.5.	Mercúrio (Hg).....	43
7.2.6.	Interpretação dos resultados de sedimentos.....	44
8.	CONCLUSÃO	47
9.	RECOMENDAÇÕES	48
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
	ANEXOS	A1
	Anexo 1: Coordenadas e parâmetros analisados no local de amostragem	A1

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fontes dos metais pesados	6
Figura 2: Etapas de extração de ouro	8
Figura 3: Esquema simplificado do ciclo do mercúrio	11
Figura 4: Ciclo biogeoquímico do Arsénio	13
Figura 5: Mapa de Moçambique, Manica	17
Figura 6: Componentes de um ICP-OES	20
Figura 7: Espectrômetro de Raios - X.....	22
Figura 8: Mapa de amostragem.....	26
Figura 9: Concentração de As na água das bacias do Centro de processamento de ouro.....	32
Figura 10: Concentração de As na água fora das bacias do Centro de processamento de ouro ..	32
Figura 11: Concentração de Cd nas águas das bacias do Centro de processamento de ouro.....	34
Figura 12: Concentração do Cr nas águas das bacias do centro de processamento de ouro.....	35
Figura 13: Concentração de Pb nas águas das bacias do centro de processamento de ouro.....	36
Figura 14: Concentração de As na água das bacias	40
Figura 15: Concentração de As na água fora das bacias	40
Figura 16: Concentração de Cd nos sedimentos das bacias.	41
Figura 17: Concentração de Cd no sedimento fora das bacias.....	41
Figura 18: Concentração de Cr nos sedimentos das bacias.....	42
Figura 19: Concentração de Cr nos sedimentos fora das bacias	42
Figura 20: Concentração de Pb nos sedimentos das bacias	39
Figura 21: Concentração de Pb nos sedimentos fora das bacias	39
Figura 22: Concentração de Hg nos sedimentos das bacias do centro de processamento de ouro	43
Figura 23: Vista do rio Revuè	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações dos metais na água das bacias do centro de processamento de ouro. ...	29
Tabela 2: Concentração dos metais na água fora das bacias do centro de processamento de ouro.	29
Tabela 3: Concentração dos metais nos sedimentos das bacias do CPO.	30
Tabela 4: Concentrações dos metais nos sedimentos fora do centro de processamento de ouro.	30
Tabela 5: Concentrações dos metais na água em países com estudos similares	33
Tabela 6: Concentração dos metais nos sedimentos dos países internacionais	39
Tabela 7: Coordenadas, pH e temperatura do local de amostragem	A

GLOSSÁRIO

ATSDR- *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*

EDXRF- Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva.

EPA- *Environmental Protection Agency*

EU- União Europeia

GPS- Global Positioning System

ICP-OES- Espectrometria óptica de emissão com plasma indutivamente acoplado

IUPAC - *International Union of Pure and Applied*

MAE- Ministério de Administração Estatal

MAPEO- Mineração Artesanal em Pequena Escala de Ouro

MCA- Analisador Multicanal

MISAU- Ministério da Saúde

Nd- Não detectado

OMS- Organização Mundial da saúde

PVC- *Polyvinyl chlride*

SDD- Detector Derivado de Silício

UEM- Universidade Eduardo Mondlane

USEPA- *United States Environmental Protection Agency*

XRF- Fluorescência de Raios-X

XRFP- Fluorescência de Raios-X Portátil

1. INTRODUÇÃO

A poluição da água doce e dos sedimentos não só tem demonstrado uma grande ameaça ecológica como também provoca toxicidade ambiental em várias massas de água nos países em via de desenvolvimento. Desta forma, vários ambientes aquáticos são contaminados com poluentes que podem ser de origem natural e de actividades antrópicas, tais como a eliminação de resíduos sólidos, indústrias químicas, actividades agrícolas e a mineração (Ali *et al.* 2016).

A actividade mineira é referenciada como sendo um dos sectores que mais contribui para o desenvolvimento económico e social de um país, ela é praticada à escala industrial ou artesanal. A mineração é praticada de forma artesanal principalmente em zonas rurais, e é considerada a principal fonte de rendimento para as comunidades.

Em Moçambique, a província de Manica é a que mais se destaca na extração de minerais, principalmente a de ouro. Esta actividade vem sendo praticada desde os tempos do império de Mwenemutapa. Durante o período colonial, a indústria artesanal de ouro foi abolida e arduamente controlada pelo governo. Após a independência nacional, foi proibida a extração de minerais preciosos, tendo mais tarde sido aceite pelo estado através da compra dos minerais que eram produzidos e pela organização dos produtores em associações. A extração artesanal de pequena escala foi legalmente formalizada em 2022. Hoje o sector é praticado por maior número de pessoas, desde os locais até os estrangeiros (Geoide, 2010).

No contexto ambiental, a mineração artesanal de ouro é considerada uma das principais fontes antrópicas de contaminação por metais, devido ao não uso de boas práticas. Durante o processo de extração do minério, vários metais são desprendidos para a superfície com repercussões negativas ao ambiente. O metal mercúrio por exemplo, é usado durante o processo da mineração para separar o ouro fino de outras partículas. E durante esse processo, algumas quantidades do mercúrio líquido são desprendidas em cursos de água. Isto acontece porque esta prática é feita em bacias de água criadas em solos próximos aos rios. O ouro é separado do mercúrio através da queima, onde maior parte dele é libertado para a atmosfera colocando em risco a vida da população por via da inalação. Outra parte é lançada junto aos rejeitos dos rios e solos. Para além da mineração, a comunidade de Munhena pratica a agricultura, embora em pequena escala; a ingestão de alimentos contaminados pode causar graves problemas de intoxicação por metais

pesados em organismos vivos. A mineração artesanal tem causado vários impactos negativos tais como o assoreamento dos rios, a desflorestação causando a extinção de pequenas espécies existentes nas zonas mineiras, o empobrecimento dos solos tornando-os impróprios para a actividade agrícola, doenças pulmonares, contaminação dos rios e conseqüentemente dos organismos que lá habitam, estagnação das águas nas minas abandonadas criando condições para a proliferação de doenças diarréicas e malária (Geoide, 2010).

1.1. Objectivos

1.1.1. Geral

- Avaliar a qualidade da água e dos sedimentos da região do Centro de processamento de ouro de Munhena na localidade de Maridza-província de Manica, mediante a determinação dos metais pesados nas amostras analisadas.

1.1.2. Específicos

- Determinar a concentração dos metais As, Cd, Cr e Pb presentes nas amostras de água pelo método de espectrometria óptica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES);
- Determinar a concentração dos metais As, Cd, Cr, Pb e Hg presentes nas amostras de sedimentos pelo método de fluorescência de Raios-X (XRF);
- Comparar os valores dos parâmetros experimentais determinados com os valores estabelecidos pelo Ministério da Saúde e pela Organização Mundial da Saúde.

1.2. Justificativa da escolha do tema

A mineração é uma das principais actividades antrópicas associadas à libertação de metais pesados para o meio ambiente. Os impactos desta actividade tem-se tornado um problema de grande importância em Moçambique e no mundo inteiro. Durante o processo de extração, vários metais são desprendidos para o ambiente causando o aumento da concentração nos ecossistemas aquáticos e nos sedimentos comprometendo a vida dos seres vivos.

Em Manica, concretamente na localidade de Munhena, grande parte da população depende da água dos rios para o consumo e a satisfação de outras actividades como a pesca, pecuária e agricultura. Assim sendo, o direito a uma alimentação saudável pode estar comprometido pelo

facto da água e o próprio solo poderem estar contaminados e desta forma, através da cadeia alimentar afectar a vida da população. Daí que a avaliação da qualidade da água e sedimentos desta região torna-se imprescindível, visto que a população é dependente desses recursos para a sua sobrevivência.

E é com este trabalho que se pretende determinar as concentrações dos metais As, Cd, Cr, Pb e Hg em amostras de água e de sedimentos extraídos nesta localidade para a avaliação da sua qualidade.

Esses metais foram escolhidos para a investigação devido à sua perigosidade. Um deles é essencial, o crómio (Cr), mas podendo ser tóxico para os organismos em altas concentrações, enquanto que os metais As, Cd, Pb e Hg não desempenham nenhuma função vital, apresentando perigo mesmo que em pequenas concentrações (Chaves, 2008).

1.3. Metodologia

O presente trabalho está dividido em três etapas a saber: levantamento bibliográfico, a fase prática e tratamento dos dados:

- A primeira etapa consistiu na análise bibliográfica caracterizada por consultas em livros, dissertações e artigos científicos, com o objectivo de fazer levantamento de informações a respeito dos metais (As, Cd, Cr, Pb e Hg) desprendidos durante o processo da mineração;
- A segunda etapa é a fase prática, que consistiu na preparação das amostras, materiais, reagentes para a realização das análises em laboratórios;
- A terceira etapa consistiu no tratamento estatístico dos dados, interpretação e discussão dos resultados obtidos por meio das análises laboratoriais usando diversas literaturas para sustentar os mesmos. É também feita a comparação dos resultados com os valores recomendados pelas entidades responsáveis pela qualidade da água e de sedimentos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Metais pesados

De acordo com a literatura, não há uma definição exacta sobre os metais pesados, algumas das definições estão baseadas em propriedades como a densidade, número e peso atómico, propriedades químicas e toxicidade. O termo ainda não teve uma definição de alguma autoridade internacional como o caso da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (Fernandez, 2017).

Segundo Malvota (1990) citado por Lima (2013) o termo metal pesado é aplicado aos elementos com densidade maior que 5 g/cm^3 ou com o número atómico maior que 20. Essa definição inclui os metais, semi-metais e os não metais, é muito reconhecida e normalmente usada para elementos associados a problemas de poluição e toxicidade.

Os metais são elementos que ocorrem na natureza através de processos naturais assim como artificiais. Alguns deles como o cobalto (Co), crómio (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn) desempenham funções fisiológicas nos seres vivos em pequenas concentrações, sendo assim, considerados elementos essenciais. Em contrapartida, quando se encontram em concentrações elevadas causam danos ao meio ambiente. Existem outros elementos como o arsénio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), tálio (Tl) e urânio (U) tem sido motivo de grande preocupação por não se decomporem no ambiente perigando a saúde humana. Ao serem absorvidos pelo homem através da cadeia trófica podem causar várias doenças como o cancro, a doença de Wilson e o mal de Minamata. Por este motivo, são chamados metais pesados ou metais tóxicos (Chaves, 2008; Oliveira, 2013).

2.1.1. Propriedades dos metais

Os metais apresentam fortes ligações químicas entre os seus átomos (ligação metálica) e três características físicas definidas nomeadamente, conduzem electricidade, terem brilho, serem maleáveis e flexíveis. Estas características são conferidas pelo arranjo regular onde os catiões se encontram. Os catiões encontram-se cercados por um grande número de eletrões, o que faz com que a mobilidade confira brilho ao metal. Os metais possuem características diferentes em dependência da temperatura; dos 110 elementos encontrados na tabela periódica, cerca de 80 deles são classificados como metais. Os metais podem combinar-se formando uma vasta gama de

ligas. Ligas são consideradas combinações entre elementos que não podem ser separados usando meios físicos, podendo ser obtidas por meio de processos como a extrusão, a usinagem e a fundição para possuir propriedades mecânicas como a resistência e a elasticidade (Castro, 2006).

Para Cardoso (2008) citado por Souza *et al* (2017), uma das principais propriedades dos metais pesados é de apresentarem altos níveis de reactividade e bioacumulação. Segundo o mesmo autor, o acúmulo destas substâncias nos organismos faz com que ocorra o surgimento de diversas reações químicas não metabolizáveis o que os torna tóxicos. O processo de bioacumulação destes compostos dá-se pela transferência do metal de uma matriz contaminada para a biomassa, realizado por plantas e animais de diferentes classes. São considerados dentre compostos tóxicos de grande relevância para os estudos ambientais pelo facto de serem persistentes ao ambiente e desencadearem o fenómeno da bioacumulação pela incapacidade que os seres vivos tem de não conseguir excretá-los de forma eficaz.

Para além do processo da bioacumulação, os metais também desencadeiam o processo da magnificação, que consiste na transferência da substância para diferentes níveis tróficos resultando em maior concentração nos níveis tróficos mais elevados, causando graves problemas na sua fisionomia (Costa, 2020).

2.1.2. Toxicidade dos metais

Segundo Forster e Wittmann (1983); McBride (1994) e Oliver, (1997) citados por Chaves (2008) classificam os metais de acordo com os níveis de toxicidade em três critérios: Os não críticos, onde são encontrados os elementos: Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Si. Os tóxicos, que são constituídos pelos elementos: Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba, Al. E os muito tóxicos: Be, Co, Ni, Zn, Cu, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi.

A toxicidade dos metais pesados depende do tempo de exposição, da sua forma físico-química e da via de absorção ou administração, e o seu carácter tóxico depende da interação com organismos vegetais podendo ocorrer em três estágios que são: o estágio de entrada ou absorção da substância pelo organismo; o segundo, é o estágio do metal no organismo, onde ocorrem os processos de transporte, distribuição, acumulação, biotransformação, transformação e efeito, e

por fim o estágio da saída da substância do organismo. Em cada um desses estágios os elementos apresentam-se em diferentes formas físicas e químicas, cujas características anatómicas e propriedades fisiológicas dos órgãos ou sistema são apropriadas para as várias interações que podem ser observadas nos organismos (Dinardi *et al.*, 2003 citado por Chaves, 2008).

Desta forma, os metais são considerados poluentes de alta persistência no ambiente pelo facto de não serem facilmente degradados e acumularem-se nos tecidos causando danos à saúde dos seres vivos e ao ecossistema (Costa, 2020).

2.1.3. Fontes dos metais pesados

Os metais encontram-se presentes no planeta como constituintes naturais de rochas e solos, assim como em produtos utilizados no dia a dia, podendo surgir de diversas fontes (Oliveira, 2013).

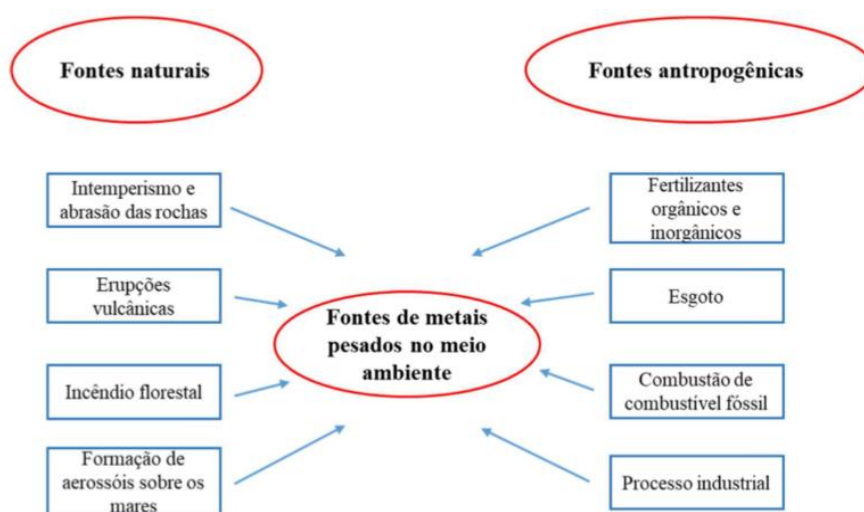


Figura 1: Fontes dos metais pesados

Fonte: Fernández (2017).

Os metais estão presentes no ambiente de forma natural através de processos como o intemperismo, as actividades vulcânicas, as precipitações atmosféricas, os processos biogénicos e a queima de florestas. No entanto, as actividades antrópicas têm sido as que mais contribuem de forma significativa para o aumento da concentração desses elementos no meio ambiente, em destaque para a indústria química, actividades de mineração e fundição (Souza *et al.* 2017).

Outras actividades como a descarga de efluentes industriais e domésticos, a queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos e insumos agrícolas (Veras, 2020).

A agricultura é considerada uma das mais importantes fontes não pontuais de poluição ao ambiente, principalmente por metais, devido às descargas de resíduos provenientes do uso de fertilizantes fosfatados (Cd, Cr, Pb, Zn), os pesticidas (Cu, Pb, Mn, Zn) e fungicidas, os preservantes de madeira (Cu, Cr) e dejectos de produção intensiva de suínos, bovinos e aves (Cu, As e Zn) (Lima, 2013). O uso intensivo e incorrecto desses agrotóxicos oferece ameaças de contaminação em corpos de águas superficiais e subterrâneas (Costa, 2020), pois sendo esses agrotóxicos lançados no solo, são carreados para os rios pelo escoamento de águas superficiais provenientes das chuvas persistindo no meio aquático por apresentarem forma livre, o que facilita a sua acumulação em tecidos principalmente dos peixes (Lima, 2013).

A actividade mineira é também considerada uma fonte de poluição que liberta vários metais para o ambiente, principalmente a de ouro. No processo em que a rocha ou o solo é trabalhado, os metais presentes são desprendidos, concentrados e libertados junto aos rejeitos nos rios (Lima, 2013).

Entretanto, o principal metal pesado libertado pelos garimpos é o mercúrio. O mercúrio é usado para a captura e retenção de partículas finas do ouro evitando o seu desprendimento. Verifica-se que para a produção de 1kg de ouro são necessários 1,5 kg de mercúrio, dos quais 70% são recuperados e 30% são libertados para o ambiente. Do valor liberto, 20% vão para a atmosfera durante a queima dos amálgamas, retornando para os rios através da chuva. E os outros 10% são directamente lançados em corpos de água. Durante a queima do amálgama, o vapor do mercúrio é inevitavelmente libertado para a atmosfera, onde é oxidado formando o mercúrio ionizado (Hg_2^+), que se condensa nas nuvens e por meio da chuva retorna para o solo ou água, onde é absorvido pelos organismos e transformado em mercúrio orgânico (CH_3Hg^+) que é um composto tóxico (Lima, 2013).

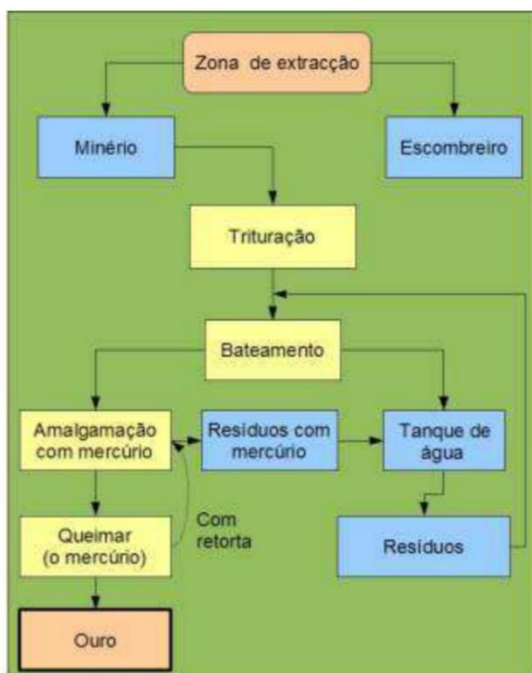


Figura 2: Etapas de extração de ouro

Fonte: Dondeyne *et al.* (2007).

2.1.4. Disponibilidade dos metais

A poluição por metais pesados no solo está ligada aos processos de acúmulo e transporte dos elementos como a fracção argila, que é responsável pelas interações nas fases líquido-sólido (Chaves, 2008). Quanto mais fino for o tamanho do sedimento, maior será a sua capacidade de reter substâncias químicas devido às pequenas partículas de argila e siltes possuírem elevadas áreas de superfície, o que proporciona grande capacidade de interação com os iões e várias moléculas (Franklin, 2010). Esta interação é muito complexa, porque envolve reacções de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução, tanto na fase orgânica assim como na fase inorgânica dos componentes da fracção argila. Alguns factores como, o teor de matéria orgânica, o potencial redox, os níveis do pH, a quantidade de argila, presença de óxidos de ferro, alumínio e manganés são responsáveis pela disponibilidade ou mobilidade e o comportamento dos metais pesados no solo. Os parâmetros pH e o potencial redox são considerados os mais importantes porque para além de afectarem directamente nas reacções que

ocorrem no meio, são os principais factores que controlam a disponibilidade dos metais pesados em solução do solo (Chaves, 2008).

No meio aquático, os metais passam por várias transformações químicas que os tornam nocivos ao meio ambiente, e o potencial tóxico destes elementos está relacionado com os teores de pH, a quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, o que permite estabelecer reacções com a capacidade de remover ou potencializar a actividade biológica de alguns metais. O conjunto de processos como a adsorção/dessorção, precipitação, sedimentação e difusão, influenciam na disponibilidade dos metais, estas características geoquímicas definem a capacidade de ligação dos metais no meio aquático favorecendo ou não a autodepuração (Ribeiro, 2013).

2.2. Características de alguns metais

2.2.1. Mercúrio

O mercúrio (Hg) é um metal que ocorre naturalmente na crosta terrestre, podendo ser encontrado na água, solo e no ar (Brito *et al*, 2019). É o único metal líquido à temperatura ambiente, com ponto de fusão -39°C . Possui baixa resistividade eléctrica, alta condutividade térmica, elevada tensão superficial, uma uniforme expansão de volume ao longo da gama líquida e maior facilidade em formar ligas com outros metais. Essas características anormais são apresentadas devido às fracas ligações interatómicas, derivadas do núcleo possuir uma maior força atractiva relativamente aos seus electrões de valência (Oliveira, 2013).

O Hg pode ser encontrado em diferentes formas químicas, metálica ou elementar (Hg^0), inorgânica principalmente na forma de sais mercuriais (HgCl_2 , HgS) e mercurioso (Hg_2Cl_2), e orgânica ligado a radicais de carbono, como metilmercúrio e etilmercúrio. Diferentes espécies de mercúrio possuem diferentes propriedades químicas, biodisponibilidade e toxicidade (Brito *et al*, 2019). Encontra-se disponível ao ambiente através de fontes naturais e antrópicas, como fontes naturais citam-se as actividades vulcânicas, evaporação dos oceanos e a transpiração da cobertura vegetal, emissão de gases da crosta terrestre, intemperismo e dissolução dos minerais de rochas devido à acção prolongada da água (Júnior, 2008).

Às principais fontes antrópicas destacam-se as indústrias através da queima de combustíveis fósseis, a incineração de lixo, produção de lâmpadas fluorescentes, produção de baterias, o uso de

pesticidas na agricultura e também na indústria de mineração usado para a extração do ouro através dos processo de amalgamação (Drace, 2012).

Toxicidade do Hg

O primeiro desastre ambiental com repercussão mundial causado pelo mercúrio deu-se no Sudoeste do Japão por volta de 1953 na baía de Minamata (Micarone *at al.* 2000). A poluição foi causada através das descargas de águas contaminadas por mercúrio, tendo como fonte a fábrica de cloreto de vinila. A poluição das águas da baía de Minamata, juntamente com a acção das bactérias metanogénicas, resultou em uma forte contaminação dos organismos que vivem no mar, chegando até às comunidades através da ingestão dos peixes e outros frutos do mar (Júnior, 2008). A doença foi reconhecida como doença neurológica chamando a atenção do mundo inteiro sobre a problemática da intoxicação por metais pesados (Farias, 2006).

A “Doença de Minamata” foi oficialmente descoberta em 1956, quando uma criança foi hospitalizada com mãos e pés paralisados, tendo posteriormente sido identificados vários casos similares atingindo níveis epidémicos. Desde 1953 estavam sendo observados factos inexplicáveis próximo à baía de Minamata, um certo número de pessoas passou a sofrer entorpecimento de seus dedos, lábios e língua, observou-se mortes de peixes e outros mariscos, a morte violenta de outros animais como gatos e pássaros por desordens nervosas (Micaroni *et al.* 2000).

Foram feitas análises em moluscos encontrados no local do incidente onde exibiram concentrações que variaram de 11 a 40mg.kg⁻¹, o que provocou lesões neurológicas e mortes. Daí o mercúrio passou a ser considerado um dos metais mais perigosos no que diz respeito à contaminação ambiental e à saúde humana. Acontecimentos similares foram relatados no Iraque nos anos de 1971 e 1972 após o consumo do pão fabricado com farinha de trigo cujas sementes eram tratadas com fungicida que era composto por metil mercúrio na sua formulação (Farias, 2006).

No entanto, a maior parte do mercúrio libertado na forma de vapor em garimpos de ouro, é absorvido pelo homem através dos pulmões pelas membranas alveolares, inalando cerca de 75 a 85%. Sofre oxidação no sangue pelos eritrócitos que são as células vermelhas do sangue e uma

vez oxidado, o ião Hg_2^+ é distribuído rapidamente pelo corpo através do sangue podendo-se ligar à albumina e a hemoglobina. Os principais sintomas causados pela exposição ao mercúrio são o tremor, vertigem, entorpecimento de membros, dor de cabeça, distúrbios visuais, fraqueza, depressão, tosse, dispneia, queda de cabelo, inflamações gastrointestinais, náusea e vômitos (Micaroni *et al.* 2000).

🌈 Ciclo biogeoquímico do Mercúrio

O ciclo biogeoquímico do mercúrio é caracterizado por diferentes trajetórias que o elemento pode percorrer no ambiente. Dentre eles, a sua libertação do solo e da água para a atmosfera, resultante da alta volatilidade e o processo de gaseificação da crosta terrestre. As espécies de mercúrio também podem chegar ao solo e à água através da deposição atmosférica, entrando em contacto com o solo ou sedimento, podem ser absorvidos na sua forma insolúvel, seguida de metilação ou desmetilação. O ciclo é completado pelas vias de precipitação, portanto através dos organismos vivos é convertido em formas voláteis ou solúveis, seguindo a reiteração do mesmo na atmosfera ou bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre (Franklin, 2010).

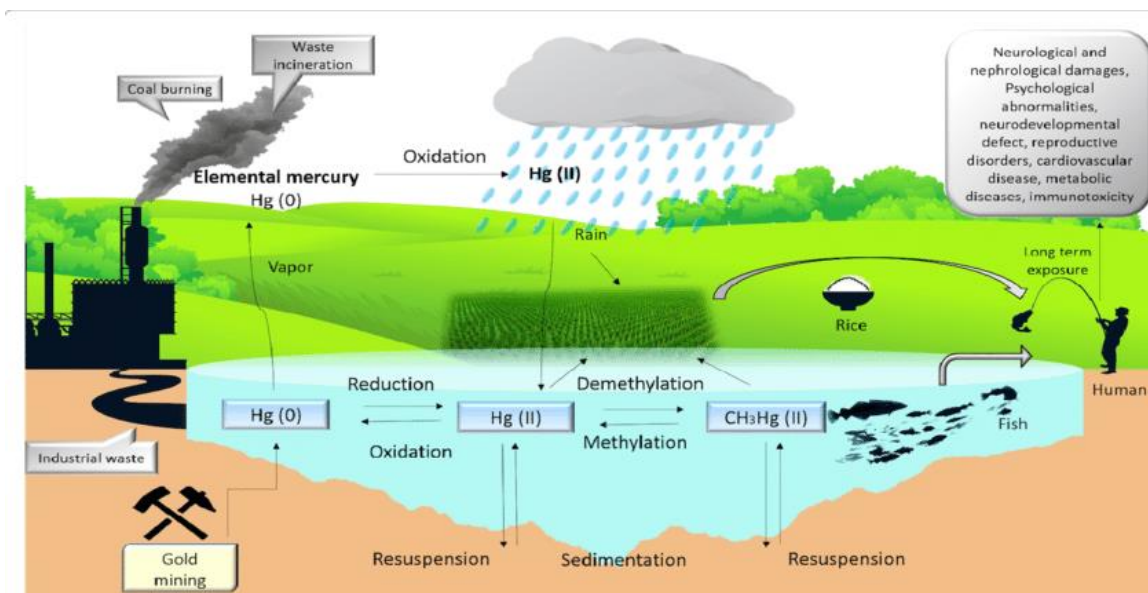


Figura 3: Esquema simplificado do ciclo do mercúrio

Fonte: Syahir (2018)

O mercúrio que é libertado para a atmosfera através das fontes naturais ou antrópicas na forma livre (Hg^0), sofre a reação de oxidação na interface sólido-líquido (neblina, gotículas de chuva) e através de reações com ozono e raios ultravioletas é transformado em íão mercúrio Hg_2^+ . Este retorna ao ambiente terrestre e aquático transportado pela chuva ou adsorvido a pequenas partículas. Estando no ambiente aquático, o Hg_2^+ é adsorvido preferencialmente na superfície do sedimento, ácidos húmicos, material particulado e argilas por processos de co-precipitação e co-reação. Algumas bactérias, incluindo as sulfato redutoras, transformam o Hg_2^+ em metilmercúrio (CH_3Hg^+) na interface água-sedimento e também no perifíton das macrófitas aquáticas. O CH_3Hg^+ é absorvido rapidamente pelos organismos aquáticos, ocorrendo a bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica. Logo, os organismos de topo de cadeia são os que apresentam maiores concentrações de CH_3Hg^+ . O CH_3Hg^+ é também demetilado a Hg_2^+ em menor extensão e posteriormente é reduzido a Hg^0 retornando à atmosfera (Azevedo, 2003 citado por Farias, 2006).

2.2.2. Arsénio

O arsénio (As) é um elemento químico classificado como um metalóide, por apresentar propriedades entre os metais e ametais. É largamente distribuído no planeta, sendo considerado o 47º elemento mais abundante na crosta terrestre e possui elevada capacidade de se associar a outros elementos (Chagas, 2020). Está presente na natureza em diversas formas químicas, as orgânicas e inorgânicas. As espécies inorgânicas são as mais encontradas no ambiente e são consideradas os compostos químicos mais tóxicos apresentados em formas de arsenato (AsO_4^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}) (Costa, 2020).

O As é considerado um contaminante ambiental e pode ser encontrado no solo, na água, no ar e em alimentos. Encontra-se disponível através de fontes naturais e antrópicas. Tem como fontes naturais os minerais, a lixiviação de rochas, solos e sedimentos que possuem esse elemento em sua composição. Com relação as fontes antrópicas destacam-se a agricultura, devido ao uso inadequado dos pesticidas, herbicidas, dos rejeitos das actividades de mineração, do refino de metais não ferrosos e também a queima de combustíveis fósseis (Souza, 2017).

O compartimento sedimentar é considerado o principal reservatório do As, pois cerca de 90% do arsénio encontrado nas águas superficiais encontram-se associados ao material particulado e aos

sedimentos, que têm a capacidade de acumular compostos inorgânicos e orgânicos e podem ser usados para avaliar o histórico de contaminação no meio aquático (Chagas, 2020).

✚ Ciclo biogeoquímico do Arsénio

O arsénio é representado por um ciclo entre os diferentes compartimentos ambientais (figura 4). Os fenómenos naturais como sismos, a acção do vento, chuva, calor, elementos químicos e matéria orgânica, actividades biológicas e antrópicas são responsáveis pela mobilidade e transformação do arsénio (Carabantes, 2003).

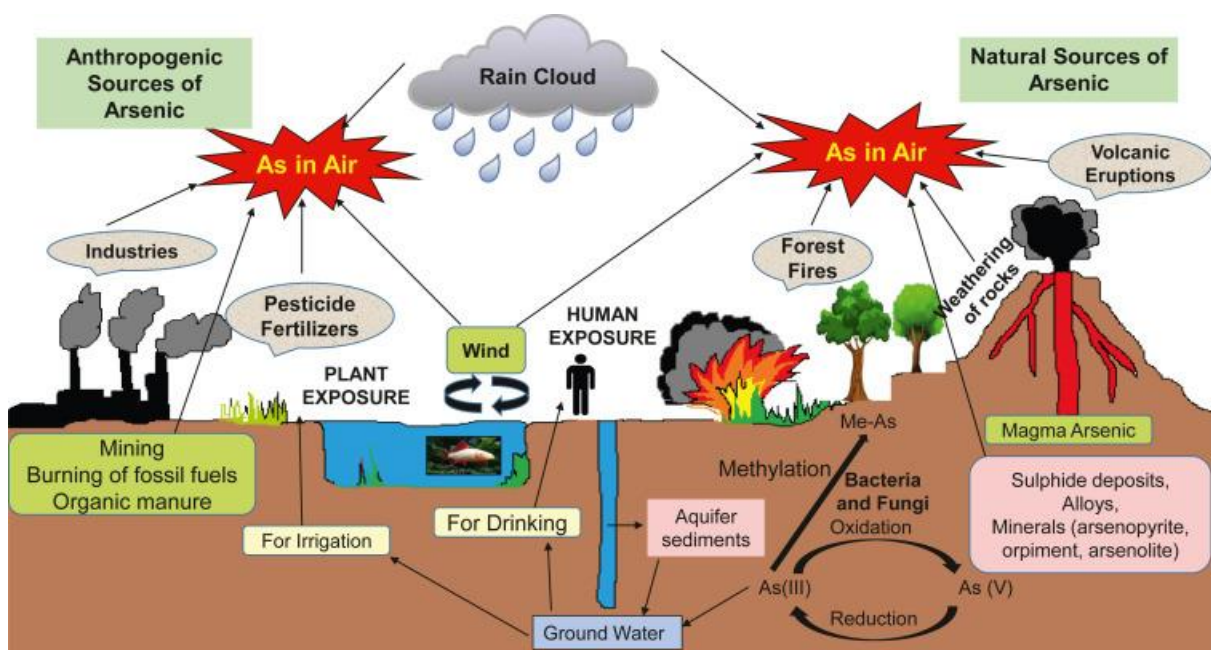


Figura 4: Ciclo biogeoquímico do arsénio

Fonte: Rehman *et al.* (2021).

✚ Toxicidade do Arsénio

O arsénio é o primeiro elemento da lista de *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR) criada baseando-se na toxicidade e periodicidade da exposição de substâncias prejudiciais. A sua contaminação foi identificada em humanos e na biota após vários estudos feitos. A forma do arsénio mais tóxica é encontrada em maiores concentrações em corpos de água, sedimento, plantas e em material particulado, e o As orgânico é armazenado em concentrações maiores pelos organismos aquáticos (Chagas, 2020).

A toxicidade do metalóide é conhecida desde o império romano, quando era usado o trióxido de As como veneno. O metal é classificado como elemento traço por se apresentar em concentrações baixas na natureza e por apresentar grandes riscos ao ambiente, e principalmente aos ambientes aquáticos devido ao seu potencial cumulativo na biota (Chagas, 2020).

Aproximadamente cerca de 20 espécies químicas de arsénio podem ser encontradas no ambiente diferenciadas pela sua mobilidade e toxicidade. O AsO_4^{3-} e o AsO_3^{3-} são as espécies inorgânicas mais comuns e as mais tóxicas em relação às formas orgânicas. Os compostos inorgânicos superam a toxicidade das espécies metiladas em 100 vezes mais, e entre as espécies inorgânicas, o arsenito é mais tóxico que o arsenato, e mais solúvel e bio disponível (Chagas, 2020).

Na sua forma inorgânica, o As pode ser carcinogénico podendo causar doenças como o cancro pulmonar e de pâncreas, abortos espontâneos, gastrite, úlceras e outras doenças (Aparecida, 2019).

O homem pode estar exposto ao arsénio através da ingestão de alimentos contaminados, inalação de gases e ingestão do pó. Porém, a via mais importante de exposição é a ingestão da água (Costa, 2020).

2.2.3. Crómio

O crómio (Cr) é um metal pertencente à família dos metais de transição. Apresenta uma coloração cinza igual à de aço, é frágil e possui alta resistência aos processos corrosivos. O metal crómio não ocorre de forma livre na natureza, apenas na forma de compostos. É obtido a partir da pirólise de cromato de ferro(II) (FeCr_2O_4) em presença do alumínio ou silício (Ribeirinho, 2015).

Pode ser encontrado em todas as rochas da crosta terrestre, está difundido no solo, na água e nos materiais biológicos. O conteúdo total de Cr no solo reflecte a natureza do material de origem e a participação antrópica (Mendonça, 2016).

O crómio possui propriedades essenciais e tóxicas de acordo com o seu estado de oxidação. É encontrado principalmente na forma de Cr^{3+} de forma natural no meio ambiente, o Cr^0 e Cr^{6+} são produzidos nas indústrias, principalmente na produção de ligas metálicas (Mendonça 2016). As actividades que mais contribuem na contaminação do meio ambiente por crómio são as indústrias e a mineração. A obtenção de cromato de ferro é a principal fonte de libertação do crómio para o

ambiente na indústria mineira. São também consideradas fontes de poluição por crómio a indústria de cimento, de construção, de pinturas, corantes e material fotográfico (Domingues, 2009).

A principal via de absorção de crómio e seus compostos é o sistema respiratório, os vapores, poeiras e fumos contendo crómio no estado de oxidação +6 e +3 são absorvidos com maior velocidade. Também pode ser incorporado através da absorção cutânea, porém com menos intensidade dependendo das características físico-químicas do composto, da conservação da pele e meio de contaminação (Gonçalves, 2008).

2.2.4. Chumbo

O chumbo (Pb) é um metal altamente tóxico cuja utilização generalizada causou uma extensa contaminação ambiental e problemas de saúde em muitas partes do mundo (Mendonça, 2016).

Possui densidade igual a $11,35 \text{ g.cm}^{-3}$ e é considerado o menos móvel dentre os metais pesados, podendo ser encontrado em todos os tipos de solos. Está associado a minerais de argila, óxidos de manganês e hidróxidos de ferro e alumínio (Mendonça, 2016).

O chumbo é um metal prateado brilhante, ligeiramente azulado numa atmosfera seca. Em contacto com o ar atmosférico ele sofre oxidação, formando uma mistura complexa de compostos, dependendo das condições dadas (Oliveira *et al.* 2015).

É um elemento natural da crosta terrestre que é amplamente distribuído por todo o ambiente, no solo, na água e no ar. O teor de chumbo na camada mais alta do solo pode ser caracterizado pela deposição atmosférica de fontes antrópicas. Grande parte do chumbo emitido para a atmosfera está na forma de sais inorgânicos. Em solos com alto teor de matéria orgânica e com a variação de pH 6 a 8 pode formar complexos insolúveis, e com menos matéria orgânica e a mesma variação de pH forma precipitados de óxidos, fosfatos e carbonatos de chumbo. Com o pH entre 4 à 6, os complexos orgânicos adquirem maior solubilidade podendo lixiviar (Mendonça, 2016).

Com resultado das actividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis, a mineração e a fabricação, o chumbo e os compostos de chumbo podem ser encontrados em todas as partes do ambiente. O chumbo é usado de várias formas, na produção de baterias, munições, produtos de metal como solda e tubos, e dispositivos de blindagem de raios-X (Mandlate, 2007).

2.2.5. Cádmi

O cádmio (Cd) é considerado um dos metais muito tóxicos podendo ser encontrado em rochas sedimentares e magmáticas. Possui densidade de $8,65 \text{ g.cm}^{-3}$, uma coloração cinza claro, mole e dúctil à temperatura ambiente (Oliveira *et al.*, 2015 & Mendonça, 2016).

O cádmio ocupa a sétima posição na lista de substâncias tóxicas com maior dano à saúde do homem segundo as pesquisas feitas pelas agências americanas ATSDR (*A gency for toxic substances and disease Registry*) e EPA (*Environmental Protectio Agency*) (Oliveira *et al.*, 2015).

O cádmio que se encontra na atmosfera é depositado no solo através da precipitação. As chuvas ácidas também contribuem para o aumento da concentração do cádmio no solo. Outras formas de contaminação são através da incineração do lixo urbano, a queima de combustíveis fósseis e resíduos da fabricação de cimento (Mendonça, 2016).

O homem encontra-se exposto ao metal através da fabricação de ligas, nas soldagens, fabricação de tubos para TV, fabricação de semicondutores, células solares, esmaltes e tinturas têxteis, (Mendonça, 2016).

A água é também uma fonte de contaminação, não somente pelo seu consumo como também na preparação de alimentos e na produção de bebidas. Sabe-se que a água potável possui baixos teores de cádmio, cerca de $1\mu\text{g/L}$, o que é representativo para cada localidade (Mendonça, 2016).

O Cd é carcinogénico para o ser humano e apresenta efeitos tóxicos nos rins, pulmões e sistema reprodutor, além de se acumular no fígado dos mamíferos (Mendonça, 2016).

3. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1. Província e distrito de Manica

A província de Manica localiza-se na região central de Moçambique, a sua capital é Chimoio, situada a cerca de 700 km a norte de Maputo. A província de Manica faz fronteira, a Norte, com a província de Tete, a Leste com a província de Sofala e a Sul encontram-se as províncias de Inhambane e Gaza. A Oeste, Manica faz fronteira com o Zimbabwe (Marrufo *et al.*, 2020).

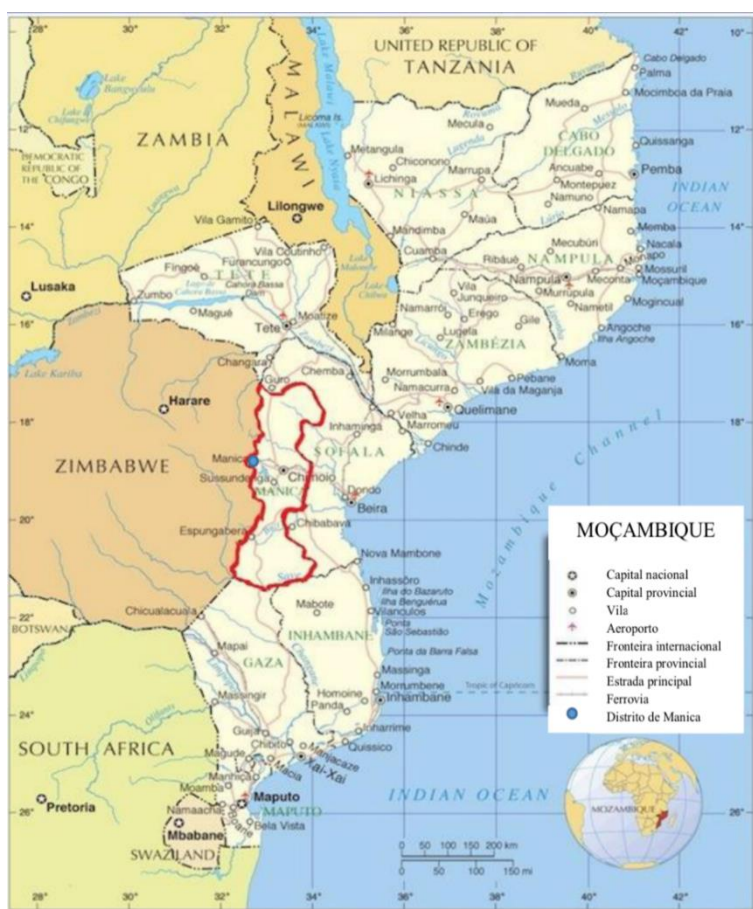


Figura 5: Mapa de Moçambique, Manica

Fonte: Patrício, (2014)

O distrito de Manica está localizado na parte central a Oeste da província de Manica. A Norte faz fronteira com o distrito de Bárue, a Sul faz fronteira com o distrito de Sussundenga, a Este com o distrito de Gondola e a Oeste com a República do Zimbabwe (MAE, 2005).

O distrito possui um clima temperado. É constituído por montanhas do Sul a Norte da província. Algumas montanhas atingem cerca de 1500 a 2000 metros de altura. Os solos são geralmente desenvolvidos sobre

materiais do soco do Pré-câmbrico, rochas ácidas como granito e gnaisse.

Apresenta solos basicamente argilosos avermelhados ou castanhos avermelhados, profundos e com uma drenagem excessiva. As características como a profundidade, a baixa fertilidade e o risco à erosão são as principais limitações para a prática da agricultura (MAE, 2005).

A região é drenada pelo rio Revuè e seus afluentes. Por sua vez as águas são drenadas no rio Búzi, que é a bacia hidrográfica principal (MAE, 2005).

A comunidade mineira de Munhena está localizada na província de Manica, distrito de Manica, no posto administrativo de Machipanda. Neste distrito, a Mineração Artesanal e de Pequena Escala de Ouro (MAPEO) ocorre há muitas décadas e na comunidade de Munhena desde 1999. A MAPEO em Munhena era inicialmente praticada apenas por moçambicanos. Os actuais líderes da comunidade mineira de Munhena são nativos do distrito de Manica (Marrufo *et al.*, 2020).

Na área mineira de Munhena, existe actualmente uma organização de mineiros composta por 80 membros de ambos os sexos (maioritariamente do sexo masculino), dos quais 10 são membros do conselho de direcção da organização e todos são de nacionalidade moçambicana. Os membros que realizam as suas actividades na mina vendem o ouro processado e, com os recursos obtidos, participam na sociedade mineira de Munhena pagando impostos. Por exemplo, se um mineiro produz e vende 3 gramas de ouro, após a venda, ele leva 6% da receita para a sociedade mineira (Marrufo *et al.*, 2020).

A comunidade mineira de Munhena actualmente possui 1 mina e 1 acampamento. Essa actividade de mineração artesanal na mina de Munhena ainda usa meios e processos não especializados e actualmente está a organizar-se numa sociedade mineira com uma visão tendente a usar mais meios especializados na mineração e no processamento de ouro (Marrufo *et al.*, 2020).

4. MÉTODOS DE ANÁLISE

Para a determinação de metais foram usados os seguintes métodos analíticos: o ICP-OES para a determinação de metais em amostras de água e o XRF para a determinação de metais em amostras de sedimentos.

4.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

É uma técnica muito utilizada na determinação de metais e metalóides em grande variedade de amostras. É considerada uma ferramenta de grande importância pela sua capacidade de determinar cerca de 70 elementos em uma variedade de amostras e baseia-se no princípio da emissão atômica. Ela utiliza o plasma de argônio como fonte de excitação, para produzir em um jacto gasoso da amostra, átomos excitados dos elementos que estão presentes nela, que emitem radiações em específicos comprimentos de onda (Costa, 2018).

Geralmente, a amostra a analisar deve estar em estado líquido e sem a presença de particulados com a finalidade de garantir o bom funcionamento do equipamento (Costa, 2018).

4.1.1. Princípios do método

A configuração geral de um ICP-OES continua tendo muita semelhança com a descrita no início dos anos 70, estando dividida em três partes, nebulizador, plasma e uma rede de difração associada a um detector de radiação. Geralmente, as amostras a serem analisadas devem estar em estado líquido, são posteriormente nebulizados formando um aerossol no interior de uma câmara de nebulização e este é conduzido ao centro do plasma por um fluxo de argônio. Aqui ocorre uma série de processos que resultam no fenómeno de emissão atômica ou iônica do elemento estudado. Esta radiação policromática obtida é conduzida à rede de difração, e é separada em vários comprimentos de onda. A radiação isolada é transportada para um detector, sendo criada uma corrente elétrica, cuja intensidade depende do número de fótons presentes na radiação emitida. Através do software informático este sinal é transformado proporcionalmente num valor em concentração. A concentração obtida é função da calibração prévia do ICP-OES com soluções de concentração conhecida do elemento, processo designado por calibração instrumental (Cordeiro, 2015). Um esquema de um ICP-OES é apresentado na Figura 6.

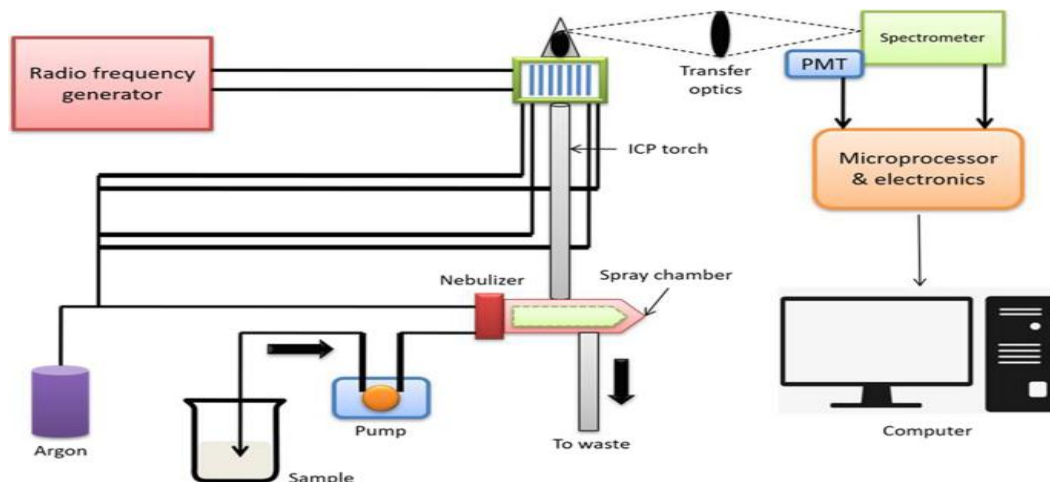


Figura 6: Componentes de um ICP-OES

Fonte: Anitha *et al.* (2018)

4.1.2. Vantagens e desvantagens do ICP-OES

Para determinar metais e metalóides em concentrações baixas é necessário que se empreguem técnicas muito sensíveis. Com o intuito de satisfazer essas necessidades, pode ser utilizada a técnica do ICP-OES, por proporcionar boa sensibilidade, medições precisas e exactas, possuir limites baixos de detecção. Todas estas características são fundamentais para o alcance de resultados aceitáveis em determinações analíticas. Uma das características mais importantes da técnica de ICP-OES é a sua capacidade de análise multi elementar (Petry, 2005).

O ICP-OES é uma das técnicas que possui menos interferências dentre todas as técnicas usadas em espectrometria atômica, pelo facto de o plasma de argônio ser inerte e ter uma alta temperatura fazendo com que a ocorrência de interferências químicas seja reduzida (Cordeiro, 2015).

Pela sua versatilidade, esta técnica é usada em diferentes aplicações mas as aplicações mais comuns desta técnica são a determinação de metais a níveis vestigiais em amostras com grande importância para a saúde pública e para o controle da qualidade do meio ambiente tais como água potável, alimento, águas residuais e águas naturais. É também usada na caracterização de matérias-primas, produtos da indústria e amostras geológicas (Cordeiro, 2015) e em vários tipos de amostras como café, chá, amostras de cimento, óleos lubrificantes, gasolina, águas do mar, dos rios e lagos, entre outros, em diferentes laboratórios de análise química (Petry, 2005). Porém, o

seu alto custo é o que limita o seu uso em laboratórios com menos recursos económicos (Fernandez, 2017).

4.2. Fluorescência de Raios-X

O sistema de análise por Fluorescência de Raios-X (XRF), é uma técnica analítica usada na identificação e quantificação da composição elementar de uma dada amostra ou material. É uma técnica rápida, precisa e não destrutiva, ela apenas precisa de uma pequena preparação da amostra a ser analisada para a melhor obtenção dos resultados (Silva, 2020).

4.2.1. Princípio do método

A técnica tem como base, os elementos químicos emitirem radiações características quando são submetidos a uma excitação adequada (Paixão, 2015).

As amostras são submetidas a uma radiação com fotões (feixe de raios-x) gerados por uma fonte. Então, esse feixe de raios-x primário dispõe de energia suficiente para ejectar electrões de camadas internas do átomo (camadas com maior energia de ligação); após a transferência de energia para este electrão que é ejectado como fotoelectrão, o átomo torna-se instável (excitado) com uma vacância na camada interna. Com a intenção de diminuir a energia do sistema, essa lacuna é preenchida por electrões de outras camadas. A diferença de energia entre os níveis de transição electrónica é libertada através da emissão de um fotão de raios-x secundário que possui energia característica para cada elemento (Paixão, 2015).

Todos os espectrómetros de raios-X partilham do mesmo conceito básico, possuem uma fonte de raios-X, uma amostra e um sistema de detecção. A fonte de raios-X incide sobre a amostra e por sua vez, o detector faz a medição da radiação proveniente dessa amostra. Podem ser encontrados 2 sistemas principais de espectroscopia que são, o sistema de Energia Dispersiva (EDXRF) e o sistema de Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF). A principal diferença entre eles está no sistema de detecção (Silva, 2020).

O EDXRF possui um detector com a capacidade de medir os diferentes níveis de energias da radiação característica que vem da amostra, ele separa a radiação da amostra e a radiação característica dos elementos da amostra, e esta separação é chamada de dispersão (Silva, 2020).

Na WDXRF, a radiação que é emitida pela amostra passa por um cristal analisador onde vai difractor os raios-X com diferentes comprimentos de onda (diferentes energias) em várias direcções. Os elementos presentes são analisados medindo a intensidade dos diferentes comprimentos de onda sequencialmente (Silva, 2020).

4.2.2. Olympus Delta XRF Professional Analyzer – Rh Tube

Os espectros de fluorescência de raios-X e os elementos químicos foram obtidos através de um Espectrómetro de Raios-X, de marca *OLYMPUS DELTA XRF Professional Analyzer – Rh Tube*, equipado com tubo de ródio (Rh), detector derivado de Silício (SDD) e um analisador multicanal de amplitude (MCA). Este detector produz pulsos com amplitudes proporcionais à energia do feixe incidente, onde os pulsos são classificados pelo MCA segundo as suas amplitudes, determinando os elementos presentes na amostra. Este espectrómetro está projectado para realizar medições rápidas e fornecer resultados em segundos e com precisão excepcional. É um instrumento de uso fácil, conectável a um computador, o que possibilita a produção de um relatório com os resultados das análises (Malate, 2018).



Figura 7: Espectrómetro de Raios-X

Fonte: Malate (2018).

Os equipamentos de análise por Fluorescência de Raios-X Portáteis (XRFP) são constituídos por três componentes principais: uma fonte de raios-X primários (são tubos de raios-X ou radioisótopos), um detector de raios-X (ele detecta os fótons de raios-X secundários que são emitidos pela amostra), um processador e analisador de sinais (é onde são processados os fótons de raios-X característicos e separa-os por intensidade emitida) e por último a unidade central de

processamento (é onde a energia dos sinais detectados é convertida num elemento, na concentração elementar e erro associado à concentração) (Silva, 2020).

4.2.3. Vantagens e desvantagens

As principais vantagens do sistema EDXRF, quando comparado com outras técnicas, estão relacionadas com a análise qualitativa e quantitativa de diversos tipos de amostras, permitindo a avaliação de vários elementos químicos simultaneamente de forma rápida para fracções de massa na faixa de 1mg/kg a 100 mg/kg (Fernandez, 2017).

Prescinde a preparação química da amostra, o que pode ser uma fonte de erros em análises químicas. As suas limitações incluem os limites de detecção, que são altos, além das interferências ocasionadas por efeitos da matriz (Fernandez, 2017).

Grande parte dos equipamentos de XRF utilizam o sistema de EDXRF. É considerada a técnica mais conveniente por apresentar uma boa precisão e sensibilidade para metais pesados, menor custo, e por ter menos componentes, pois isso permite compactar os elementos para formar um equipamento portátil, permite uma análise mais rápida e não necessita de uma preparação prévia da amostra (Silva, 2020).

5. PARTE EXPERIMENTAL

As análises para a determinação dos metais As, Cd, Cr e Pb em amostras de água foram feitas no laboratório central do Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane. A determinação dos metais (As, Hg, Cd, Cr e Pb) nas amostras de sedimentos foi feita no laboratório do Departamento de Física da mesma Universidade. Os materiais, reagentes e equipamentos usados durante a amostragem, transporte, conservação e realização das análises são descritos abaixo.

5.1. Materiais, reagentes e equipamentos

Antes de qualquer análise, todos os materiais foram primeiro submetidos a lavagem usando água corrente e detergente, passados por água destilada e depois submersos em solução de HNO₃ a 10% durante 24h. Após a retirada do ácido foram novamente lavados usando a água destilada e finalmente postos a secar à temperatura ambiente.

5.1.1. Materiais

Durante a manipulação das amostras foram usados os seguintes materiais:

- Balões volumétricos de 30mL (Normax);
- Copos de Becker de 50mL (Normax);
- Proveta graduada de 10mL (Normax);
- Tubos centrífugas de 15mL e 30mL;
- Funil de vidro;
- Papel de filtro (Whatman, 45µm);
- Sacos plásticos;
- Marcador;
- Rótulos;
- Almofariz e pistilo de ágata;
- Colman;
- Tigelas plásticas;
- Crivos (0.18mm);
- Garrafas de vidro de 250mL;
- Esguicho;

- Luvas.

5.1.2. Reagentes

- Água corrente;
- Amostras de água;
- Água destilada;
- Água desionizada;
- Solução de HNO₃ a 10% (v/v);
- Solução de HNO₃ a 95% (v/v).
- Padrões de 40 ppb, 80 ppb, 160 ppb, 320 ppb, 500 ppb e 750 ppb.

5.1.3. Equipamentos

- Colman eléctrico;
- Destilador (J. P. Selecta, s.a. Espanha)
- ICP-OES (Shimadzu- 9820).
- pH metro - PC 70
- Desionizador -Termo científico (Smart 2 Pure)
- Termómetro
- XRF (*Olympus Delta XRF*).

5.2. Amostragem

As amostras foram colectadas no mês de setembro de 2021 no centro de processamento de ouro da comunidade mineira de Munhena no distrito de Manica. Foram colhidas 21 amostras de água, das quais 12 (com a designação M21B ou B) são do interior das bacias usadas para a lavagem do material mineiro e os 9 pontos foram colhidos em diferentes locais que são, as Entradas Revue 1 e 2, Barragens de Chicamba 1 e 2, Hotel Guida, Água do Monte, Água da Torneira, Chicambas Baixo 1 e 2, e 25 amostras de sedimentos, das quais 12 foram também colhidas no interior das mesmas bacias com as águas, 10 (com designação M21S ou S) colhidas aos arredores próximos a mina e as outras 3 pertencem à Barragem de Chicamba, Chicamba Baixo e Entrada Rene. Para a avaliação da potabilidade da água consumida na localidade foram feitas colectas da água da torneira e da água usada para o consumo no Hotel Guida.

Os sedimentos foram colhidos e colocados em recipientes plásticos de PVC, com o auxílio de uma pá plástica.

As amostras de água foram colectadas em recipientes de vidro de 250mL devidamente etiquetados. De seguida adicionou-se 2mL de ácido nítrico concentrado. As amostras foram armazenadas em um Colman térmico e mantidas a temperatura abaixo de 5°C. A adição do ácido na água é importante para a conservação das propriedades químicas (APHA, 2012). As amostras foram transportadas para a Faculdade de Medicina da Universidade Eduardo Mondlane onde receberam outros tratamentos até à sua análise. O parâmetro pH foi analisado no local da amostragem.

A figura abaixo mostra os pontos de amostragem no mapa fixados através do GPS.



Figura 8: Mapa de amostragem

5.2.1. Tratamento das amostras e análises laboratoriais

As análises foram realizadas em laboratórios diferentes. As amostras de água foram analisadas no laboratório central do Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane. As análises foram realizadas em duplicado. As amostras de sedimentos foram analisadas no laboratório do Departamento de Física da mesma Universidade.

Amostras de água (ICP-OES)

Devido ao nível de turbidez e à sensibilidade do equipamento, as amostras de água foram filtradas com o papel de filtro (45 μ m). Num tubo centrífugo de 15mL foram adicionados 15mL da amostra, seguido da rotulagem e deixadas no laboratório central para as devidas análises usando a técnica de ICP-OES.

O branco foi preparado com 250 mL de água desionizada em um balão volumétrico e foram adicionados 2mL de ácido nítrico a 95%.

Amostras de sedimentos (XRFP)

As amostras de sedimentos foram acondicionadas em recipientes plásticos (tigelas) e postas a secar à temperatura ambiente durante 3 semanas devido ao excesso de humidade. Após a secagem completa foram levadas ao laboratório do Departamento de Química onde se seguiu com o processo de trituração, crivagem (0.18mm) e a análise por XRFP no Departamento de Física, Laboratório de análise e caracterização de materiais - UEM.

6. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos das análises laboratoriais para a avaliação da qualidade da água e de sedimentos do centro de processamento de Munhena. As análises foram feitas em duplicado. Os resultados são apresentados com 95% de nível de confiança.

O nível de confiança ou intervalo de confiança é a probabilidade de que a média verdadeira esteja localizada em um certo intervalo. Muitas vezes é expresso em termos percentuais (Baccan *et al.* 1949).

A precisão do método foi estimada através do cálculo da percentagem do desvio padrão relativo %RSD (equação 2). A precisão é a aproximação entre os resultados obtidos nas mesmas condições. Ela descreve a reprodutibilidade das medidas (Skoog, 2003).

A princípio os dados foram submetidos ao teste Q (equação 1), que é um tipo de tratamento estatístico que consiste na rejeição ou validação de um certo dado.

Abaixo são apresentadas as fórmulas usadas durante o tratamento dos dados (Baccan *et al.* 1949).

$$Q_{exp} = \frac{|valor\ suspeito - valor\ mais\ próximo|}{Maior\ valor - menor\ valor} \quad \text{Equação (1)}$$

$$\%RSD = \frac{s}{X} 100 \quad \text{Equação (2)}$$

$$IC = X \pm t \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde: IC- Intervalo de Confiança; s - desvio padrão; n - número de réplicas; t crit- student tabelado, X- média.

Para a validação do método considerou-se os seguintes critérios da precisão: < 1% alta precisão, ≤ 10 % precisão moderada e > 10% baixa precisão (Comission, 2002).

Os resultados são apresentados em forma de tabelas e interpretados graficamente com base no Microsoft Excel.

Foram analisadas amostras de vários pontos da comunidade de Munhena, mostrados nas tabelas dos resultados.

6.1. Resultados da análise de água por ICP-OES

Os resultados obtidos para o estudo da precisão foram considerados aceitáveis para análise, devido aos valores de % RSD que variaram de 0,07 a 8,6%, que foram inferiores aos valores estipulados de 10%, entretanto, a precisão é considerada moderada (Comission, 2022).

Os limite de detenção para cada elemento foram de: 797.47 para o As; 8.51 para o Cd; 18.56 para o Cr; e 133.29 para o Pb.

A tabela 1, apresenta as concentrações dos metais nas bacias de lavagem do material mineiro do centro de processamento de ouro.

Tabela 1: Concentrações dos metais na água das bacias do centro de processamento de ouro.

Amostras	Concentração dos metais em mg/L							
	As	%RSD	Cd	%RSD	Cr	%RSD	Pb	%RSD
M21B1	640,17±13.91	2,17	230,75±15.20	6,59	497,42±16,85	3,39	10330,00±994,66	7,62
M21B2	40,05±1,34	3,35	7,64±0,08	1,05	9,12±0,54	5,87	16,65±3,32	7,96
M21B3	41,25±3,51	8,51	10,16±0,29	2,95	9,73±0,34	3,48	29,77±2,89	3,76
M21B4	625,00±25,46	4,07	228,17±5,42	2,38	487,83±11,55	2,37	5520,00±141,42	2,56
M21B5	365,83±6,36	1,74	199,50±0,71	0,35	22,50±0,28	1,26	115,17±3,06	2,66
M21B6	569,00±9,89	1,74	272,50±0,24	0,09	361,17±0,24	0,07	3680,00±9,43	0,26
M21B7	224,55±7,72	3,44	128,00±7,07	5,52	348,38±10,07	2,89	4110,29±367,28	4,94
M21B8	307,50±4,95	1,61	129,50±2,12	1,64	223,51±0,70	0,31	354,03±6,41	1,81
M21B9	0,360±0,023	6,34	0,143±0,006	4,19	0,600±0,053	8,24	6,91±0,41	5,99
M21B10	0,305±0,013	4,18	0,07±0,004	5,33	0,32±0,03	8,31	5,15±0,27	5,15
M21B11	0,323±0,019	5,98	0,07±0,00	1,25	0,39±0,023	5,81	9,45±0,03	0,29
M21B12	0,089±0,005	5,66	0,04±0,00	1,28	0,03±0,00	0,08	1,430±0,007	0,49

A tabela 2, mostra as concentrações dos metais fora do centro de processamento de ouro.

Tabela 2: Concentração dos metais na água fora das bacias do centro de processamento de ouro.

Amostras	Concentração dos metais em mg/L							
	As	%RSD	Cd	%RSD	Cr	%RSD	Pb	%RSD
Entrada Revue-1	0,019±0,001	7,52	nd		nd		nd	
Entrada Revue-2	0,041±0,003	6,56	nd		nd		nd	
Barragem Chicamba-1	0,037±0,001	3,62	nd		nd		0,004±0,00	6,45
Barragem Chicamba-2	0,004±0,000	6,01	nd		nd		nd	
Hotel Guida	0,037±0,002	4,69	nd		nd		nd	
Água do Monte	0,409±0,027	6,55	0,250±0,015	6,05	nd		0,14±0,16	8,60
Água da Torneira	0,025±0,002	5,35	nd		nd		nd	
Chicamba Baixo1	0,068±0,004	5,18	nd		nd		nd	
Chicamba Baixo2	0,049±0,002	4,59	nd		nd		nd	

nd- Não detectado.

6.2. Resultados da análise dos sedimentos por XRF

As tabelas 3 e 4, apresentam os resultados obtidos dos sedimentos das bacias de lavagem do material mineiro e os resultados obtidos fora do centro de processamento.

Tabela 3: Concentração dos metais nos sedimentos das bacias do centro de processamento de ouro.

Amosta	Concentração do metal (mg/kg)				
	As	Cd	Cr	Pb	Hg
SB1	585±20	70±7	1486±17	9735±59	nd
SB2	464±14	nd	1337±16	5125±32	nd
SB3	1112±25	32±7	2042±22	1240±10	25±6
SB4	419±15	nd	1473±17	5976±37	13±4
SB5	276±41	83±9	1874±22	2270±20	27±9
SB6	965±29	48±8	2258±24	1640±10	21±7
SB7	1091±21	47±7	2190±25	7936±53	nd
SB8	1219±24	97±7	1858±20	1190±10	26±6
SB9	nd	nd	1468±16	1560±10	39±5
SB10	393±12	nd	2108±23	3158±22	nd
SB11	999±3	126±8	1580±19	1660±10	29±8
SB12	424±14	23±6	921±12	4975±31	nd

Tabela 4: Concentrações dos metais nos sedimentos fora do centro de processamento de ouro.

Amosta	Concentração do metal (mg/kg)				
	As	Cd	Cr	Pb	Hg
M21S1	829±22	59±9	1831±21	1040±10	nd
M21S2	688±19	42±7	1389±16	8790±54	nd
M21S3	21±2	nd	559±12	70±3	nd
M21S4	76±6	nd	396±11	863±9	nd
M21S5	49±4	nd	586±11	299±5	nd
M21S6	443±18	23±7	1159±16	7403±49	nd
M21S7	1229±27	49±8	2600±28	1360±10	nd
M21S8	1322±29	84±8	2698±28	1520±10	32±8
M21S9	630±20	63±7	1729±20	8974±57	nd
M21S10	853±25	116±8	1589±18	1320±10	nd
Barragem de Chicamba	nd	nd	88±4	18±1.4	nd
Chicamba baixo	nd	nd	180±6	40±2	nd
Entrada rene	nd	nd	73±4	37±2	nd

Nd- não detectado

7. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1. Amostras de água

Os resultados obtidos das análises para a avaliação da qualidade da água do centro de processamento de ouro da comunidade de Munhena são observados nas figuras 9 a 13 e nas tabelas 1 e 2.

Os resultados são expressos em $\mu\text{g/L}$ e comparados com os níveis máximos admissíveis pela norma Moçambicana, estabelecidos pelo diploma ministerial n° 180/2004 de 15 de setembro do MISAU (Ministério da Saúde) para as águas destinadas ao consumo humano. Para melhor discussão, os resultados são apresentados graficamente, divididos em gráficos onde apresentam as concentrações dos metais nas bacias do centro de processamento de ouro da comunidade de Munhena e gráficos onde apresentam os resultados dos metais em locais fora do centro de processamento de ouro.

Tem como níveis máximos admissíveis para os elementos, As ($10.00 \mu\text{g/L}$), Cd ($5.00 \mu\text{g/L}$), Cr ($50.00 \mu\text{g/L}$) e Pb ($10.00 \mu\text{g/L}$).

Vários estudos têm sido feitos em relação à presença de metais na água e sedimentos em áreas próximas às actividades mineiras. Os resultados obtidos neste trabalho são também comparados com os estudos feitos por outros autores em países internacionais que tinham como objectivo a determinação dos metais nesses compartimentos (água e sedimentos).

7.1.1. Arsénio (As)

As concentrações do As na água podem ser observadas no gráfico 9 para as águas das bacias do centro de processamento de ouro e no gráfico 10 para as águas colhidas fora das bacias do centro de processamento de ouro.

As amostras de água das bacias do centro de processamento apresentaram concentrações de As que variam de $640.167 \mu\text{g/L}$ a $0.089 \mu\text{g/L}$. A partir do gráfico 9, é possível notar que os pontos B1 a B8, são os que apresentam níveis altos de concentração de As, variando de $640.167 \mu\text{g/L}$ a $307.5 \mu\text{g/L}$. Segundo o diploma ministerial n° 180/2004 de 15 de setembro da MISAU para as águas destinadas ao consumo humano esses valores encontram-se muito acima do limite máximo,

excepto nos pontos B9 a B12, apresentando resultados 0.36 a 0.089 $\mu\text{g/L}$ abaixo do limite máximo (10 $\mu\text{g/L}$) estabelecido pelo mesmo regulamento.

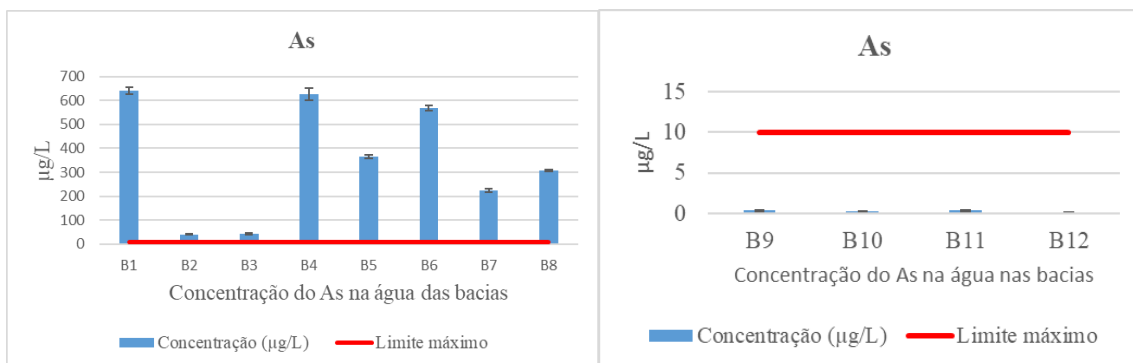


Figura 9: Concentração de As na água das bacias do Centro de processamento de ouro

7.1.2. Concentração de As nas águas fora das bacias do centro de processamento

A figura 10 mostra graficamente as concentrações do As nas amostras de água colhidas fora das bacias do centro de processamento de ouro da comunidade de Munhena. É possível observar que todas as concentrações apresentam valores muito abaixo do limite (10 $\mu\text{g/L}$) estabelecido pelo diploma ministerial n° 180/2004 de 15 de setembro da MISAU para as águas destinadas ao consumo humano variando de 0.409 $\mu\text{g/L}$ (água do monte) a 0.004 $\mu\text{g/L}$ (barragem de Chicamba 2). Todos esses pontos estão localizados em locais distantes do centro de processamento de Munhena, o que pode justificar os níveis baixos do metal.

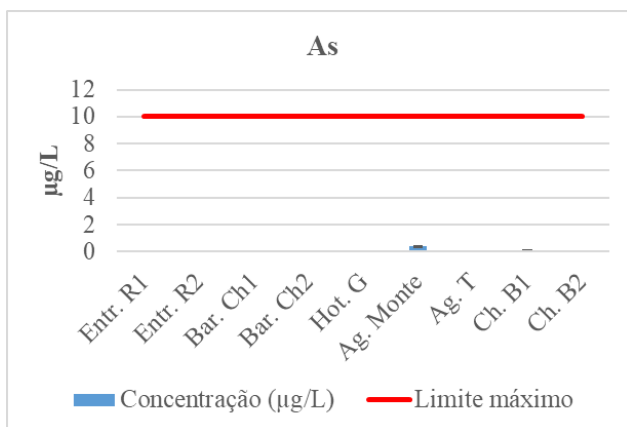


Figura 10: Concentração de As na água fora das bacias do Centro de processamento de ouro

A tabela abaixo apresenta os resultados obtidos dos estudos feitos a nível internacional.

Tabela 5: Concentrações dos metais na água em países com estudos similares

Metal	Concentração do metal no local do estudo ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			
		Lima (2013) Brasil. Região de mineração do Lourenço.	Olayinka <i>et al.</i> (2021) Nigéria. Rio Ogbese, Estado de Ondo, Sudoeste da Nigeria.	Oliveira <i>et al.</i> (2015) Brasil. Rio Tapajó.
As	...	41-135	...	53
Cd	276	1-4	<4	...
Cr	3443	100-210	<2	...
Pb	1750	150-2000	<7	...

Comparando os resultados de As obtidos neste trabalho com os outros feitos em países como a Nigéria e o Bangladesh (tabela 5), verifica-se que a mina de Munhena apresenta maior valor de concentração em relação aos outros países. O que pode-se concordar com Marrufo *et al.* (2020), quando diz que a actividade mineira na comunidade de Munhena é ainda exercida usando processos e meios não especializados o que faz com que haja um aumento significativo de metais na água.

De um modo geral, pode-se assumir que as águas das bacias do local de mineração estão contaminadas pelo As, o que significa que os garimpeiros encontram-se expostos a altas concentrações do metal durante as actividades de extracção de ouro.

A exposição ao arsénio pode causar várias doenças ao Homem, como o câncer de pele, bexiga, fígado e pulmões. Quando exposto em pequenas concentrações pode causar náuseas, vômitos e fraca produção das células brancas e vermelhas, em altas quantidades pode resultar em morte (Chagas, 2020).

7.1.2. Cádmio (Cd)

A figura 11 apresenta graficamente as concentrações de Cd nas amostras de água das bacias do centro de processamento de ouro e o limite máximo (5,00 µg/L) regulado pelo diploma ministerial nº 180/2004 de 15 de setembro da MISAU para as águas destinadas ao consumo humano.

Segundo o gráfico, o Cd apresenta níveis de concentração acima do limite (5 µg/L) nos pontos B1 a B8, variando de 272.500 µg/L (MB6) a 7.643 µg/L (MB2). Resultados contrários mostram-se nos pontos MB9 à MB12, com a variação da concentração de 0.143 µg/L a 0.037µg/L.

Para as amostras fora das bacias, o metal cádmio foi somente detectado na amostra da água do monte com a concentração de 0.246µg/L, encontrando-se abaixo do limite estabelecido que é de 5µg/L.

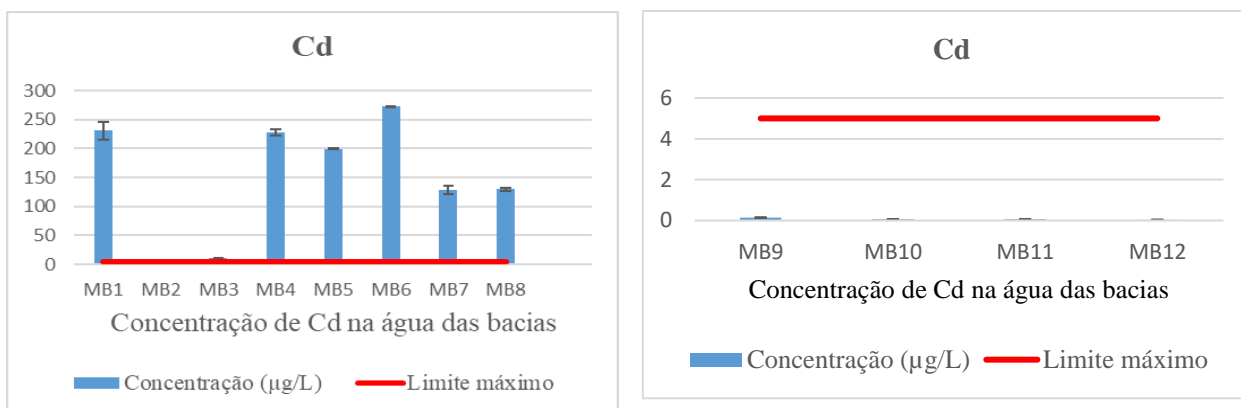


Figura 11: Concentração de Cd nas águas das bacias do Centro de processamento de ouro

Comparando os valores obtidos da mineração do Munhena com dos outros estudos internacionais, tabela 5, apenas Lima (2013), estudo feito em Brazil apresentou a maior concentração de cádmio.

O cádmio é considerado um metal tóxico assim como o mercúrio. Ele tende a bioacumular-se no organismo vivo causando várias doenças como o câncer (Oliveira *et al.*, 2015). A ingestão de níveis muito elevados provoca grave irritação no estômago, levando a vômitos e diarreia. A exposição a longo prazo a níveis mais baixos leva a um acúmulo nos rins e possível doença renal, danos pulmonares e osso frágil (Kumar *et al.* 2011).

7.1.3. Crómio (Cr)

A figura 12 apresenta graficamente as concentrações de Cr nas amostras de água das bacias do centro de processamento de ouro, com o limite máximo (100,00 µg/L) regulado pelo diploma ministerial nº 180/2004 de 15 de setembro da MISAU para as águas destinadas ao consumo humano.

As amostras de água das bacias do centro de processamento de ouro de Munhena apresentaram concentrações de Cr acima do limite estabelecido (100,00µg/L) nos pontos M21B1, M21B4, M21B6, M21B7 e M21B8 variando de 497.417µg/L á 223.505µg/L. Os pontos M21B2, M21B3, M21B5, M21B9, M21B10, M21B11 e M21B12 apresentam concentrações abaixo do limite estabelecido pelo regulamento, variando de 22.5µg/L á 0,03µg/L.

O metal Cr não foi detectado nas amostras de água colhidas fora das bacias do centro de processamento.

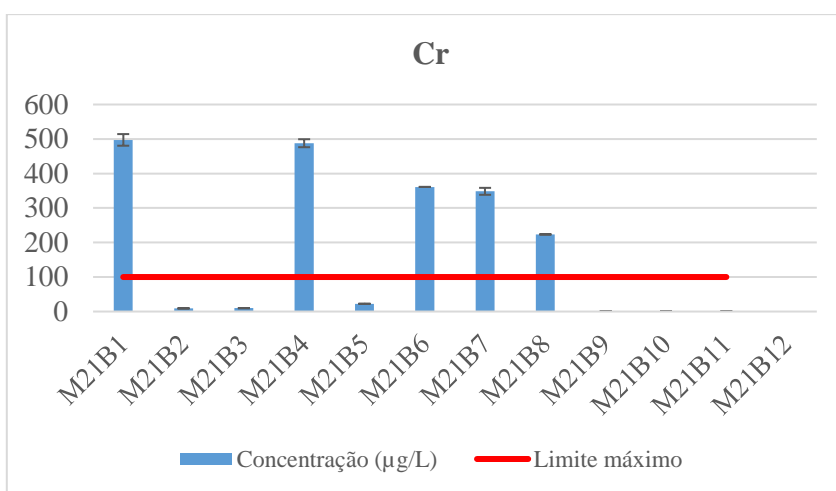


Figura 12: Concentração do Cr nas águas das bacias do centro de processamento de ouro

Comparando os resultados de Munhena com os resultados feitos por Lima (2013), Olayinka *et al* (2021) e Oliveira *et al.* (2015), nos países Brasil, Nigéria e Brasil respectivamente (tabela 5), verificou-se que Lima (2020) apresentou maior concentração de Cr em relação aos outros autores, que foi seguido por Munhena, e por fim Nigéria e Brasil.

Em concentrações altas o crómio pode apresentar riscos à saúde humana. Os compostos de crómio (VI) são toxinas e são conhecidos como carcinogénicos, enquanto que o crómio (III) é um nutriente essencial (Kumar *et al* 2011).

7.1.4. Chumbo (Pb)

A figura 13 apresenta graficamente as concentrações de Pb nas amostras de água do centro e fora do centro de processamento de ouro, com limite máximo (100,00 µg/L) regulado pelas normas moçambicanas.

Segundo a figura 13, as amostras de água do centro de processamento de ouro apresentam concentrações de Pb acima do limite máximo nos pontos B1, B4, B5, B6, B7 e B8. E os pontos B2, B3, B9, B10, B11 e B12, apresentam concentrações abaixo do limite máximo aceitável para o chumbo, que é de 100 µg/L.

Para as amostras de água fora do centro de processamento de ouro, o metal Pb foi somente detectado na água do monte, com 0.140µg/L de concentração, estando abaixo do limite estabelecido.

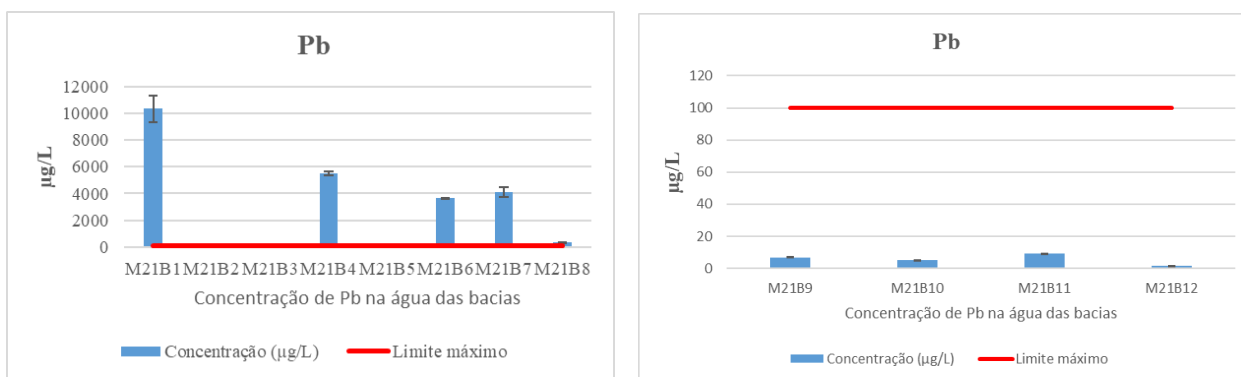


Figura 13: Concentração de Pb nas águas das bacias do centro de processamento de ouro

Comparado com os resultados internacionais (tabela 5) o chumbo apresenta níveis altos de concentração em relação aos outros estudos aqui mencionados.

Segundo a *Environmental Protection Agency* (EPA) o chumbo e os seus compostos são causadores de câncer. Ele pode afectar todos os órgãos e sistemas do corpo. A exposição a níveis

elevados de chumbo pode danificar gravemente o cérebro e os rins e, em última análise, causar a morte. Em mulheres grávidas, níveis elevados de exposição ao chumbo podem causar aborto espontâneo (Kumar *et al.* 2011).

7.1.5. Interpretação dos resultados da água

Segundo as interpretações gráficas é possível notar que todos os metais (As, Cd, Cr e Pb) analisados foram detectados em todas as amostras de água das bacias do centro de processamento de ouro. Houve maior concentração de metais nas bacias M21B1 a M21B8 e menor concentração nas bacias M21B9 a M21B12.

A diferença de concentração dos pontos de amostragem é explicada pelo facto de algumas bacias terem estado em inactividade durante alguns dias, isto é, do total de 12 bacias escolhidas para a amostragem algumas delas não se encontravam em funcionamento durante um período de 3 dias até ao dia da amostragem, este seria o caso dos pontos com menor concentração dos metais. Durante o trabalho há maior movimentação da água, uma vez que é o local de lavagem do material mineiro, o que contribuindo com as características físicas da água havendo muito material em suspensão.

Vários factores interferem na disponibilidade dos metais como a composição física e química da água, o material em suspensão é um dos factores que desempenha um papel importante no transporte e no ciclo geoquímico de metais em ambientes aquáticos, as suas características influenciam a capacidade de ligação com os metais auxiliando na autodepuração dos corpos de água. No meio aquático, os metais passam por várias transformações químicas que os tornam nocivos ao meio ambiente, e o potencial tóxico destes elementos está relacionado com os teores de pH, a quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, o que permite estabelecer reacções com a capacidade de remover ou potencializar a actividade biológica de alguns metais. O conjunto de processos como a adsorção e dessorção, precipitação, sedimentação e difusão, influenciam na disponibilidade dos metais, estas características geoquímicas definem a capacidade de ligação dos metais no meio aquático favorecendo ou não a autodepuração (Silva, 2019 e Ribeiro, 2013).

Para as amostras de água fora das bacias do centro de processamento de ouro foi somente detectado o metal arsénio com concentrações abaixo do limite estabelecido (10µg/L) em todos os pontos de amostragem, apresentando maior concentração no ponto Ag. Monte (água do monte). Isto explica-se pelo facto desses locais de amostragem estarem distantes da zona de mineração de Munhena. A água do monte foi tirada numa zona em que os mineiros retiram a rocha para extrair o ouro. Naquela região havia um monte onde escorria água. A sua alta concentração em relação aos demais pontos pode ser explicada pela composição das rochas.

Apesar dos pontos de amostragem do hotel Guida (Hot.G) e da água da torneira (Ag.T) que é a água consumida pela população apresentarem concentrações baixas de arsénio não deixa de ser uma preocupação, pois para Jarup (2003) citado por Olanyica *et al.* (2010) a ingestão da água contaminada por arsénio pode causar câncer e lesões na pele.

7.2. Amostras de sedimentos

Os resultados da análise dos sedimentos podem ser observados nos gráficos 14 a 22 e nas tabelas 3 e 4 expressos em mg/kg. Para melhor discussão, os resultados são apresentados graficamente, divididos em gráficos onde apresentam as concentrações dos metais nas bacias do centro de processamento de ouro da comunidade de Munhena e gráficos onde apresentam os resultados dos metais em locais fora do centro de processamento de ouro.

Em Moçambique ainda não existe uma norma que delimita os níveis máximos de concentração dos metais em sedimentos. Sendo assim, para a avaliação da qualidade dos sedimentos do centro de processamento de ouro da localidade de Munhena, recorreu-se aos limites máximos estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS), onde temos, As (20mg/kg), Cd (0.1mg/kg), Cr (0.3mg/kg), (Pb 5mg/kg) e Hg (1.5mg/kg) (Olayinka *et al.*, 2021).

Os resultados obtidos neste trabalho serão também comparados aos trabalhos desenvolvidos em alguns estudos internacionais, cujas concentrações podem ser encontradas na tabela abaixo.

Tabela 6: Concentração dos metais nos sedimentos de países internacionais

Metal	Concentração do metal no local do estudo (mg. kg-1)			
	Ali, <i>et al.</i> (2016) Bangladesh. Região de mineração do Lourenço.	Olayinka, <i>et al.</i> (2021) Nigéria. Rio Ogbese, Estado de Ondo, Sudoeste da Nigeria.	Oliveira <i>et al.</i> (2015) Brazil. Rio Tapajó	Malehase <i>et al.</i> (2016) Randfontein, África do Sul. Sudoeste do Johannesburg. Provincia de Gauteng.
As	49	0.09 - 0.42
Cd	...	0.49 -0.26	0.3	...
Cr	...	31 - 0.45	50	...
Pb	...	0.24 - 0.57	13	...
Hg	0.5	...	0.0246	1.998

7.2.1. Arsénio (As)

As figuras 14 e 15 apresentam as concentrações de As nos sedimentos do centro e fora do centro de processamento de ouro e o limite máximo de 20mg/Kg.

Observando a figura 14 (nos sedimentos das bacias), quase todos os pontos de amostragem excepto o ponto B9 (elemento não detectado), apresentam concentrações acima do limite estabelecido pela OMS (20mg/Kg), com a variação de 2766mg/Kg a 393 mg/Kg.

O gráfico 15 apresenta a concentração de As nos sedimentos fora das bacias do centro de processamento, mostra que os níveis de As variam de 1322 mg/Kg a 21mg/Kg, onde se pode notar que todas as concentrações estão acima do limite estabelecido pela OMS. Porém o elemento não foi detectado em três pontos citando a barragem de Chicamba, Chicamba Baixo e entrada Rene. Na barragem de Chicamba é onde é encontrada a água distribuída para a população da vila de Manica. O ponto Chicamba Baixo é a continuação do rio após a barragem de Chicamba.

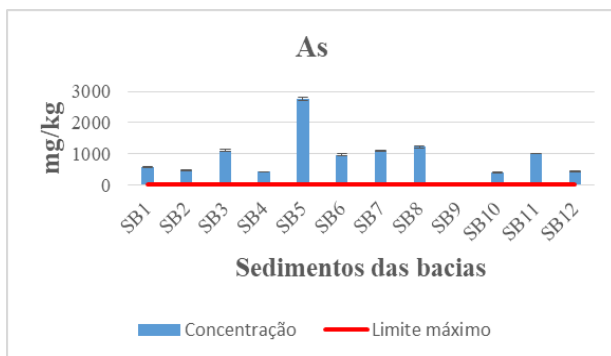


Figura 14: Concentração de As na água das bacias

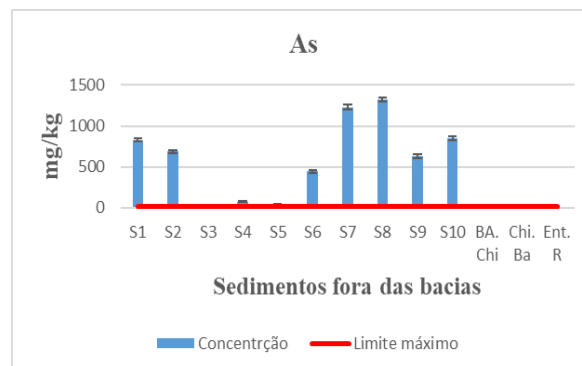


Figura 15: Concentração de As na água fora das bacias

Os resultados internacionais (tabela 6) mostram níveis de As abaixo dos resultados obtidos do centro de mineração de Munhena, tanto fora quanto dentro das bacias. Os resultados obtidos pelos países Bangladesh e Nigéria foram de 49 e 0.42 respectivamente.

A exposição dos organismos em ambientes aquáticos e sedimentos contaminados por arsénio pode resultar em efeitos sobre o crescimento, reprodução, locomoção, comportamento e respiração. Em altas concentrações o arsénio pode causar efeitos carcinogénicos, mutagénicos e teratogénicos (Mavila, 2022).

7.2.2. Cádmiio (Cd)

A figura 16 apresenta os resultados dos níveis de Cd e o limite máximo de (0.1mg/Kg) estabelecido pela OMS.

Os sedimentos das bacias do centro de processamento apresentam concentrações de Cd acima do valor aceitável (0.1mg/Kg) em todos os pontos detectados (B1, B3, B5, B6, B7, B8, B11 e B12), com concentrações que variam de 126 mg/Kg a 23mg/Kg. Para os pontos B2, B4, B9 e B10 o Cd não foi detectado.

Para os sedimentos fora das bacias (figura 17), o resultado não foi diferente, apresentando maiores concentrações de Cd e acima do limite máximo em todos os pontos detectados que são S1, S2, S6, S7, S8, S9 e S10, variando de 116mg/Kg á 23mg/Kg. Não tendo sido detectados em 6 pontos nomeadamente, S3, S4, S5, Barragem de chicamba, Chicamba baixo e entrada de Rene.

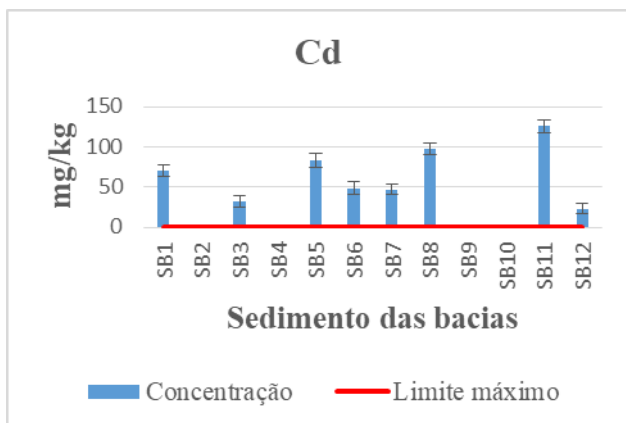


Figura 16: Concentração de Cd nos sedimentos das bacias.

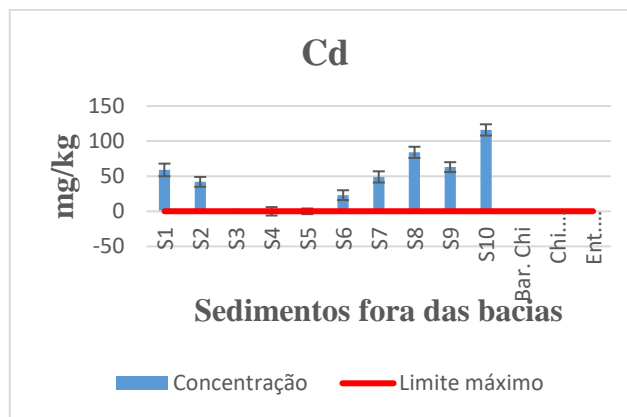


Figura 17: Concentração de Cd no sedimento fora das bacias

Olayinka *et al.* (2021), apresentou resultados diferentes no seu estudo em Nigéria, mostrando níveis inferiores do Cd em relação aos sedimentos de Munhena, o mesmo acontece para o Oliveira *et al.* (2015) estudo feito em Brazil nos sedimentos do rio da região amazônica.

O cádmio apresenta uma grande resistência à degradação e pode ser bioacumulado lentamente em níveis significativos nos tecidos biológicos resultando em doenças cardiovasculares. Nos sedimentos o cádmio em concentrações elevadas é tóxico para os organismos aquáticos podendo resultar em efeitos como a mortalidade aguda, crescimento reduzido e inibição da reprodução (Mavila, 2022 & Olayinka *et al.* 2021).

7.2.3. Crómio (Cr)

Os gráficos da figura 18 e 19 apresentam concentrações de crómio nos sedimentos das bacias do centro de processamento de Munhena e sedimentos da região fora do centro, e o limite máximo de 0.3mg/Kg, estabelecido pela OMS.

Segundo a figura 18, todas as amostras das bacias apresentam concentrações de Cr com níveis acima do valor aceitável, os níveis de concentração variam de 2258mg/Kg a 921mg/kg.

Para os sedimentos fora das bacias (figura 19) também nota se que todos os pontos apresentam concentrações acima do limite máximo segundo a OMS, variando de 2698mg/Kg á 73mg/kg.

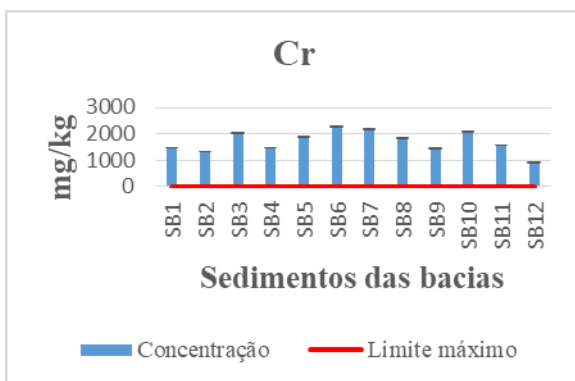


Figura 18: Concentração de Cr nos sedimentos das bacias

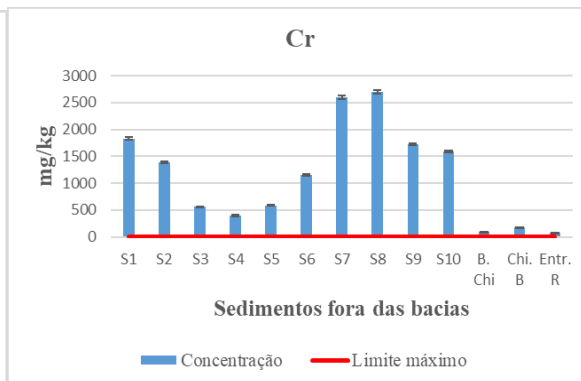


Figura 19: Concentração de Cr nos sedimentos fora das bacias

O crómio apresenta concentrações maiores nos sedimentos de Munhena em relação aos sedimentos de países internacionais, (vide tabela 6) nomeadamente, Nigéria e Brazil.

Em concentrações elevadas nos sedimentos o crómio pode causar aos organismos aquáticos a diminuição de crescimento sendo mais visível nas plantas que nos peixes. Os compostos de crómio ligam-se ao solo e não são susceptíveis de migrar para as águas subterrâneas, mas são muito persistentes nos sedimentos da água (Mavila, 2022).

7.2.4. Chumbo (Pb)

Os gráficos das figuras 20 e 21 apresentam concentrações de Pb nas bacias de lavagem do minério e sedimentos fora das bacias de lavagem, com 5mg/kg de limite máximo estabelecido pela OMS. As amostras de sedimentos das bacias e fora das bacias de lavagem do centro de processamento de ouro (figura 20) apresentam concentrações de Pb que variam de 9735mg/Kg a 1190 mg/Kg e 8974mg/kg a 18mg/Kg respectivamente. Todos os pontos de amostragem apresentam níveis de concentração muito acima do limite admissível pela OMS (5mg/Kg).

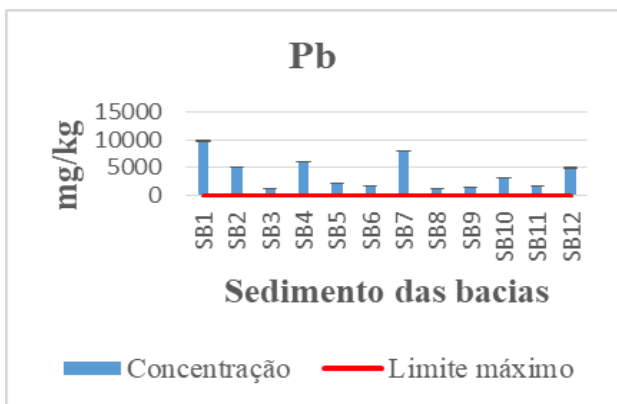


Figura 20: Concentração de Pb nos sedimentos das bacias

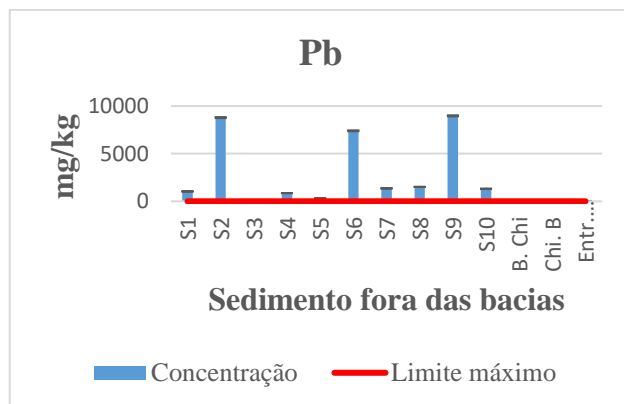


Figura 21: Concentração de Pb nos sedimentos fora das bacias

Os sedimentos do centro e fora do centro de processamento de Munhena (figura 20 e 21) apresentaram maior concentração de chumbo em comparação com a Nigéria e Brazil (vide tabela 6).

O Pb (II) em ambientes aquáticos é o estado de oxidação do chumbo mais estável; nos sedimentos é encontrado associado a hidróxidos de ferro e manganês, argila e matéria orgânica. Em ambientes aquáticos o chumbo pode ser bioacumulado em níveis superiores a 20 mg/L (Mavila, 2022).

7.2.5. Mercúrio (Hg)

Os resultados obtidos do Hg são comparados com os valores estabelecidos pelas normas da OMS com o limite máximo de 1.5 mg/kg.

Segundo a figura 22 e a tabela 4, a concentração de mercúrio não foi detectada nos pontos de amostragem B1, B2, B7, B10 e B12. Para os pontos detectados a concentração variou de 39 a 13 mg/kg, todos acima do limite estabelecido pela OMS com maior concentração no ponto B9. E para os sedimentos fora das bacias do centro de processamento de ouro, somente a amostra S8 apresentou a concentração do metal com 32mg/kg, nos outros pontos não houve detecção do Hg.

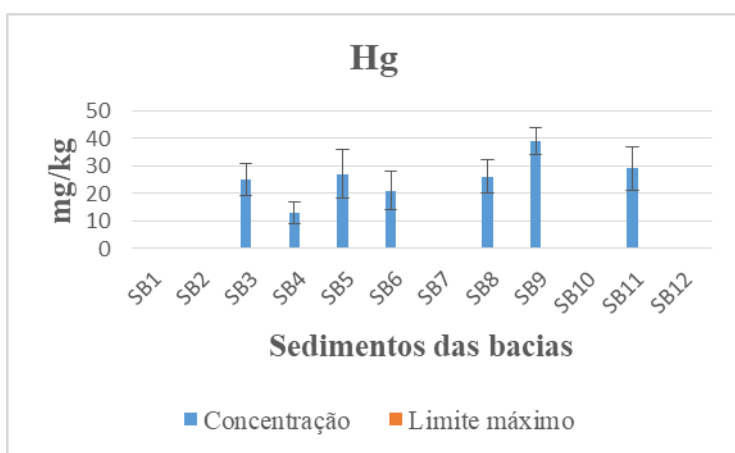


Figura 22: Concentração de Hg nos sedimentos das bacias do centro de processamento de ouro

Chinagane (2023) avaliou a concentração do mercúrio nos mesmos pontos de amostragem usando o analisador de mercúrio LUMEX (espectrômetro de absorção atômica) com efeito Zeeman, onde apresentou uma variação da concentração de 18446 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a 465 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (equivalentes a 18,446 mg/kg- 0,465 mg/kg) para sedimentos. Esses resultados encontram-se abaixo dos que foram obtidos neste trabalho (39 a 13 mg/kg), excepto para a bacia M21B4 que apresentou como concentração 13 mg/kg de Hg que foi a concentração mínima obtida dos pontos em que o mercúrio foi detectado. A diferença está no método usado. De acordo com Silva (2019), a escolha do método de análise também influencia nos resultados obtidos devido à precisão do próprio aparelho utilizado, à influência da preparação da amostra na análise bem como a quantidade de amostra que o aparelho pode analisar.

As determinações do mercúrio em diferentes fracções granulométricas indicam que as fracções mais finas tem concentrações maiores do que as grosseiras, o que pode estar associado ao aumento da superfície específica de contacto entre a partícula e o mercúrio (Senderowitz, 2011).

Os sedimentos do centro e fora (S8) de processamento de Munhena apresentaram maior concentração de mercúrio em comparação com o Bangladesh e Brazil (vide tabela 6).

A maior concentração de mercúrio no centro de processamento de ouro de Munhena resulta do não uso de métodos que possam conter o mercúrio evitando o alastramento do mesmo em concentrações elevadas; em outros países como a África do Sul e Zimbabwe, são usados os métodos de controle e recuperação que consistem na substituição do método de amalgação por cianetação, também são criadas barragens de rejeitos com o objectivo de evitar a erosão pelo vento e precipitação, como é o caso da mina Sul Africana em Randfontein onde estão localizadas as mais antigas e maiores minas de ouro (Malehase *et al.* 2016).

Segundo Lima (2013), o contaminante concentra-se devido a certos fenómenos físicos: precipitação, floculação, sedimentação e diferença de densidades. Na fase particulada, o Hg associado às partículas sólidas em suspensão através de processos de adsorção, floculação e sedimentação pode depositar no sedimento e com a ressuspensão dos sedimentos o Hg pode ser remobilizado para a coluna d'água devido à mudança das variáveis hidrogeológicas que estão fortemente ligadas às variações do movimento da água.

7.2.6. Interpretação dos resultados de sedimentos

Segundo a interpretação dos gráficos é possível notar que todos os metais em estudo (As, Cd, Cr e Pb) foram detectados em quase todos os pontos de ambas as áreas em estudo, tanto nos sedimentos das bacias assim como nos sedimentos colhidos fora das bacias. As amostras com a designação S, são sedimentos colhidos no acampamento de Munhena criado para que os trabalhadores possam viver enquanto trabalham na mineração. As amostras com a designação B representam as bacias usadas para a lavagem do material mineiro no centro de processamento de ouro. A diferença de concentração nesses pontos pode ser explicada pelo facto de que em algumas bacias o trabalho estava decorrendo e em outras o trabalho estava inactivo durante dias. E o outro caso é que em algum momento quando há excesso de sedimentos nas bacias eles são

retirados e deixados nas margens das bacias para facilitar o acesso à água contida nas bacias, o que pode ter contribuído com a redução e não detecção do mercúrio nos sedimentos de algumas bacias.

Durante o trabalho as bacias são usadas para separar o ouro de outras partículas, o que causa maior agitação da água fazendo com que haja muito material em suspensão, o que acaba influenciando na concentração dos metais, podendo ser encontrados em maior concentração na água e menor em sedimentos. Nas bacias inactivas, ocorre a sedimentação das partículas que é onde podemos encontrar maior concentração dos metais nesses sedimentos.

Os sedimentos acumulam níveis mais altos de traços de metais do que a água. Devido à sua adsorção, hidrólise e precipitação, somente uma pequena parte dos iões metálicos permanecem dissolvidos na água, enquanto uma grande parte se deposita nos sedimentos (Silva, 2019).

Segundo Ribeiro *et al.* (2013) a presença ou ausência de metais em sedimentos aquáticos depende da natureza química e textura dos sedimentos; estes factores determinam a quantidade e a força do metal. Outro factor que influencia na mobilidade dos metais é o tamanho das partículas. As fracções mais finas (argila e silte fino) apresentam concentrações maiores de metais, em contrapartida, nas fracções silte e areia fina as concentrações dos metais diminuem; quanto mais a fracção for composta maior será a diminuição da concentração.

Os metais pesados requerem maior precaução por não serem degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos onde manifestam a sua toxicidade (Baird, 2002). Isto determina que permaneçam em ciclos biogeoquímicos globais nos quais as águas naturais são seus principais meios de condução, podendo-se acumular na biota em níveis elevados (Cotta *et al.*, 2006).

Embora a água das bacias seja imprópria para o consumo, a saúde da população encontra-se exposta ao perigo devido à exposição à esses metais ao longo da realização das actividades de mineração. Em contacto com a pele os metais podem causar várias doenças de curto a longo prazo. Inflamação da pele (dermatite e eczema) e reacções alérgicas como o resultado do contacto com poeiras. Os poços são feitos próximos dos rios para facilitar o acesso à água. Mas esta técnica traz consigo vários impactos ambientais como o assoreamento dos rios e riachos,

afectando a vida das plantas e das espécies aquáticas e a vida do homem, afectando também a agricultura tornando o solo impróprio para agricultura e o abastecimento de água. Os rios da província de Manica apresentavam águas limpas, e devido a esta técnica as coisas foram mudando, hoje as águas apresentam coloração vermelho acastanhado (vide na figura 23), maior turbidez devido às partículas de argila, silte e metais pesados (Deniasse, 2011).



Figura 23: Vista do rio Revuè

Fonte: Deniasse (2017).

8. CONCLUSÃO

Segundo os resultados, todos os objectivos traçados foram alcançados. Foi possível avaliar a concentração dos metais usando os métodos ICP-OES e XRF para água e sedimentos respectivamente. Os metais em causa são o As, Cd, Cr e Pb para os dois compartimentos e o Hg para os sedimentos.

Nas amostras de água, o As foi o único metal que foi detectado em todos os pontos dos dois locais de amostragem (nas bacias e fora das bacias do centro). Apresentou concentrações acima do limite regulamentar nas amostras B1 a B8 e nas amostras B9 a B12 as concentrações encontram-se abaixo dos limites. Todas as amostras colhidas fora das bacias do centro apresentaram concentrações de As, Cd e Pb abaixo dos limites regulamentados, o que permite concluir que as águas que se encontram fora das bacias do centro de processamento como a Água da Torneira e do Hotel Guida não estão contaminadas por estes metais, uma vez que não foram detectados.

Quanto aos sedimentos, foram determinados os mesmos metais determinados na água com o acréscimo do Hg. Os elementos As, Cd, Cr e Pb foram determinados em quase todas as amostras das bacias e fora das bacias do centro apresentando concentrações acima do limite estabelecido pela OMS. O Hg apresentou concentrações acima do limite para todos os pontos em que foi determinado, não tendo sido detectado nos pontos B1, B2, B7, B10, B12 e fora das bacias (com excepção do ponto S8).

Em suma, segundo o Ministério da Saúde e a Organização Mundial da Saúde as águas e os sedimentos do centro de processamento de ouro da localidade de Munhena estão contaminados pelos metais As, Cd, Cr, Pb e Hg, o que se pode concluir que a saúde dos mineiros está comprometida devido à exposição desses metais tóxicos durante o trabalho.

Mesmo que em pequenas concentrações, os metais pesados constituem um perigo para a saúde do homem assim como para o meio ambiente. As actividades antrópicas são apontadas como a principal fonte de entrada desses elementos no meio ambiente.

9. RECOMENDAÇÕES

- **Monitoramento contínuo:** é importante que haja um monitoramento da qualidade da água consumida pela população para garantir que estejam em conformidade com a legislação, pois em alguns pontos houve vestígios de alguns metais, embora em baixas concentrações;
- **Um estudo sobre a determinação dos metais pesados nos peixes:** que se faça um estudo sobre a presença dos metais nos peixes, uma vez que uma das propriedades dos metais pesados é a sua bioacumulação nos organismos vivos, o que pode prejudicar a saúde da população que se alimenta desses organismos. Com este estudo saber-se-á até que ponto a população de Munhena pode estar exposta a esses metais;
- **Uso de retortas durante a queima do amalgama,** a técnica consiste na utilização de bacias metálicas como tampa, onde o mercúrio vai condensar podendo ser recuperado e consequentemente reduzir os vapores muito tóxicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ali, M., Ali, L., Islam, S. e Rahman, Z (2016). *Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 5, 27–35.
2. Anitha, P., Amitha V., Sindhu, K., Suhitha. e Parnell, V. J (2018). *A review on Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Department of pharmaceutical analysis. Volume 7, issue 10.
3. Aparecida, G (2019). *A presença de arsênio em atividades minerárias: Uma análise cienciométrica*. Research, Society and Development, vol. 8, núm. 9. Universidade Federal de Itajubá, Brasil.
4. APHA (2017). *Standard Methods For The Examination Of Water and wasterwater*. American Public Health Association. 23rd ed. Washington D.C.
5. Baccan, N., Andrade, J. C de., Godinho, O. E. S. e Barone, J.S (1949). *Química analítica quantitativa elementar*. Universidade estadual de campinas. Editora Edgard Blucher ltd.
6. Baird, C (2002). *Química Ambiental*. 2a edição. Bookman. Porto Alegre.
7. Brito, W. J. P., Holanda, B. S de., Moreira, F. da S. de A., Silva, J. C. C d. e Fernandes, A. R (2019). *Mercury in the environment: A review on its toxicological effects and the main sources of emission*.
8. Carabantes, A. I. G (2003). *Contaminação do ambiente com arsênio e seus efeitos na saúde humana: uma revisão*. Dissertação de mestrado. São Paulo. 124p
9. Castro, S. V (2006). *Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do alto rio das velhas-MG*. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG. Belo Horizonte. Escola de Engenharia da UFMG.
10. Chagas, P. I. G (2020). *Disponibilidade de arsênio em dois estuários com diferentes graus de antropização: Santos - são vicente e cananéia, São Paulo*. Dissertação de mestrado em Ecologia e Recursos Naturais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Biociências e Biotecnologia. Rio de Janeiro.
11. Chaves, E. V (2008). *Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de Manaus pelas espécies de plantas Senna multijuga*,

- Schizolobium amazonicum* E *Caesalpinia echinata*. Tese de Doutorado em Biotecnologia. Universidade Federal do Amazonas. Manaus.
12. Chinagana J. D. (2023) *Avaliação da contaminação por mercúrio na água e sedimentos na área de mineração artesanal de ouro no centro de processamento de Munhena, Manica*. Química Industrial. UEM.
 13. Commission Decision. (2002). *Implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results*. Official Journal of the European Communities.
 14. Cordeiro, R. M. da S (2015). *Implementação, validação e controlo da qualidade da determinação de metais em águas naturais por ICP-OES*. Dissertação. Universidade de Lisboa.
 15. Costa W. K. O. C da (2018). *Determinação de metais por ICP OES: decomposição por micro-ondas e análise direta de farinhas e desodorantes*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco.
 16. Costa, L. P (2020). *Geoquímica do Arsênio em Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Brasil.
 17. Cotta, J. A. O., Rezende, O. O. M., Piovani, M. R. (2006). *Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira- Petar*. Química Nova. V 29. São Paulo, Brasil.
 18. Decreto-lei nº 180/2004 de 15 de Setembro - Regulamento sobre a Qualidade da Água para o Consumo Humano. Imprensa pública de Moçambique. Maputo.
 19. Deniasse, (2011). *Exploração artesanal do ouro na província de Manica: desafios e soluções Perspectiva Geológica e Ambiental*. Moçambique.
 20. Deniasse, Olavo (2017). *A problemática ambiental da mineração artesanal em Moçambique: um desafio para o sector da educação*. Vol. 1. Nº. 8
 21. Domingues, T. C. de Godoy (2009). *Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação*. Dissertação de mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical, área de concentração em gestão dos recursos agroambientais- instituto agronómico, campinas, SP.

22. Dondeyne, S., Ndunguru, E., Cesario, F., Jantar, P., Nhaca, F., Rafael, P (2027). *Em busca de ouro*. Centro de Desenvolvimento Sustentável. Direção Provincial dos recursos Minerais e Energia de Manica. Chimoio.
23. Drace, Kevin., Veiga, M. M., Kiefer, A., Cizdziel, J. V (2012). *Mercury – free, small-scale artisanal gold mining in Mozambique: Utilization of magnets to isolate gold at clean tech mine*. Journal of Cleaner Productio.
24. Farias, L. A (2006). *Avaliação do conteúdo do mercúrio, metil mercúrio e outros elementos de interesse em peixes e em amostras de cabelos e dietas de pré-escolares da região amazônia*. Tese de doutoramento. São Paulo.
25. Fernández, H. Z (2017). *Análise de metais pesados em solos de Pernambuco com diferentes actividades antrópicas*. Programa pos graduação em tecnologias energéticas e nucleares. Universidade Federal de Pernambuco. CTG. 92f.il, tabs.
26. Franklin, R. L (2010). *Determinação de mercúrio total e orgânico e avaliação dos Processos de metilação e desmetilação em sedimentos do Reservatório rio grande, estado de são Paulo*. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo
27. Geoid (2010). *Estudo sobre a Mineração Artesanal, Associativismo e Tecnologias Para o seu Aproveitamento Sustentável*. Chimoio, Janeiro.
28. Gonçalves, F. A. (2008). *Fertilidade e fito disponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística*. Dissertação de mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical. Área de concentração em gestão dos recursos agroambientais- instituto agronómico, campinas, SP.
29. Júnior, E. S (2008). *Mercúrio como Indicador de Contaminação na Atividade Portuária: O Caso Vila do Conde (Barcarena – Pa)*. Belém/PA dezembro.
30. Khalid, A., Anwar, S. M (2011). *Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) for studying coinage from the Indo-Pak subcontinent*. LUMS School of Science and Engineering.
31. Kumar, S., Grewal, A. Singh., B, M (2011). *A brief review: Heavy metal and their analysis*. Dept. of Pharmaceutical Analysis and Quality Assurance. Institute of Pharmacy and Technology. Salipur, Cuttack, Odisha, India. Volume 11. Issue 1. Artisle-003.

32. Lima, D. P. de (2013). *Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do Rio Cassiporé, Estado do Amapá, Amazônia, Brasil*. Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade Federal do Amapá. Macapá – AP. 147 f.
33. Malehase, T., Daso, A P., Okonkwo, J. O. (2016). *Determination of mercury and its fractionation products in samples from legacy use of mercury amalgam in gold processing in Randfontein, South Africa. Emerging Contaminants*.
34. Malate, (2018). *Olympus delta xrf professional analyzer – rh tube*. Departamento de física. UEM. Maputo.
35. Mandlhate, J. S (2007). *Metais pesados (Cr, Ni, Pb e Zn) em sedimentos da barragem de Massingir e seus impactos ambientais*. UEM. Faculdade de Ciências. Departamento de Química. Maputo.
36. Marrufo, T; Chilengue, H; Silva, F; Winkler, M. (2020). *Relatório de Avaliação Rápida da Situação de Saúde: Implementação piloto do novo quadro da OMS para apoiar o Desenvolvimento de Estratégias de Saúde Pública na Mineração Artesanal e de Pequena Escala de Ouro no Contexto da Convenção de Minamata sobre Mercúrio*. Moçambique.
37. Mavila, C. da C. (2022). *Determinação de Metais em Sedimentos para a Avaliação dos Ambientes Aquáticos dos Estuários: Espírito Santo e Púnguè em Moçambique*. Universidade Eduardo Mondlane. Faculdade de ciências. Departamento de Química. Maputo.
38. MAE, (2005). *Perfis Distritais de Moçambique*. Ministério de Administração Estatal. Edição 2005.
39. Mendonça, G. G (2016). *Determinação de metais pesados em solo do entorno de área de mineração no município de Muritiba-BA*. Dissertação de mestrado em desenvolvimento regional e meio ambiente.
40. Micaroni, R.C.C.M., Bueno, M. I.M. S., e Jardim, W.F. J. (2000). *Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte*. Departamento de Química Analítica- Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13081-970 - Campinas – SP.

41. Olayinka-Olagunju, J. Omowumi; Dosumu, Adekunle A. Olatunji-Ojo, A. Mary (2021). *Bioaccumulation of Heavy Metals in Pelagic and Benthic Fishes of Ogbese River, Ondo State, South-Western Nigeria*. Nigeria
42. Oliveira, A. L. Cebola de (2013). *Exposição Ocupacional a Mercúrio: Associação com a Atividade da Paraoxonase Humana e Vitaminas A e E*. Instituto Politécnico de Lisboa. Lisboa.
43. Oliveira, H.S.P., Franca, S.C.A., Rocha, E. J.P (2015). *Actividades de mineração e avaliação de metais em água superficial, sedimentos de fundo e peixes no rio tapajós*. Centro de tecnologia de mineral. Ministerio da Ciencia, Tecnologia e Inovacao. Rio de Janeiro.
44. Paixão, P. V. da.(2015). *Determinação de elementos traços em amostras de cabelo utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios X (XRF) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Rio de Janeiro: UFRJ/ IQ. 71 f.
45. Patrício, Marta (2014). *A fronteira Moçambique-Zimbabwe e os ndau: Práticas e representações transfronteiriças no distrito moçambicano de Mossurize (de 1975 à actualidade)*. Cadernos de Estudos.
46. Petry, C. F (2005). *Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES*. Dissertação de mestrado em química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
47. Rehman, M. U (2021). *Fate of arsenic in living systems: implications for sustainable and safe food chains*. Journal of Hazardous Materials. Volume 417
48. Ribeirinho, V. S (2015). *Metais pesados e matéria orgânica do solo oito anos após a última aplicação de iodo de esgoto*. Instituto Agronômico. Campinas, SP. 121 fls
49. Ribeiro, E. V., Trindade, W. M., Filho, H. Baggio., Horn, A. H (2013). *Níveis de Contaminação por Metais Pesados em águas Superficiais do Rio São Francisco em Pirapora e sua Relação com as Atividades Industriais*.
50. Senderowitz, Stephanie (2011). *Determinação dos teores de mercúrio em solos, sedimentos e águas fluviais em área de mineração de ouro: estudo de caso do município de Paracatu (MG)*. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro.

51. Silva, C. Souza da (2019). *Avaliação do grau de contaminação por traços metálicos das águas, sedimentos e dos camarões capturados nas lagoas do Imaruí e Mirim no Complexo lagunar*. Dissertação de Mestrado. Universidade do sul de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em ciências Ambientais. 73f.
52. Silva, G. A. Valverde da. (2020). *Utilização de Fluorescência de Raios-X (XRF) para a caracterização expedita de solos contaminados por metais pesados: Aplicação a obra de construção civil para a identificação em tempo real de resíduos perigosos*. Relatório de Estágio. Universidade de Lisboa.
53. Skoog. (2003). *Fundamentos de química analítica*. Tradução da 8 edição norte-americana. Editora Thomson, 1026.
54. Souza, E. F de., Nobrega, M. A. dos S., & Pontes, M. da S (2017). *Musgos como bioindicadores de metais pesados no ambiente*. Acta Biomédica Brasiliensia. Volume 8. nº 2. Dezembro. www.actabiomedica.com.br.
55. Syahir, Amir (2018). *Recent Advances in Mercury Detection; Towards Enabling a Sensitive and Rapid Point-of-Check Measurement*. Journal of Toxicology and Risk Assessment. Vol.4.
56. Veras, A. C. Martins (2020). *Análise da contaminação por metais pesados na água e em sedimentos na bacia hidrográfica do rio Doce*. Dissertação de mestrado. UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro- Brazil. XIV, 137 p.: il.; 29,7 cm.
57. WHO, (2017)a. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. Fourth Edition Incorporating the First Addendum. World Health Organization, Geneva.

ANEXOS

Anexo 1: Coordenadas e parâmetros analisados no local de amostragem

Tabela 7: Coordenadas, pH e temperatura do local de amostragem

Pontos de amostragem	Coordenadas	pH	Temperatura (°C)
1. M21S1	S:18°52'21.4''	7.41	26.0
	E:32°50'00.9''		
2. M21S2	S:18°52'18.9''	7.10	26.9
	E:32°50'05.1''		
3. M21S3	S:18°52'24.8''	6.15	25.1
	S:32°50'06.3''		
4. M21S4	S:18°52'16.4''	6.20	24.9
	E:32°50'05.5''		
5. M21S5	S:18°52'16.9''	4.62	26.6
	E:32°49'99.3''		
6. M21S6	S:18°52'18.6''	7.15	26.2
	E:32°49'99.1''		
7. M21S7	S:18°52'18.0''	4.44	22.8
	E:32°50'02''		
8. M21S8	S:18°52'18''	4.29	21.2
	E:32°50'03''		
9. M21S9	S:18°52'20''	4.23	22
	E:32°50'03''		
10. M21S10	S:18°52'20''	4.08	21.8
	E:32°50'03''		

Tabela 8. Coordenadas, pH e temperatura no local de amostragem.

Pontos de amostragem	Coordenadas	pH	Temperatura (0C)
M21B1	S:18 ⁰ 52'18.9''	6.56	23.8
	E:32 ⁰ 50'00.3''		
M21B2	S:18 ⁰ 52'18.0''	7.60	25.4
	E:32 ⁰ 50'00.6''		
M21B3	S:18 ⁰ 52'17.1''	7.75	26.7
	E:32 ⁰ 50'01.3''		
M21B4	S:18 ⁰ 52'17.1''	7.68	25.7
	E:32 ⁰ 50'02.0''		
M21B5	S:18 ⁰ 52'17.6''	7.38	24.9
	E:32 ⁰ 50'02.5''		
M21B6		6.10	25.6
M21B7	S:18 ⁰ 52'18.0''	5.26	24.6
	E:32 ⁰ 50'03.6''		
M21B8	S:18 ⁰ 52'18.9''	4.92	25
	E:32 ⁰ 50'04.0''		
M21B9	S:18 ⁰ 52'12.4''	4.92	26.2
	E:32 ⁰ 50'04.7''		
M21B10	S:18 ⁰ 52'17.5''	4.25	23.9
	E:32 ⁰ 50'04.4''		
M21B11	S:18 ⁰ 52'16.6''	4.5	24
	E:32 ⁰ 50'03.4''		
M21B12	S:18 ⁰ 52'17.3''	4.25	24.2
	E:32 ⁰ 49'99.6''		