

Faculdade de Ciências

Departamento de Química Licenciatura em Química Ambiental

Trabalho de Licenciatura

Análise da contaminação dos solos e ar por Hg e por Cr, Cu, Ni, Zn nos Distritos de Chiúta e Moatize.



Autor: Pedro, Nelson Inácio

Maputo, Fevereiro de 2025



Faculdade de Ciências Departamento de Química Licenciatura em Química Ambiental

Trabalho de Licenciatura

Análise da contaminação dos solos e ar por Hg e por Cr, Cu, Ni, Zn nos Distritos de Chiúta e Moatize.

Autor: Pedro, Nelson Inácio

Supervisora: Mestre Noor Jehan Gulamussen

> **Co-supervisor**: Mestre Sérgio Pina Chibute

Maputo, Fevereiro de 2025

DEDICATÓRIA

Dedico este Trabalho à minha família, especialmente à minha mãe, Maria Isabel Lapissone Binze e ao meu tio Júlio Lapissone Binze, e às minhas irmãs, pela educação, apoio, motivação, companheirismo e amizade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida que me tem dado a cada dia, saúde, bênçãos e sucessos que me têm permitido alcançar em diversas áreas da minha da vida.

Um especial agradecimento à minha mãe e ao meu tio Júlio Lapissone Binze, por terem acreditado em mim e apoiado durante a minha formação académica, aos meus irmãos e toda minha família pela força e confiança depositada.

À minha supervisora, Mestre Noor Gulamussen pelos ensinamentos, apoio e acompanhamento durante a elaboração e realização deste trabalho pois sem a sua ajuda, este trabalho não teria sequer começado. Ao co-supervisor Mestre Sérgio Pina Chibute pela paciência, ensinamentos que me proporcionou durante todos os estágios da realização do trabalho.

Quero agradecer a todos os funcionários do INAMI pela colaboração e prestabilidade mostrada e, em especial, à Licenciada Irene e sr. Nguenha pela paciência, ensinamentos que me proporcionaram durante todos os estágios do trabalho no INAMI.

Aos meus companheiros de trabalho Melvis, Francisco e Isac pelo ensinamento do significado de trabalho em equipe.

A todos os meus docentes do Departamento de Química, em especial aos Mestre Rui Carlos da Maia, Mestre César Dimande, Prof.Dr Alcides Sitoe, Prof.Dra Tatiana Kuleshova, Mestre Silvestre Muiambo, Prof. Dr Jaime Mondlate, Prof. Dr Eutelerio Chauque e ao sr. José Macuácua pela forma como transmitiram os conhecimentos nas suas disciplinas, incentivo, orientação, conselhos e por terem feito com que a formação fosse mais divertida acima de tudo.

A todos os colegas e amigos do curso, em particular ao Matias Quive, Abal Momad, Titos Fatos e Lopes Reano que demonstram ser grandes amigos, tendo juntos compartilhado vários momentos e experiências ao longo da formação e às minhas colegas Elisa Emílio, Monizia Tomás, Abenilda Fulano, Malva Sando e Nanília Mate pela força depositada.

A todos os que directa ou indirectamente contribuíram para realização e culminação deste trabalho meu muito obrigado.

MEU MUITO OBRIGADO

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Declaro pela minha honra que este trabalho de finalização do Curso de Licenciatura em Química Ambiental, com o tema **''Análise da contaminação dos solos e ar por Hg e por Cr, Cu, Ni, Zn nos Distritos de Chiúta e Moatize''**, é da minha autoria e foi elaborado com base nos recursos que ao longo do texto se faz referência.

Maputo, Fevereiro de 2025

O Autor

(Nelson Inácio Pedro)

RESUMO

A actividade de garimpo nos distritos de Moatize e Chiúta, na província de Tete, é caracterizada pelo uso de técnicas rudimentares na concentração de ouro, resultando em sérios problemas ambientais e de saúde devido à libertação de vapores de mercúrio (Hg) durante o processo de queima da amálgama. Este estudo teve como objectivo determinar as concentrações de Hg nos solos e no ar, e de Cr, Cu, Ni e Zn nos solos desses distritos.

Para alcançar esses objectivos, utilizamos a técnica de fluorescência de raios X (XRF) para determinar Cr, Cu, Ni e Zn em amostras de sedimentos, e um analisador de Hg LUMEX (espectrómetro de absorção atómica) para medir as concentrações de Hg nos sedimentos e no ar. No entanto, as análises dos metais Cr, Cu, Ni e Zn apresentaram um alto erro relativo, indicando baixa exactidão do método e impossibilitando uma análise conclusiva desses elementos. Por essa razão, não foi possível realizar uma discussão detalhada sobre esses metais.

As concentrações de Hg nos sedimentos atingiram níveis alarmantes, com um pico de 4434 µg/kg nos sedimentos da bacia. No ar, os níveis de Hg ultrapassaram os limites estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS), com medições que chegaram a 53300 ng/m³ em pontos específicos dos povoados de Machinga e Kazula.

Os resultados confirmam uma contaminação pontual por Hg nas áreas estudadas, causada principalmente pela actividade mineira, especialmente nas proximidades dos locais de processamento de ouro. Esta poluição representa uma ameaça directa à saúde das populações locais e à integridade ambiental, comprometendo a qualidade do solo e a segurança alimentar.

Dada a gravidade dos impactos ambientais, é essencial implementar medidas de controle ambiental rigorosas e adoptar prácticas de mineração sustentável para mitigar os efeitos negativos causadas pelas actividades humanas nos distritos de Chiúta e Moatize.

Palavras-chave: Garimpo, Mercúrio, Contaminação Ambiental, Saúde Pública, Tete;

Índice

DED	DEDICATÓRIAi			
AGR	ADE	CIMENTOS ii		
DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRAiii				
RESUMO iv				
ÍNDI	ÍNDICE DE FIGURAS viii			
ÍNDI	CE D	E TABELAS x		
LIST	A DE	SÍMBOLOS E ACRÓNIMOS xi		
1.	INT	RODUÇÃO 1		
1.1.	Obje	ectivo		
1.1	.1.	Objectivo geral 2		
1.1	.2.	Objectivos específicos		
1.2.	Perg	gunta de pesquisa2		
1.3.	Just	ificativa da escolha do tema2		
1.4.	Met	odologia do trabalho		
1.4	.1.	Pesquisa bibliográfica		
1.4	.2.	Parte experimental		
1.4	.3.	Cálculos das concentrações e discussão dos resultados		
1.4	.4.	Elaboração do relatório		
2.	REV	/ISÃO BIBLIOGRÁFICA		
2.1	•	Descrição do local de estudo		
2	2.1.1.	Distrito de Moatize		
2	2.1.2.	Distrito de Chiúta		
2.2	•	Metais pesados 5		
2	2.2.1.	Fonte de metais pesados nos solos6		
2	2.2.1.1	. Dinâmica do transporte e vias de transferência dos contaminantes no		
e	ecossistema			

2.3. Car	racterísticas dos metais pesados de estudo e seu impacto ambiental 10
2.3.1.	Cobre (Cu) 10
2.3.2.	Zinco (Zn) 10
2.3.3.	Crómio (Cr)11
2.3.4.	Níquel (Ni)
2.3.5.	Mercúrio (Hg) 12
2.3.5.	1. Ciclo biogeoquímico do Mercúrio (Hg) 13
2.3.5.	2. Mercúrio Elementar (Hg ⁰)15
2.3.5.	3. Mercúrio Inorgânico (Hg ²⁺) 15
2.3.5.	4. Mercúrio Orgânico (R-Hg) 15
2.3.5.	5. Uso de Hg na mineração de ouro 15
2.3.5.	6. Efeitos da poluição por Hg para a saúde humana
2.4. IM	PACTO AMBIENTAL CAUSADO PELA MINERAÇÃO ARTESANAL DE
OURO	
3. MÉ	ÉTODOS DE ANÁLISE 22
3.1.	Fluorescência de Raios-X (XRF)
3.1.1.	Princípio do método
3.1.2.	Vantagens e desvantagens
3.2.	Analisador de mercúrio (RA-915M)25
3.2.1	Princípio de operação25
3.2.2.	Análise de Hg de amostras sólidas 26
3.2.3.	Vantagens e desvantagens
4. PA	RTE EXPERIMENTAL
4.1.	Materiais
4.2.	Reagentes
4.3.	Equipamentos
4.4.	Material de referência

4.5.	Amostragem
4.6.	Tratamento das amostras
4.6.1.	Procedimentos de análise por XRF 31
4.6.2.	Leitura das amostras no aparelho de fluorescência de raios-X 32
4.6.3.	Análise de sedimento no Analisador de Mercúrio PYRO-915 ⁺ 33
5. AP	RESENTAÇÃO DE RESULTADOS 33
6. DIS	CUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS
6.1.	Hg no sedimento
6.1.1. Chiúta	Concentrações de Hg em amostras de sedimentos da bacia do distrito de a vs limite máximo
6.1.2. Chiúta	Concentrações de Hg em amostras de sedimentos do rio no distrito de a vs limite máximo
6.1.3. Moati	Concentrações de Hg em amostras de sedimentos de bacias do distrito de ze vs limite máximo
6.1.4. Moati	Concentrações de Hg em amostras de sedimentos do rio do distrito de ze vs limite máximo
6.2.	Hg no ar
6.2.1. povoa	Gráfico de comparação dos níveis de Hg no ar, em alguns pontos do do de Machinga do distrito de Chiúta, com o limite estabelecido pela OMS. 44
6.2.2. vs lim	Concentrações de Hg no ar, povoado de Cató (Chiúta), localidade de Kazula ite estabelecido
7. CO	NCLUSÕES E RECOMENDACÕES 47
7.1.	, Conclusão
7.2.	Recomendação
REFERÊN	ICIAS BIBLIOGRÁFICAS
ANEXOS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Área de estudo 4
Figura 2. Dinâmica dos contaminantes no ecossistema (Fernández, 2017)
Figura 3.Ciclo biogeoquímico do mercúrio (Farias, 2003)13
Figura 4. Balanço de massa e perdas de Hg na extracção de ouro (Lima, 1993) citado
por de Lima (2013)
Figura 5. Diagrama de um EDXRF (Santos, 2013)
Figura 6. Princípio de operação do analisador de mercúrio RA-915M (RA-915M
mercury analyzer, 2016)
Figura 7. Acessório Pyro -915 ⁺ acoplado ao analisador de mercúrio RA 915M (RA-915M
mercury analyzer, 2016)
Figura 8. Esquema de design do acessório PYRO-915 ⁺ (Pyro-915 ⁺ attachment, 2016).
Figura 9. Pontos de amostragem
Figura 10. Pesagem das amostras (Fonte: INAMI-Moçambique)
Figura 11. Homogeneização das amostras. (Fonte: INAMI-Moçambique)
Figura 12. Pulverizador laboratorial (Fonte: INAMI-Moçambique)
Figura 13. Processo de formação das pastilhas fundidas, na máquina de fusão. (Fonte:
INAMI-Moçambique)
Figura 14-Aparelho de fluorescência de raios-X (XRF) (Fonte: INAMI-Moçambique).
Figura 15. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos da bacia do distrito de
Chiúta vs limite máximo
Figura 16. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos do rio do distrito de Chiúta
vs limite máximo
Figura 17. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos da bacia do distrito de
Moatize vs limite máximo
Figura 18. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos do rio do distrito de Moatize
vs limite máximo
Figura 19. Gráfico de comparação dos níveis de Hg no ar, em alguns pontos do povoado
de Machinga do distrito de Chiúta, com o limite estabelecido pela OMS 44

Figura 20. Concentrações de Hg no ar, povoado de Cató do distrito de Chiúta, localidade
de Kazula vs limite estabelecido 46
Figura 21. Bacias de lavagem de rochas (Ogola <i>et al.</i> , 2020)
Figura 22. Pulverizador laboratorial (Fonte: INAMI-Moçambique)
Figura 23. Operação de pesagem da amostra e do fundente (Fonte: INAMI-Moçambique)
Figura 24. Vibrador automático, na operação de mistura Fonte: INAMI-Moçambique60
Figura 25. Ilustração de uma máquina de fusão (Fonte: Malvern panalytical Company)
Figura 26. Aparelho de fluorescência de raios-X (FRX) (Fonte: INAMI-Moçambique)

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Fontes de poluição associadas a diferentes elementos (Herrero, 2012).8
Tabela 2. Classificação de alguns elementos de acordo com a ordem de toxicidade na
fauna e flora (Chaves, 2008)
Tabela 3.Principais efeitos de Hg nos seres humanos (Barbosa et al., 1997.) 19
Tabela 4. Métodos para determinação de metais pesados (Ene et al., 2010; Suciu et al.,
2008)
Tabela 5. Teor dos elementos em estudo no material de referência
Tabela 6. Resultados do material de referência. 34
Tabela 7. Concentrações de Hg no povoado de Machinga
Tabela 8. Concentrações de Hg no ar do povoado de Cató 34
Tabela 9. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos de bacias do distrito de
Chiúta
Tabela 10. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos de rio do distrito de Chiúta.
Tabela 11. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos da bacia do distrito de
Moatize
Tabela 12. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos do rio do distrito de
Moatize
Tabela 13. Concentrações de Hg nos sedimentos relatados em alguns estudos (Kumar et
<i>al.</i> , 2017)
Tabela 14. Análise estatística dos resultados de Mercúrio nos sedimentos dos distritos de
Chiúta
Tabela 15. Análise estatística de amostras de sedimentos no distrito de Moatize 58
Tabela 16. Coordenadas da Medição do Hg no Distrito de Chiúta - Localidade de Cazula
Tabela 17. Coordenadas da medição do Hg na região de Machinga

Símbolos e Acrónimos	Significado
cm ³	Centímetros cúbicos.
EUA	Estados Unidos da América
Hg	Mercúrio
INAMI	Instituto Nacional de Minas
Hg ²⁺	Mercúrio divalente
Kg	Quilograma
Mg	Micrograma
OMS	Organização Mundial da saúde
PET	Polyethylene Terephthalate(Tereftalado de Polietileno)
EU	European Union (União Europeia)
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectroscopy(Espectrofotometria de
	absorção atómica com chama)
ZETA-AAS	(espectrómetro de absorção atómica) com efeito Zeeman
UEM	Universidade Eduardo Mondlane
Mg	Miligrama
CH ₃ H _g	Metilmercúrio

LISTA DE SÍMBOLOS E ACRÓNIMOS

1. INTRODUÇÃO

As actividades humanas contribuem para a degradação ambiental, com diversas fontes de poluição, como mineração, efluentes domésticos e industriais, drenagens urbanas e o uso de produtos agrícolas, libertando uma variedade de poluentes, incluindo metais pesados, como arsénio (As), cádmio (Cd), crómio (Cr), zinco (Zn), entre outros (Kim *et al.*, 2016). O solo é essencial para a vida nos ecossistemas terrestres, é um recurso natural vital, desempenhando papéis cruciais como reactor natural, suporte de infraestrutura e fonte de materiais não renováveis (Jiang *et al.*, 2018). No entanto, os metais pesados, frequentemente oriundos de actividades antropogénicas, representam uma das mais perigosas fontes de contaminação inorgânica, devido à sua persistência no solo e nos ambientes aquáticos (Atibu *et al.*, 2016).

Esses metais, não se degradando naturalmente, têm impactos significativos na qualidade das culturas agrícolas e das águas subterrâneas, sendo transferidos do solo contaminado e afectando negativamente os sistemas vivos e a saúde humana (Yoon *et al.*, 2006; Jamali *et al.*, 2009; Ekmekyapar *et al.*, 2012; Srivastav *et al.*, 2019).

Além disso, a alta reactividade e complexação rápida dos metais pesados, juntamente com processos bioquímicos, contribuem para sua facilidade de absorção no corpo humano por ingestão directa, contacto dérmico e inalação, principalmente através da cadeia alimentar (Salem *et al.*, 2000; Mohammed *et al.*, 2011; Liang *et al.*, 2017).

Metais pesados como Zn, Fe, Cu e Mn participam em actividades metabólicas nos seres vivos, mas existem limites a serem cumpridos que, se forem ultrapassados, tornam-se tóxicos aos humanos. Outros elementos como Cd, Hg, Cr e Pb são extremamente tóxicos e geralmente encontram-se em baixas concentrações, sendo necessário o seu monitoramento no ambiente (Liang *et al.*, 2017).

Neste trabalho determinaram-se as concentrações do Hg nos solos e ar, e de Cr, Cu, Ni e Zn nos solos dos distritos de Chiúta e Moatize, visando avaliar o nível de contaminação decorrente das actividades humanas nessas regiões.

1.1. Objectivo

1.1.1. Objectivo geral

Avaliar as concentrações do Hg nos solos e ar nos distritos de Chiúta e Moatize.

1.1.2. Objectivos específicos

- Determinar as concentrações de Hg no solo e no ar usando analisador de Hg LUMEX (espectrómetro de absorção atómica) com efeito Zeeman;
- Determinar os níveis de Cr, Cu, Ni e Zn no solo usando Fluorescência de Raios-X (XRF);
- Comparar os valores obtidos com critérios normativos vigentes;
- Identificar os impactos da mineração;

1.2. Pergunta de pesquisa

Como a contaminação por metais pesados afecta a qualidade do meio ambiente?

1.3. Justificativa da escolha do tema

A poluição por metais pesados é uma preocupação crescente devido aos seus impactos adversos na saúde humana e no meio ambiente. Os metais pesados são substâncias tóxicas que podem persistir nos ecossistemas, representando um risco significativo para os organismos vivos, inclusive os seres humanos, através da cadeia alimentar.

A escolha do tema baseia-se na necessidade de compreender e avaliar a contaminação por metais pesados (Hg, Cu, Cr, Zn e Ni), nos distritos de Moatize e Chiúta. Estas regiões são conhecidas por actividades industriais, como mineração e processamento de minérios, que são fontes potenciais de poluição por metais pesados.

Essa justificativa é corroborada pela literatura, que demonstra altos níveis de poluição por metais pesados em áreas próximas a essas actividades (mineração e processamento de minérios) (Yoon *et al.*, 2006; Jamali *et al.*, 2009; Ekmekyapar *et al.*, 2012; Srivastav *et al.*, 2019).

A análise da concentração de metais pesados, no solo e no ar desses distritos é fundamental para entender a extensão da contaminação e seus possíveis impactos na saúde humana e no meio ambiente. A compreensão da dinâmica do mercúrio e seus derivados, como o metilmercúrio, é crucial para prever e mitigar os efeitos negativos sobre a qualidade de vida e o ecossistema local (Barakat, 2011).

Portanto, este estudo visa preencher essa lacuna de conhecimento, fornecendo uma análise da contaminação por metais pesados, nos distritos de Moatize e Chiúta, contribuindo assim para a protecção ambiental e a saúde pública nessas comunidades.

1.4. Metodologia do trabalho

O trabalho foi realizado em quatro etapas, obedecendo à seguinte sequência:

1.4.1. Pesquisa bibliográfica

A revisão bibliográfica consistiu na recolha de informações sobre metais pesados em geral e em especial atenção o Hg consultando livros, artigos científicos, dissertações, teses de doutoramento, trabalhos de licenciatura e fontes da internet.

1.4.2. Parte experimental

A parte experimental consistiu nas seguintes etapas:

- Selecção e lavagem do material necessário;
- Recolha das amostras;
- Trituração das amostras;
- Preparação das pastilhas e quantificação de metais (Ni, Cu, Zn e Cr) pelo XRF;
- Treino com espectrómetro de absorção atómica com efeito Zeeman usando um Lumex RA-915 (analisador de Hg) acoplado a um PYRRO -915 (análise de Hg em amostras sólidas) e medição do Hg no ar;

1.4.3. Cálculos das concentrações e discussão dos resultados

- Determinação das concentrações e discussão de resultados consistiu em:

- Cálculo de médias, desvio padrão, limite de confiança e erros relativos;
- Compilação, interpretação e discussão dos resultados;

1.4.4. Elaboração do relatório

O relatório foi elaborado de acordo com as informações colhidas da revisão bibliográfica, a parte experimental realizada, o tratamento de dados e respectiva interpretação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Descrição do local de estudo

As amostras foram colhidas nos distritos de Chiúta e Moatize na província de Tete, como ilustra a figura 1 abaixo.



Figura 1. Área de estudo

2.1.1. Distrito de Moatize

O distrito de Moatize está localizado na província de Tete, na região central de Moçambique, entre os paralelos 15° 37' e 16° 38' de latitude Sul e os meridianos 33° 22' e 34° 28' de longitude Leste (Bata et al., 2016; Valerio-Filho & Santos Cuambe, 2017). Possui uma área de 8.462 km² (381.887 ha) e - sua população estava estimada em 31,7 mil habitantes em 2017 (Ministério da Administração Estatal, 2017b). A sede do distrito é a cidade de Moatize, que foi elevada à categoria de município em 2020. A região é caracterizada pela predominância de savana arbórea, arbustiva e pradaria (Valerio-Filho & Santos Cuambe, 2017). Geologicamente, Moatize está assentado no complexo gnaissogranítico do cinturão de Moçambique, com a presença de importantes jazidas minerais como quartzo carbonatado, ferro, chumbo, fluorite, carvão do tipo hulha e titanomagnetites vanadíferas (Bata *et al.*, 2016).

O clima da região é tropical, com precipitação média anual de 644 mm, concentrada principalmente entre dezembro e fevereiro (Bata *et al.*, 2016).

2.1.2. Distrito de Chiúta

O distrito de Chiúta está localizado na província de Tete, Moçambique, com sede na povoação de Manje. Tem limite, a norte com o distrito de Macanga e a sul com o distrito de Changara, Chifunde a Nordeste, Marávia a Oeste, o rio Zambeze a Sudoeste, Moatize e Tsangano a Leste. A superfície do distrito é de 7.150 km² e a sua população está estimada em 96,1 mil habitantes em 2017. Com uma densidade populacional aproximada de 12,5 hab/km², previa-se que o distrito em 2020 viesse a atingir os 111 mil habitantes (Ministério da Administração Estatal, 2017a). O distrito possui uma grande variedade de recursos minerais metálicos e não metálicos. Destaca-se a existência de jazidas de ferro, titânio, vanádio, cobre, ouro, volfrâmio e caulino, localizadas nas regiões de Massamba, Chidue, Manchinga e Cotó (Ministério da Administração Estatal, 2017a).

2.2. Metais pesados

As contaminações por metais pesados da água e do solo têm atraído a atenção do mundo devido à sua letalidade para os seres vivos (flora e fauna) por meio da bioacumulação (Ekmekyapar *et al.*, 2012). Segundo a literatura consultada (Duffus, 2002; Zubair, 2003 citado por Fernández, 2017), não existe uma definição exacta para o termo "metais pesados". As definições utilizadas são baseadas em algumas propriedades como: densidade (peso específico), peso atómico, número atómico, propriedades químicas e toxicidade, cujo termo ainda não foi definido por nenhuma autoridade internacional como a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

De uma forma geral, considera-se metal pesado todo aquele metal que apresenta uma elevada massa atómico (a referência é a massa atómico do sódio, que é 23 g/mol); um elevado número atómico (a referência é o número atómico do cálcio, que é 20); elevada massa específica (densidade), em torno de 3,5 a 7,0g/cm³; capacidade de formar sais que, em solução aquosa, se dissolvem e colorem a água; capacidade de formar sulfetos e hidróxidos insolúveis em água; fácil absorção por um organismo vivo; nível de toxicidade alto para o ser vivo, principalmente se estiver na forma catiónica e associado a cadeias carbónicas(Fernández, 2017; Alloway e Ayres, 1997 citada por Bittar, 2008).

De acordo com as propriedades químicas dos metais pesados, estes se caracterizam por um elevado nível de reatividade e a capacidade de gerar processos como a bioacumulação. Esses processos refletem o grande potencial desses metais de ocasionar inúmeras reações químicas que não são metabolizáveis pelo organismo (Souza, 2004).

De acordo com (Kumar *et al.*, 2017) dentre os metais pesados destacam-se os seguintes elementos: Cd, Zn, Pb, Cu, As, Mn, Cr, Ni, Fe, Se, Mo, Ag, Au, Co, Al e Hg.

Nos solos, os metais são parte dos minerais e também são encontrados como complexos particulados. A sua presença na crosta terrestre é inferior a 0,1% e geralmente, menor do que 0,01%. Naturalmente são encontrados em baixas concentrações, e alguns deles são necessários para que os organismos completem seu ciclo de vida. Eles também podem estar presentes em concentrações altas e serem potencialmente tóxicos como resultado das actividades humanas (Souza,2004).

2.2.1. Fonte de metais pesados nos solos

A fonte natural inclui vulcões, erosão do solo e desintegração de rochas, dentre outras. Considera-se que a queima incompleta de fósseis, extracção mineral, aterro, descarga de água urbana, mineração e fundição, descarga industrial, produtos químicos agrícolas, refinaria de metal, fabricação de bens eletrónicos, corantes, operações militares, emissões veiculares, etc. estão entre as actividades humanas que são responsáveis pela contaminação do solo e ar por metais pesados (Franzen *et al.*,2004; Barakat, 2011; Oves *et al.*,2012; Harvey *et al.*,2015; Häder *et al.*,2020).

No entanto, a contribuição das actividades antrópicas na contaminação ambiental é maior do que a de fontes naturais (Duruibe *et al.*,2007). De acordo com Kumar (2017), a maioria dos metais pesados são de natureza muito reactiva, o que acaba por ter efeitos prejudiciais ao meio ambiente, bem como aos seres humanos. Segundo Kumar (2017), as principais actividades antropogénicas que podem aumentar o nível de metais pesados tóxicos nos sistemas ambientais são as seguintes:

- As actividades de mineração e fundições podem adicionar metais como As, Cd, Pb e Hg;
- Indústrias (centrais de energia, eletrónicos, automóveis, etc.) podem adicionar metais como As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Fe, Mn e Zn;

- Através da dispersão atmosférica e deposição, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg e U podem ser adicionados;
- O uso excessivo de agroquímicos pode adicionar As, Cd, Cu, Pb, Se, U e Zn;
- O descarte inadequado de resíduos sólidos/líquidos pode adicionar As Cd, Cr, Cu, Pb, Hg e Zn;

Além disso, algumas acções bacterianas também são responsáveis pela adição de mercúrio orgânico tóxico (mono e/ou dimetilmercúrio) ao meio ambiente (especialmente água e solo) que acaba por degradar a qualidade da água potável e dos alimentos (Kumar *et al.*, 2017). Recentemente, a United Kingdom Environment Agency (UKEA) identificou cerca de 1300 locais de mineração que contaminaram o solo, bem como reservatórios de água próximos (por exemplo, rios) através da adição de vários tipos de metais pesados, como Cu, Cd, Pb e Zn (Foulds *et al.*, 2014).

O Hg entra no ambiente de um grande número de fontes antropogénicas diversas, que incluem: baterias, termómetros quebrados e obturações dentárias de amálgama. Tomados individualmente, cada uma destas fontes pode não contribuir muito do metal tóxico, mas o efeito total pode ser substancial. Efluentes de esgoto, por vezes, contêm até 10 vezes o nível de mercúrio encontrado em águas naturais típicas (Manahan, 2000).

Da mesma forma, alguns pesquisadores relataram que a fundição e a mineração são as principais fontes de poluição por metais pesados (águas superficiais e subterrâneas, solos agrícolas, colheitas, etc.) como relatado na Tabela 1 por Herrero (2012) e cria altos riscos para a saúde da sociedade em grande escala (Sun *et al.*, 2011). Além do exposto, itens cosméticos e fertilizantes químicos também são responsáveis pela contaminação por metais pesados (Callender, 2004).

Curiosamente, também foi observado que os metais pesados emitidos pelos veículos podem ser depositados nas folhas, bem como na superfície do solo. Assim, solos ou campos agrícolas próximos às estradas podem conter vários tipos de metais pesados tóxicos conforme relatado por Turer *et al.*, 2003).

Fontes	Elementos
Solo	Mn, Al, Sc, Si, Ti, Fe
Aerossóis marinos	Na, Cl
Instalações de combustão de carvão	As, Se, S, Mo, U
Instalações de combustão de óleo	V, Ni, Tr
Fábricas de cimento e materiais para a	Ca, Mg
construção	
Incineração de lixo	Ag, K, Zn, Cd, Sb, Sn, Pb
Queima de madeira	К, С
Refinarias	Tr, Ra
Plantas de produção de aço	Fe, Zn, Se, Mo, Sb
Veículos automotores	Pb, Br

Tabela 1. Fontes de poluição associadas a diferentes elementos (Herrero, 2012).

2.2.1.1.Dinâmica do transporte e vias de transferência dos contaminantes no ecossistema.

O solo é um meio receptor de uma infinidade de substâncias potencialmente poluentes e tóxicas. A sua condição de interface entre a biosfera (biomassa terrestre, biomassa marinha e o homem), a litosfera (crosta, solos e sedimentos), hidrosfera (água doce e água do mar) e a atmosfera, torna-o uma "estação de trânsito" dos contaminantes. A Figura 2 retrata a dinâmica do transporte e vias de transferência dos contaminantes no ecossistema.

Intermetisme		Fertilizantes
abrasão das rochas		orgânicos e inorgânicos
Erupções vulcânicas	Fontes de metais	Esgoto
Incêndio florestal	pesados no meio ambiente	Combustão de combustível fóssil
Formação de aerossóis sobre os		Processo industrial

Figura 2. Dinâmica dos contaminantes no ecossistema (Fernández, 2017).

Nelson Pedro

Os contaminantes podem permanecer retidos no solo por longos períodos de tempo e ser móveis até atingirem a cadeia alimentar, trazendo consequências para a saúde dos seres vivos.

2.2.1.2. Toxicidade dos metais pesados

Em termos de toxicidade e poluição ambiental, os metais podem ser classificados de acordo com três critérios: não-crítico; tóxico e muito tóxico de acordo com a tabela 2. A toxicidade dos metais segue a seguinte ordem: Hg>Cu>Cd; Zn>Sn>Al; Ni>Fe>Mn, como relatado por (Chaves, 2008).

Tabela 2.Classificação de alguns elementos de acordo com a ordem de toxicidade na fauna e flora (Chaves, 2008).

Toxicidade de metais	Elementos
Não crítico	Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Si
Tóxico	Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba, Al
Muito tóxico	Ni, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cr, Cu, Cd, Au, Hg, Pb

A toxicidade dos metais é dependente de vários factores como a dose ou o tempo de exposição, da forma físico-química e da via de administração. Na maioria das vezes, a contaminação por metais pesados resulta de actividades antropogénicas, podendo ser encontrados na forma sólida, semi-sólida, líquida ou gasosa.

Os metais pesados podem apresentar riscos efectivos ou potenciais à saúde humana, dependendo das espécies químicas do metal, além de gerar impactos ambientais e socioeconómicos. Sendo assim existe uma necessidade de melhorar as formas de manuseio, acondicionamento, colecta, transporte e disposição final destes metais (Chaves, 2008).

O acúmulo de metais pesados é observado com frequência no corpo dos seres vivos devido à sua alta reactividade, bem como natureza permeável que eventualmente causa danos irreversíveis para a saúde da biota (Zhang *et al.*, 2018).

Se a concentração de metais pesados exceder o nível prescrito pela OMS, isso criará efeitos tóxicos para o solo e os sistemas aquáticos (Ali *et al.*, 2019).

Por outro lado, alguns metais como Cu, Se e Zn desempenham papéis essenciais e vantajosos na fisiologia do corpo humano, pois o cobre está ligado ao bom funcionamento de muitas enzimas (Budavari, 1996).

2.3. Características dos metais pesados de estudo e seu impacto ambiental

Os metais pesados em solos urbanos podem entrar no corpo humano através da absorção pela pele e inalação de poeira, causando danos, especialmente à saúde das crianças. Pode afectar também a qualidade do ambiente urbano e provocar danos para a saúde humana de forma indirecta, através da poluição da água, da comida e da atmosfera (Su et al., 2014), com destaque para o Cr, Cu, Zn, Ni e Hg, que serão detalhados a seguir. Geralmente os efeitos são difíceis de ser distinguidos devido á sua especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interacções entre agentes químicos.

2.3.1. Cobre (Cu)

O cobre apresenta os estados de oxidação +1, +2 e +3 em alguns compostos instáveis. Ocorre principalmente na forma de sulfato, carbonato, sulfeto de ferro e cobre ou calcopirite (CuFeS₂), cuprite (óxido de cobre), malaquite e azurite (carbonatos de cobre). Encontra-se numa concentração aproximada de 70 μ g.g⁻¹ na crosta terrestre (Budavari, 1996).

O elemento aparece, normalmente, em água potável devido aos canos de cobre. Algumas das aplicações industriais que contêm cobre são na fabricação de cabos, fios condutores, interruptores e caldeiras. Na agricultura, é utilizado como um insecticida, algicida na purificação de água e como um antibacteriano. Actualmente é usado principalmente como condutor da electricidade e na fabricação de diferentes ligas (bronze e latão) (Budavari, 1996). O cobre é uma substância essencial para a vida humana, mas em doses elevadas pode causar anemia, lesões no fígado e nos rins, irritação do estômago e intestino.

2.3.2. Zinco (Zn)

A principal fonte de zinco são os minerais de ZnS onde o esfalerite e wurtzite fazem parte, e, em menor quantidade, minerais como: smithsonite (ZnCO₃), willemite (Zn₂SiO₄),

zincite (ZnO), cincosite (ZnSO₄), franklinite (ZnFe₂O₄) e a hopeite (Zn₃(PO₄)_{2·4}H₂O) (Epa, 2004; Who, 2004).

O zinco é divalente em todos os seus compostos. O ião Zn^{2+} é incolor e existe na forma hidratada em soluções aquosas, neutras e ácidas; no entanto, em solução alcalina precipita o hidróxido, mas em excesso de base o referido hidróxido é novamente dissolvido para formar o ião zincato, $Zn(OH)_4^{2-}$. Devido à sua natureza anfotérica, o zinco forma grande variedade de sais; cloratos, cloretos, sulfatos e nitratos são solúveis em água, enquanto os óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfuretos são relativamente insolúveis em água (Epa, 2004; Who, 2004).

O zinco pode ser considerado como um metal altamente móvel e biodisponível. Os factores que afectam a mobilidade e biodisponibilidade do zinco incluem pH, matéria orgânica e o potencial redox (Epa, 2004; Who, 2004).

Na sua forma metálica ou sal é utilizado principalmente nos seguintes processos industriais: revestimento para protecção contra a corrosão de vários metais (por exemplo, tubos comumente usados em sistemas de abastecimento de água), para o fabrico de ligas como latão e bronze, na produção de papel, vidro, porcelana, cerâmica e esmaltes. Também tem aplicações na agricultura como insecticida (ferrosulfonato de zinco), como componente dos superfosfatos e como raticida (Zn₃P₂). É emitido a partir das fundições deste metal e também é gerado pela combustão de veículos (Epa, 2004; Who, 2004).

O zinco é um nutriente essencial, sendo um componente de metaloenzimas envolvidas no metabolismo de ácidos nucleicos e na síntese de proteínas, porém, quando em doses elevadas provoca irritação nos olhos, nariz, garganta e pulmões.

2.3.3. Crómio (Cr)

O crómio em meio ácido encontra-se como ião dicromato $(Cr_2O_7^{2-})$ e tem uma elevada capacidade para oxidação. Este elemento é encontrado no meio ambiente, principalmente como resultado da descarga de efluentes de diversas indústrias, tais como a produção de aço, indústrias de galvanoplastia, química, plástico, papel e produção de carros, aviões, vidros, cimento, têxteis, couro, pigmentos, tintas, cerâmicas, fungicidas, entre outros (Lenntech, 2005c).

Compostos de crómio possuem aplicabilidade na produção de ferrocromo, electroplatina, bem como na produção de pigmentação e em curtimentos. As principais utilizações industriais do crómio estão no processamento metalúrgico do ferrocromo, bem como de outros produtos metalúrgicos, destacando-se o aço inoxidável (Lenntech, 2005c).

A exposição de longo prazo pode provocar danos nos rins e no fígado, e um tempo de exposição muito prolongado pode causar problemas no sistema circulatório e nos tecidos nervosos.

2.3.4. Níquel (Ni)

A maior fonte do níquel no ambiente é a combustão de combustíveis fósseis, particularmente o carvão mineral. Em pequenas quantidades, este elemento é necessário ao corpo humano para a produção de glóbulos vermelhos, mas em quantidades excessivas o níquel pode tornar-se levemente tóxico. Exposições altas em um curto espaço de tempo não causam problemas de saúde, mas a exposição prolongada pode causar baixo peso corporal, danos ao fígado, ao coração e irritação da pele (de Lima, 2013; Fernández, 2017).

2.3.5. Mercúrio (Hg)

O Hg é o único metal que se apresenta no estado líquido em condições ambientais, podendo apresentar-se em duas formas: mercúrio elementar ou inorgânico e mercúrio orgânico (Bueno *et al.*, 2011). Este metal está no 12 grupo da tabela periódica, com o número atómico 80 e peso atómico de 200,59.

Introduzido na natureza, o Hg apresenta um ciclo complexo podendo estar na forma inorgânica e orgânica. Na forma inorgânica pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação: O Hg elementar (Hg⁰) metálico líquido branco-prateado, podendo também ser encontrado na forma de gás. O Hg monovalente (Hg_2^{2+}), forma pouco estável em sistemas naturais e o Hg divalente (Hg²⁺). Na forma orgânica, o Hg divalente apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metil mercúrio (CH₃H_g) e etil mercúrio((CH₃)₂ Hg) os que são mais comuns devido à sua importância toxicológica (Rhodes, 2010). Pode também apresenta-se em algumas formas organometálicas (alquilmercuriais, alcoximercuriais e fenilmercuriais (Arrifano, 2011).

2.3.5.1.Ciclo biogeoquímico do Mercúrio (Hg)

O interesse no entendimento do ciclo do mercúrio (Figura 3) aumentou nas últimas décadas após o incidente de Minamata, devido à elevada toxicidade do CH_3H_g para seres humanos e animais, o seu acúmulo na biota e biomagnificação na cadeia alimentar aquática. Este metal tem sido detectado em regiões sem fontes antropogénicas de contaminação, originando-se do solo, sedimentos, deposição atmosférica, poluição industrial (principalmente de indústrias de cloro-álcali e lâmpadas fluorescentes), actividade vulcânica e garimpo (Azaroff *et al*, 2019).

Os sedimentos de rios, lagos e oceanos poluídos com mercúrio são perigosos porque o mercúrio confinado pode permanecer activo como substrato para metilação por cerca de 100 anos, mesmo após a eliminação da fonte de contaminação (Azaroff *et al*, 2019). A distribuição do mercúrio nos sedimentos está relacionada com o conteúdo de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo, potencial redox e enxofre. Agentes complexantes orgânicos solúveis em água, como humatos e fulvatos, podem quelar espécies solúveis e insolúveis de mercúrio; os últimos precipitam-se directamente para o sedimento.

O pH ácido favorece a absorção do mercúrio pelo húmus, enquanto em pH básico, o mercúrio tem maior afinidade pela fracção mineral, desfavorecendo a formação de metilmercúrio (Wang *et al.*, 2017).



Figura 3. Ciclo biogeoquímico do mercúrio (Farias, 2003).

O CH₃H_g uma potente neurotoxina, é produzido e subsequentemente bioacumulado ao longo da cadeia alimentar no ecossistema aquático. A metilação do mercúrio inorgânico (Hg(II)) para CH₃H_g e a dimetilação do CH₃H_g são os dois processos principais no ciclo do mercúrio orgânico, determinando a concentração de CH₃H_g no ambiente aquático. A formação de CH₃H_g é influenciada por factores como a temperatura, o potencial redox e agentes complexantes, tanto orgânicos quanto inorgânicos (Azaroff *et al.*, 2019).

A deposição atmosférica do mercúrio é um mecanismo crucial para a contaminação de regiões remotas e não industrializadas. O mercúrio é libertado na atmosfera por fontes naturais e antropogénicas na forma de mercúrio gasoso elementar (Hg^0). Este mercúrio gasoso sofre oxidação na interface sólido-líquido (como em neblina e gotículas de chuva) e por reacções mediadas por ozónio e raios ultravioletas, convertendo Hg^0 em mercúrio divalente (Hg^{2+}). Este mercúrio divalente retorna ao ambiente aquático e terrestre através da precipitação ou adsorção em partículas finas (Azaroff *et al.*, 2019).

No ambiente aquático, o Hg^{2+} é adsorvido principalmente na superfície dos sedimentos, argilas, ácidos húmicos e material particulado por processos de co-precipitação e correcção, formando diversos complexos e quelantes com material orgânico. As camadas superiores dos sedimentos contêm bactérias que podem metilar o Hg^{2+} , transformando-o em CH₃Hg.

Este, por sua vez, é rapidamente absorvido pelos organismos aquáticos, passando por processos de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, culminando em altas concentrações de CH_3H_g nos organismos do topo da cadeia alimentar (Ferreira, 2009). Em pequenas proporções, o CH_3H_g pode ser dimetilado novamente a Hg^{2+} e posteriormente reduzido a Hg^0 , retornando à atmosfera (Silva, 2009).

Os solos têm uma alta capacidade de reter e armazenar mercúrio devido ao forte acoplamento com o carbono presente. Solos argilosos, em particular, têm uma elevada capacidade de reter mercúrio, acumulando-o por muitos anos. Parte do mercúrio no ecossistema terrestre pode ser volatilizada e retornar à atmosfera, enquanto outra parte pode ser rapidamente complexada com material orgânico, especialmente ácidos húmicos. A quantidade de mercúrio acumulada no solo depende da história de deposição, idade e características do solo (Liu *et al.*, 2013; Santos, 2013).

2.3.5.2.Mercúrio Elementar (Hg⁰)

O mercúrio elementar, ou mercúrio metálico, é a forma líquida do mercúrio à temperatura ambiente. Este tipo de mercúrio é utilizado em termómetros, barómetros e alguns tipos de lâmpadas fluorescentes. No ambiente, o mercúrio elementar pode evaporar, tornando-se um vapor que pode ser inalado, representando um risco significativo para a saúde humana, principalmente para os pulmões e o sistema nervoso central (Driscoll *et al.*, 2013).

2.3.5.3.Mercúrio Inorgânico (Hg²⁺)

O mercúrio inorgânico refere-se aos sais de mercúrio, onde o mercúrio é encontrado na forma de iões, como HgCl₂ e sulfeto de mercúrio. Estes compostos são frequentemente utilizados em diversas indústrias, incluindo a de fabricação de baterias, produtos farmacêuticos e corantes. No ambiente, o mercúrio inorgânico pode ser transformado em CH₃H_g por meio da acção de microrganismos em ambientes aquáticos (Park & Zheng, 2012).

2.3.5.4. Mercúrio Orgânico (R-Hg)

A forma mais comum de mercúrio orgânico é o CH_3H_g que é altamente tóxico e pode bioacumular-se em organismos aquáticos, passando pela cadeia alimentar e acumulandose em peixes e mariscos. O CH_3H_g é produzido por processos biológicos, principalmente por bactérias que metilam o mercúrio inorgânico em ambientes aquáticos. Esta forma de mercúrio é particularmente preocupante devido à sua capacidade de atravessar a barreira hematoencefálica e a barreira placentária, causando sérios danos neurológicos em humanos, especialmente em fetos e crianças pequenas (Liang *et al.*, 2021; Obrist *et al.*, 2018).

2.3.5.5.Uso de Hg na mineração de ouro

A extracção artesanal do ouro é uma das principais fontes da entrada de Hg no meio ambiente. A nível global, cerca de 16 milhões de pessoas em mais de 55 países estão directa ou indirectamente ligada à extracção artesanal de Au (Andrews *et al.*, 2004).

Na extracção de Au, o Hg isola o Au particulado de pastas de cascalho extraídas quando o mercúrio é adicionado à pasta, formando amálgama ou liga com o ouro (que tem densidade mais alta do que a pasta de cascalho circundante permitindo fácil separação) (Andrews *et al.*, 2004).

Amalgamação é o processo em que o minério é misturado com o mercúrio, e geralmente ocorre durante a lavagem para livrar o ouro primário das impurezas (de Lima,2013).

O processo da amalgamação na extracção de ouro com a respectiva ganga é mostrado na reacção 3 (Lenzi *et al.*, 2009).

$$xAu_{(s)}^{0} + ganga + xHg_{(l)} \xrightarrow{agitação} (AuHg)_{x(amálgama)} + ganga$$
 (2)

Mistura sólida

A amálgama que contém ouro dissolvido separa-se da ganga por lavagem e decantação e finalmente destila-se Hg por aquecimento sobrando o ouro como ilustra a equação 3 (Lenzi et al., 2009).

$$\begin{array}{c} \text{destilação} \\ (AuHg)_{x(amálgama)} \rightarrow & xAu_{metal}^{0} + xHg_{(vapor)} \\ \Delta \end{array} \tag{3}$$

Esta actividade é um ramo que gera a libertação de vários metais para o meio aquático. Nos processos de lavra em que a polpa (água + terra) é trabalhada, metais pesados presentes no solo (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) são desprendidos, concentrados e libertados junto aos rejeitos nos rios (Artaxo et al., 2000; Bidone *et al.*, 1997; Fortier *et al.*, 2000; Hale, 1977; Tinôco *et al.*, 2010 citado por de Lima, 2013).

Isso acontece devido à garimpagem de ouro ser realizada de maneira inadequada, gerando problemas geoquímicos dos referidos elementos ocasionando assim a concentração destes elementos nos sedimentos despejados e consequentemente pela dinâmica dos contaminantes na água (de Lima, 2013).

As preocupações ambientais giram em torno tanto das quantidades de Hg utilizadas assim como a sua libertação acidental no meio ambiente, pois durante o processo de amalgamação, Hg^0 é facilmente introduzido nos solos locais, rios e atmosfera. Durante as

etapas finais do processamento do ouro, a queima da amálgama (Au-Hg) em panelas abertas permite a evaporação de Hg^0 para a atmosfera local (Andrews *et al.*, 2004).

Com base no estudo feito por Lima (1993) citado por de Lima (2013), quando se extrai o ouro verifica-se que para cada 1 kg de ouro produzido são utilizados 1,5 kg de Hg, do qual 70 % são recuperados e 30% são perdidos para o ambiente. Destes 30 % perdidos, 20% são libertados para a atmosfera, durante a queima da amálgama, e pela chuva a quantidade perdida pode retornar para os rios; os outros 10% são despejados directamente nos corpos de água conforme a Figura 4 que representa o balanço das perdas de Hg ocorridas durante o processo de recuperação de ouro por amalgamação com Hg.



Figura 4. Balanço de massa e perdas de Hg na extracção de ouro (Lima, 1993) citado por de Lima (2013).

Os vapores libertados para atmosfera durante a queima da amálgama são oxidados para formarem o Hg ionizado (Hg²⁺), que por sua vez passa por condensação nas nuvens e por meio da chuva volta para o solo ou para água, onde é transformado em mercúrio orgânico (CH₂Hg⁺) (Medeiros *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 1996; Trindade; Barbosa Filho, 2002 citado por de Lima, 2013).

Ao cair no sistema aquático, o mercúrio libertado pela mineração do ouro ou pela chuva, passa pela mesma transformação ($Hg^o \rightarrow CH_2Hg^+$). O transporte do mercúrio na sua forma Nelson Pedro Página 17 | 73

metálica no sistema fluvial depende das características hidrográficas do rio, como correnteza, relevo, mudanças no nível de água e outros (Mathis *et al.*, 1997; Rothenberg *et al.*, 2008 citado por de Lima, 2013).

2.3.5.6.Efeitos da poluição por Hg para a saúde humana

Os efeitos tóxicos causados pelo mercúrio metálico são produzidos depois da sua oxidação no organismo e por causa da sua grande afinidade pelos grupos sulfidrilas das proteínas e, em menor grau, por grupos fosforilas, carboxílicos, amidas e aminas. Nas células, o mercúrio é um potente desnaturador de proteínas e inibidor de aminoácidos, interferindo nas funções metabólicas celulares. Ele causa também sérios danos à membrana celular ao interferir suas funções e no transporte através da membrana, especialmente nos neurotransmissores cerebrais (Barbosa *et al.*,1997).

Por outro lado, estudos citogenéticos já realizados em pessoas contaminadas por Hg, em níveis considerados toleráveis pela OMS, revelaram aumento significativo de quebras cromatídicas, com a possível interferência nos mecanismos de correcções do DNA. Este efeito pode resultar em quebras cromossómicas e em morte celular, o que justificaria o quadro progressivo de deterioração mental nos indivíduos mais altamente contaminados. Existem duas maneiras do mercúrio chegar até ao homem: ocupacional e ambiental. A primeira é mais conhecida e está ligada ao ambiente de trabalho, como mineração e indústrias, geralmente associada aos garimpos de ouro ou às fábricas de cloro-soda e de lâmpadas fluorescentes. Trata-se de uma contaminação pelas vias respiratórias, que atinge o pulmão e o trato-respiratório, podendo ser identificada e quantificada pela análise ou doseamento do mercúrio na urina (Barbosa *et al.*,1997).

A contaminação ambiental, por sua vez, é provocada pela dieta alimentar, comumente pela ingestão de peixes de água doce ou salgada, e afecta diretamente a corrente sanguínea, provocando problemas no sistema nervoso central. A sua comprovação é feita facilmente pela determinação do mercúrio no cabelo ou no sangue (Barbosa *et al.*,1997).

A substância simples e os sais de mercúrio são os principais responsáveis pela contaminação ocupacional, enquanto os compostos orgânicos de mercúrio, predominantemente o metilmercúrio, são responsáveis pela contaminação ambiental. Uma característica comum às duas formas de mercúrio é que ambas podem atravessar a barreira placentária afectando seriamente o feto (OMS,1990).

Nelson Pedro

Página 18 | 73

Na Tabela 3 apresenta-se de forma sucinta os efeitos da toxicidade do mercúrio elementar, inorgânico e orgânico nos seres humanos.

			Mercúrio
Sistema	Mercúrio elementar	Mercúrio	orgânico
afectados		inorgânico	(metilmercúrio)
Sistema	Tremores - afectam as mãos e		Perda de memória.
Nervoso	depois alastra-se para outras		
	partes do corpo, labilidade		
	emocional, insónias, fraqueza,		
	atrofia muscular.		
Sistema Renal	Insuficiência renal, nefrose e	Insuficiência	Diminuição da
	necrose.	renal aguda,	função renal.
		diminuição da	
		quantidade de	
		urina e emissão	
		de sangue pela	
		uretra.	
Sistema	Edema pulmonar, tosse,		
Respiratório	pneumonia intersticial e falta		
	de respiração.		
Sistema	Taquicardia, pressão arterial		Aumento da
Cardiovascular	elevada, cardiopatia		pressão arterial.
	isquémica e doença		
	cerebrovascular		
Sistema	Inflamação da mucose oral,	Irritação da	
Gastrointestinal	sangramento e úlcera nas	mucose	
	gengivas, náuseas, vómitos	gastrointestinal,	
	diarreia e cólicas abdominais.	vómitos,	
		náuseas, dor	

Tabela 3. Principais efeitos de Hg nos seres humanos (Barbosa et al., 1997.).

[
		abdominal e	
		diarreia severa	
Sistema	Acrodémia (doença rosa) que		Erupções cutâneas.
cutâneo	é caracterizada por palmas das		
	mãos e solas dos pés rosadas,		
	suor excessivo, dores nas		
	articulações e fraqueza.		
Sistema	Falhas reprodutivas, e		Ciclos menstruais
Reprodutivo	anormalidades menstruais.		irregulares e menos
			ovulações

2.4. IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO PELA MINERAÇÃO ARTESANAL DE OURO

A mineração artesanal de ouro, especialmente quando realizada de maneira ilegal, frequentemente utiliza métodos rudimentares, como a mineração manual com pás, picaretas e outras ferramentas simples como mostra a Figura 21 abaixo. Este tipo de mineração envolve a escavação de buracos no solo ou em leitos de rios para encontrar depósitos de ouro.

Poços abandonados e cheios de água tornam-se locais propícios para a propagação de mosquitos transmissores de doenças como a malária. Além disso, a exposição a produtos químicos tóxicos, como o mercúrio, pode representar riscos graves para a saúde humana e ambiental. As péssimas condições de saneamento e higiene nos acampamentos dos mineiros também são preocupantes (Tarras-Wahlberg *et al.*, 2021).



Figura 5. Bacias de lavagem de rochas (Ogola et al., 2020).

Muitas minas contribuem para condições de trabalho perigosas e impactos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente dos mineiros. Essas condições afetam todos os membros da comunidade mineira, incluindo aqueles que não estão diretamente envolvidos na extração e processamento de minério (Ogola *et al.*, 2020).

A actividade de mineração pode causar a remoção de camadas superficiais do solo, expondo solos menos férteis e aumentando o risco de erosão. Isso pode levar à perda de fertilidade do solo e dificultar a regeneração da vegetação nativa. Os impactos ambientais incluem a formação de poços e crateras abandonadas, que representam riscos de segurança para as comunidades locais e animais (Hilson & Maconachie, 2020).

O mercúrio é usado para amalgamar o ouro durante a mineração, mas esse processo liberta mercúrio na atmosfera e no meio ambiente, contaminando o solo e a água. Estudos recentes destacam os efeitos devastadores dessa prática na saúde e no meio ambiente (Driscoll *et al.*, 2019; Esdaile & Chalker, 2018).

3. MÉTODOS DE ANÁLISE

Existem muitas técnicas instrumentais analíticas são utilizadas e/ou desenvolvidas ao longo do século XX. Os diferentes métodos analíticos para a determinação dos metais pesados são seleccionados tendo em conta os seguintes factores: a natureza da amostra, o nível de concentração esperado na amostra. A tabela 4 mostra algumas técnicas analíticas utilizadas para a determinação de metais pesados em compostos orgânicos e inorgânicos e os respectivos limites de detecção (Ene *et al.*, 2010; Suciu *et al.*, 2008).

Tabela 4.Métodos para determinação de metais pesados (Ene *et al.*, 2010; Suciu *et al.*,2008)

Métodos		Limite de
		detecção
Espectrometria de		1 ng/g
Absorção Atómica	Forno de grafite (GFAAS)	
	Vapor frio (CVAAS)	0.01-1 ng/g
Espectrofotometria de fluorescência atómica-Vapor frio (CVAFS)		0.001-0.01
		ng/g
Análise por Activação	Instrumental (INAA)	1-10 ng/g
por Neutrões	Radioquímica (RNAA)	0.01-0.05 ng/g
		0.01-0.05 ng/g
	Detector de captura electrónica	
Cromatografia Gasosa	Detector de emissão atómica	~0.05 ng/g
	Espectrometria de Massa	0.010-0.05
		ng/g
Cromatografia	Detector de Ultravioleta	1 ng/mL
Líquida de	Electroquímico	0.1-1 ng/mL
Alta Eficiência		
Plasma Indutivamente	Espectrometria de Massa (ICP-MS)	0.01 ng/mL
Acoplado	Espectrometria de Emissão Atómica (ICP-	2 ng/mL
	AES)	

Página 22 | 73

Espectrometria Foto-Acústica	0.05 ng
Fluorescência de Raios X (XRF)	5 ng/g - 1µg/g
Métodos Electroquímicos	0.1-1µg/g
Analisador de Filme de ouro	0.05 µg/g

No presente trabalho recorreu-se ás seguintes técnicas e métodos:

- XRF para a quantificação dos níveis de Cr, Cu, Ni e Zn;
- As concentrações do mercúrio total foram obtidas em um espectrómetro de absorção atómica com efeito Zeeman usando um Lumex RA-915 (analisador de Hg) acoplado a um PYRRO 915 (análise de Hg em amostras sólidas) e o analisador RA-915M é usado na medição da concentração de vapor de Hg no ar ambiente e no ar de residências, áreas de produção, em gás natural e em emissões de chaminés de fábricas;

3.1.Fluorescência de Raios-X (XRF)

O XRF é um método analítico que determina a composição química de todos os tipos de materiais, mas principalmente na forma sólida.

3.1.1. Princípio do método

A análise por fluorescência de raios-x quantifica os elementos presentes na amostra de solos e sedimentos, e baseia-se na medição da intensidade dos raios-X emitidos pelos elementos da amostra, quando estes são excitados por partículas como electrões, protões ou iões que são produzidos em ondas electromagnéticas (Santos, 2013). Conforme ilustra a Figura 5 a radiação electromagnética que incide interage com a amostra, e ocorre a absorção, emissão e espalhamento de radiação electromagnética (Santos, 2013).

Quando os electrões da camada mais interna do átomo interagem com os fotões com energia na região dos raios-X, pode ocorrer a fotoejecção desses electrões para promover a estabilidade, e ocorre o preenchimento das vagas electrónicas pelos electrões das camadas mais próximas, o que resulta em um excesso de energia no processo que é manifestado na forma de emissão de raios-X característicos de cada átomo presente na amostra (Santos, 2013).
Este sistema de espectrometria pode ser dividido em duas partes principais: Fluorescência de Raios-X com Dispersão por comprimento de onda e (WDXRF) e Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersiva, no estudo usou-se a EDXRF descrita a seguir.

Segundo Santos (2013) a Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersa é uma técnica analítica instrumental baseada na medição da intensidade dos Raios-X, que são emitidos pelos elementos que formam a composição da amostra a partir da excitação por meio de um feixe de Raios-X.

A figura 5 ilustra o diagrama de um EDXRF.



Figura 6. Diagrama de um EDXRF (Santos, 2013).

A intensidade da energia característica que é emitida pelos componentes das amostras está relacionada com as concentrações de cada elemento que esteja presente em cada amostra (Santos,2013).

3.1.2. Vantagens e desvantagens

A análise de XRF é amplamente utilizada na ciência e na engenharia para a determinação da composição elementar de vários produtos naturais e industriais. É uma técnica rápida que apresenta boa sensibilidade e de uma grande importância na medicina, geoquímica, meio ambiente e outras áreas. Entre as desvantagens do método destaca-se a complexidade da preparação da amostra, custo de aquisição do equipamento (Markowicz *et al.*, 2005).

3.2. Analisador de mercúrio (RA-915M)

O analisador RA-915M é usado na medição da concentração de vapor de Hg no ar ambiente e no ar de residências, áreas de produção, em gás natural e em emissões de chaminés de fábricas. Pode ser também utilizado para analisar o mercúrio em água potável, natural e amostras de águas residuais, solos, alimentos e rações, amostras biológicas, óleo e seus produtos de processamento, de acordo as técnicas estabelecidas (RA-915M mercury analyzer, 2016).

3.2.1. Princípio de operação

A operação do analisador RA-915M é baseada na espectrometria de absorção atómica diferencial Zeeman usando modulação de alta frequência da polarização da luz (ZAAS-HFM).



A figura 6 mostra o princípio de funcionamento do analisador RA-915M.

Figura 7. Princípio de operação do analisador de mercúrio RA-915M (RA-915M mercury analyzer, 2016).

A disposição da fonte de radiação, composta por uma lâmpada de mercúrio, ocorre dentro do campo magnético permanente H. Neste contexto, a linha de ressonância do mercúrio, definida por $\lambda = 254$ nm, divide-se em três componentes Zeeman polarizados (π , σ^+ e σ^-). Ao propagar-se na direcção do campo magnético, somente os componentes σ -, entre os

quais um alinha-se com o perfil da linha de absorção e outro permanece externo a este, alcançam o fotodetector (RA-915M mercury analyzer, 2016).

Quando não há presença de vapor de mercúrio na célula analítica, as intensidades de radiação dos dois componentes $\sigma^+ e \sigma$ - são iguais. Porém, com a introdução de átomos de mercúrio na célula, a discrepância entre as intensidades dos componentes $\sigma^+ e \sigma$ - aumenta progressivamente conforme a concentração de vapor de mercúrio se eleva (RA-915M mercury analyzer, 2016).

Os componentes σ^- são separados pelo modulador de polarização. O deslocamento espectral dos componentes σ^- é significativamente menor do que as larguras das bandas de absorção molecular e espectros de espalhamento, portanto, a absorção do fundo por componentes interferentes não afecta as leituras do analisador. Uma célula de múltiplos caminhos com um comprimento efectivo de cerca de 10 cm é usada para aumentar a sensibilidade da análise (RA-915M mercury analyzer, 2016).

3.2.2. Análise de Hg de amostras sólidas

O acessório pyro - 915⁺ foi projectado para converter todas as espécies de mercúrio na amostra analisada em mercúrio elementar usando decomposição térmica com transporte subsequente do vapor de mercúrio libertado para a célula analítica do acessório.

O analisador de mercúrio RA-915M usado para análise de ar é equipado com o acessório PYRO-915⁺ e um computador para a determinação directa do conteúdo total de mercúrio em amostras sólidas para monitoramento ambiental como ilustra a Figura 7, controle de processo tecnológico, industrial inspecção sanitária e pesquisa científica. (RA-915M mercury analyzer, 2016).



Legenda

- Fonte de alimentação e unidade de bombeamento;
- 2. Unidade de câmara térmica;
- 3. Unidade óptica externa;
- 4. Analisador de mercúrio RA- 915M;
- 5. Computador.

Figura 8. Acessório Pyro -915⁺ acoplado ao analisador de mercúrio RA 915M (RA-915M mercury analyzer, 2016).

O princípio de operação do acessório PYRO-915⁺ baseia-se na conversão do mercúrio ligado em estado elementar usando pirólise seguida pelo transporte subsequente do mercúrio elementar do atomizador para a célula analítica pelo gás transportador (ar). A figura 8 mostra o esquema de design (Pyro-915⁺ attachment, 2016).





Legenda

- 1. Filtro de absorção de carvão;
- 2. Bomba de ar;
- 3. Medidor de caudal;
- Controlador do sistema de bombeamento;
- 5. Monitor;
- Unidade de fonte de alimentação e bombeamento;
- 7. Controlador de sistema de energia;
- 8. Tubo de quartzo com suporte;
- Primeira câmara do atomizador (evaporador);
- 10. Segunda câmara do atomizador (pósqueimador);
- 11. Célula analítica (aquecida);
- 12. Unidade óptica externa;
- 13. Unidade de câmera termal.

Ao seleccionar qualquer modo de operação usando o visor (5) da fonte de alimentação e unidade de bombeamento (6), a bomba de ar (2) liga. O ar passa através do filtro de absorção de carvão de entrada (1) com o objectivo de remover o vapor de cura e fornecer uma fonte constante de "ar zero" como gás de arraste. O caudal do ar é mantido automaticamente pelo controlador do sistema de bombeamento (4) com o medidor de caudal (3). A amostra é colocada no tubo de amostragem (8) que é inserido na primeira câmara do atomizador (9) aquecida a uma temperatura que varia de 200 - 800 ° C (de acordo com o modo de operação seleccionado (Pyro-915⁺ attachment, 2016).

Os compostos de mercúrio evaporam e decompõem-se parcialmente, formando mercúrio elementar. Todos os produtos gasosos, incluindo vapor de mercúrio, são transportados para a segunda câmara (10) do atomizador pelo gás transportador, onde os compostos de mercúrio são completamente destruídos e a matriz orgânica da amostra é queimada.

O fluxo de ar do atomizador entra na célula analítica (11) montada na unidade óptica externa (12) e depois passa através do filtro de absorção de saída (13) para a exaustão da ventilação. A detecção de átomos de mercúrio ocorre na célula analítica (11) aquecida até 610 - 730 ° C e ligada ao sistema óptico do analisador de mercúrio via unidade óptica externa (12) (Pyro-915⁺ attachment, 2016).

3.2.3. Vantagens e desvantagens

A principal vantagem do analisador de Hg, é o facto de não precisar de um pré-tratamento químico de amostras, evitando desse modo que ocorra alguma interferência durante o pré-tratamento. Os resultados das análises são obtidos em no máximo 2 minutos. As principais desvantagens são a necessidade de manter todo o material usado para preparar as amostras e o local onde se encontra o equipamento sem nenhum vestígio de mercúrio.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são listados os materiais, equipamentos e reagentes utilizados para a realização da amostragem e são descritos os procedimentos para a preparação das amostras. A determinação do Hg foi feita no Laboratório de Faculdade de Medicina na Universidade Eduardo Mondlane. Os procedimentos de amostragem, preservação, transporte, preparação e análises químicas dos solos para a determinação de Hg seguiram os métodos descritos por (Kasper *et al.*, 2015).

4.1.Materiais

- Sacolas plásticas de polietileno e tigelas;
- Espátula de metal;
- Muflas e cadinhos de porcelana;
- Papel caqui;
- Máscaras;

- Balões volumétricos;
- Copos de Becker resistentes ao calor de 50, 100, 250 e 500 mL;
- Erlenmeyer 250 mL;
- Crivo de 180 μm;
- Luvas de raspa;

4.2.Reagentes

- Fundente=Tetraborato (Li₂B₄O₂) a 20% e Metaborato de lítio(LiBO₂) a 80 %.
- Água corrente;
- Água destilada;
- Detergente líquido;
- Solução de HCl 37% (v/v)), Pronalab;
- HNO₃ a 20%, Pronalab;
- Quartzo;
- Carvão activado (< 2 ppb), Carbon NWC;

4.3.Equipamentos

- Pulverizador PM 400;
- Fluorescência de Raios-X (XRF), SHIMADZU, modelo EDX-700;
- Máquina de fusão (ZETIUM- PANAlytical);
- Prensa hidráulica;
- Analisador de mercúrio (Zeeman RA-915M, LUMEX, Pyro 925 e RA 915M);
- Balança analítica (marca Kern ALS, com resolução de 0.1mg);

4.4.Material de referência

Foi usado o seguinte material de referência: Sedimento de rio SARM 46 do MINTEK, África do Sul para avaliar a exactidão do método.

Tabela 5. Teor dos elementos em estudo no material de referência

Material de Referência	Cr (µg/g)	Ni (µg/g)	Cu(%)	Zn (%)
SARM 46	559	125*	0,0566	0,59

*Valores não certificados/propostos

4.5.Amostragem

A amostragem foi feita em diversas áreas dentro dos distritos de Moatize e Chiúta como ilustra a Figura 9, em Setembro de 2022 e as amostras de sedimentos foram colocadas em recipientes plásticos de polietileno com auxílio de uma pá. Como mostra a Figura foram colectadas amostras de solo em diferentes pontos das localidades de Nhantamula, Kanchoere (distrito de Moatize), Kazula-Machinga e Kazula-Cató (distrito de Chiúta). Nelson Pedro Página 29 | 73

No momento de colecta das amostras, foram analisados "in situ" os níveis de Hg no ar nas proximidades dos pontos (bacias e rio) de extracção de ouro e na proximidade das bacias de extracção usando o analisador de Hg (RA-915M)

Estas foram conservadas em um colman eléctrico que mantinha a temperatura abaixo dos 5 °C, de seguida as amostras foram transportadas para o departamento de Bioquímica da Faculdade de Medicina para análise dos níveis de Hg.



Figura 10. Pontos de amostragem

4.6.Tratamento das amostras

Na Faculdade de Medicina, as amostras de solos foram colocadas em recipientes de plásticos mais abertos (tigelas) e postas a secar a temperatura ambiente. Depois de 1 semana, as amostras de sedimentos encontravam – se completamente secas e foram colocadas em sacos plásticos devidamente etiquetados.

Depois de secas, as amostras de sedimentos foram transportadas para INAMI (sedimentos das áreas de estudo) para análises no XRF para a quantificação dos elementos presentes na amostra, foram passadas por um crivo de 2 mm e outro de 180 µm, com o objectivo de separar partículas de diferentes tamanhos. A outra parte da amostra com uma

granulometria de 180 µm pre-tratadas foi armazenada em sacolas plásticas para análises de Hg.

4.6.1. Procedimentos de análise por XRF

A etapa de pré-tratamento das amostras consiste na preparação dos discos fundidos para as análises posteriores. Este processo foi realizado da seguinte forma:

• Homogeneizou-se, por esquartejamento, as amostras sobre um papel caqui com o auxílio de uma espátula e de uma pá plástica.





Figura 12. Homogeneização das amostras.

Figura 11. Pesagem das amostras

- Apos a homogeneização, pesou-se cerca de 50 g das amostras com o auxílio da balança analítica.
- As amostras pesadas foram pulverizadas durante 10 minutos, intercalando com pulverizações de quartzo para a limpeza do equipamento.



Figura 13. Pulverizador laboratorial

- Após serem pulverizadas, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos.
- Fiz a limpeza dos materiais com álcool e algodão.

Nelson Pedro

 Preparei os discos fundidos a partir de 1 g de amostra e 10 g de fundente de acordo com o procedimento vigente no INAMI. E a mistura foi introduzida na máquina de fusão a uma temperatura de 1075°C e deste modo obtiveram-se as pastilhas fundidas.





4.6.2. Leitura das amostras no aparelho de fluorescência de raios-X

Fiz a análise química instrumental, pelo aparelho de fluorescência de raios-X:

- Após a preparaçãodas pastilhas fundidas, levou-se as mesmas para o equipamento de fluorescência de raios-X;
- O equipamento de fluorescência de raios-X está acoplado a um computador que lhe permite executar o processo, a partir dos softwares que nele estão instalados para poder manusear o equipamento.
- Antes da introdução das pastilhas, deve fazer-se a codificação das amostras, com a sua respectiva rotulagem.
- Foram introduzidos os discos nos moldes do equipamento de fluorescência de raios-X, aguardou-se por 1 h e 40 min enquanto se efectuava a análise.



Figura 15-Aparelho de fluorescência de raios-X (XRF) (Fonte: INAMI-Moçambique).

4.6.3. Análise de sedimento no Analisador de Mercúrio PYRO-915+

As amostras de sedimentos não precisaram de nenhum tratamento químico para serem analisadas. Estas eram directamente analisadas no acessório PYRO-915⁺ que transforma em vapor todo o Hg existente na amostra por decomposição térmica e a concentração deste vapor produzido é depois medida pelo analisador de mercúrio Zeeman RA-915M. Para a análise de Hg nos sedimentos, foram realizadas pesagens e de seguida feitas 3 leituras por amostra no analisador de mercúrio.

5. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Este capítulo é dedicado à apresentação de resultados obtidos dos métodos de espectrofotometria de absorção atómica para análise de Hg e XRF para a análise de outros metais pesados. Foram feitas análises de Hg no ar e Hg, Cr, Ni, Cu, e Zn em amostras de sedimentos de rio e bacia colectadas em vários pontos ao longo do rio e bacias nos distritos de Chiúta e de Moatize, província de Tete. Os resultados médios das réplicas foram apresentados com 95 % de nível de confiança.

A Tabela 6 mostra os resultados das concentrações de Cr, Ni, Cu, e Zn obtidos por fluorescência de raios X no material de referência, enquanto as Tabelas 7 e 8 apresentam as medições de mercúrio no ar e as Tabelas 9 a 12 apresentam os resultados do mercúrio nos sedimentos.

Material de Referência	Zn (%)	Cr (µg/g)	Ni (µg/g)	Cu(%)
SARM46	0.66	738.94	235.75	0.08
VR	0.59	559.00	125*.00	0.05
Er(%)	12.03	32.19	88.60	43.10

Tabela 6. Resultados do material de referência.

***VR**-Valores não certificados/propostos

*Er-Erro Relativo

Após a análise, constatou-se que o erro relativo é muito alto, indicando uma baixa exactidão dos resultados. Devido à falta de confiabilidade dos resultados, não podemos considerá-los como representativos da realidade.

As tabelas 7 e 8 contêm os resultados da concentração do Hg(ng/m³) no ar.

Ponto de amostragem	Concentração do Hg(ng/m ³)
Ponto_1	290
Ponto_2	704
Ponto_3	1802
Ponto_4	1107
Ponto_5	1470
Ponto_6	53300

Tabela 8. Concentrações de Hg no ar do povoado de Cató

Pontos de Medição	Concentração do Hg(ng/m ³)
Ponto_1	6300
Ponto_2	1773
Ponto_3	6800
Ponto_4	1973

Ponto_5	2073
Ponto_6	1773
Ponto_7	1526
Ponto_8	4000
Ponto_9	935

As tabelas 9 a 13 apresentam concentrações de Hg nos sedimentos da bacia e no rio dos distritos de Chiúta e Moatize e a tabela 14 apresenta concentrações de Hg nos sedimentos relatados em alguns estudos.

Tabela 9. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos de bacias do distrito de

 Chiúta.

Sedimentos da bacia do distrito de Chiúta	Média ± IC (µg/kg)
1. TKC22S_B08	2185.33 ± 807.07
2. TKC22S_B09	354.15 ± 33.67
3. TKM22S_B01	294.30 ± 80.81
4. TKM22S_B03	4434.00 ± 1045.39
5. TKM22S_B02	125.70 <u>+</u> 10.16
6. TKM22S_B05	425.57 <u>+</u> 14.34
7. TCK22S_B08	455.10 <u>+</u> 87.09
8. TKM22S_B06	$\overline{662.90} \pm 161.41$
9. TKC22S_B01	96.30 ± 53.66
10. TKC22S_B10	3241.67 ± 165.76

Tabela 10. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos de rio do distrito de Chiúta.

Sedimento do rio do distrito de Chiúta	Média \pm IC (µg/kg)
1. TKC22S_R04	991.00 ± 68.91
2. TKC22S_R05	434.03 ± 37.72
3TKC22_RO7	106.43 ± 20.88
4. TKC22S_R03	990.43 \pm 70.88

5 EV(2000 D0(
5TKC22S_R06	459.77 <u>+</u> 58.19

Tabela 11. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos da bacia do distrito de Moatize.

Sedimento da bacia (Moatize)	Média \pm IC (µg/kg)
1. TMM22S_B02	278.33 ± 83.62
2. TMN22S_B01	1026.03 ± 158.85
3. TMK22S_B01	3306.33 ± 437.10

 Tabela 12. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos do rio do distrito de Moatize.

Sedimentos do rio	Média ± IC (μ g/kg)
1. TMK22S_R01	310.10 ± 74.30
2. TMK22S_R02	2373.00 ± 897.39
3. TMN22S_R01	2170.00 ± 508.25
4. TMN22S_R02	1581.07 ± 64.45

 Tabela 13. Concentrações de Hg nos sedimentos relatados em alguns estudos (Kumar et al., 2017)

Rios de alguns países	Concentração
	de Hg (µg/Kg)
(Aali et al.,2016) e Karadede – Akim & Ünlü (2007), Bangladesh	500
citada por Vareda et al., 2019.	
(Abraham et al., 2018) Austrália citado por Vareda et al., 2019.	70
Dankor <i>et al.</i> , (2006) bacia do rio Pra, Gana citado por Omara <i>et</i>	265
<i>al.</i> , 2019.	
(Oladipo et al., 2013) rio Manyera, Nigéria	18
(Omara et al., 2019) distrito de ouro de Busia, sudeste da	30
República de Uganda	
Malehase (2016) Randfontein, África do Sul	649–1998

6. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo, são discutidos e interpretados os resultados experimentais obtidos das análises realizadas às amostras de sedimentos e ar, com o objectivo de avaliar o nível de contaminação por metais pesados na área de estudo. Os valores de mercúrio encontrados nos sedimentos são comparados com as normas estabelecidas pela União Europeia e pelos Estados Unidos da América, que determinam as concentrações máximas permitidas de mercúrio em sedimentos. As quantidades máximas estabelecidas pela UE e pelos EUA são de 1500 µg/kg e 1600 µg/kg, respectivamente. É importante ressaltar que em Moçambique não existe legislação específica que estabeleça esses limites.

Além disso, a concentração de mercúrio no ar é comparada com os valores máximos admissíveis pela Organização Mundial da Saúde, que é de 1000 ng/m³.

6.1.Hg no sedimento

6.1.1. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos da bacia do distrito de Chiúta vs limite máximo

De acordo com a Figura 15, as concentrações de mercúrio (Hg) nas amostras de sedimentos nas bacias de Chiúta variam de 96.30 a 4434.00 μ g/kg. Ao analisar os pontos de coleta, constatou-se que 70% (7 pontos) apresentam níveis de Hg significativamente abaixo dos limites máximos estabelecidos pela União Europeia e pelos Estados Unidos, que são de 1600 μ g/kg e 1500 μ g/kg, respectivamente. Isso indica que nesses pontos os sedimentos não estão poluídos por Hg. No entanto, os 30% restantes (3 pontos) excedem esses limites, indicando poluição por Hg nesses locais.



Figura 16. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos da bacia do distrito de Chiúta vs limite máximo.

Ao comparar os dados obtidos nos sedimentos das bacias do distrito de Chiúta com outros estudos em regiões semelhantes, observa-se que as concentrações de Hg variam amplamente.

Por exemplo, estudos realizados no rio Tapajós, na Amazónia brasileira, mostraram concentrações de Hg em sedimentos variando de 8 a 3136 µg/kg, com níveis mais elevados associados à mineração de ouro artesanal (Lacerda & Salomons, 2008).

Roulet *et al.*, 1998) avaliaram a concentração do mercúrio na bacia do rio Madeira na Amazónia, indicou concentrações variando de 12 a 3479 µg/kg.

Esses valores são comparáveis aos encontrados nos sedimentos de bacias de Chiúta, destacando a semelhança dos impactos da mineração de ouro em diferentes regiões. No

entanto, é importante notar que os níveis elevados de Hg em sedimentos representam um risco ambiental e para a saúde humana, devido à bioacumulação em cadeias alimentares aquáticas e terrestres (Meire *et al.*, 2017).

6.1.2. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos do rio no distrito de Chiúta vs limite máximo

As concentrações de mercúrio nas amostras de sedimentos do rio no distrito de Chiúta variam de 106.43 a 991µg/kg, conforme ilustrado na Figura 16. Estes valores estão abaixo dos limites máximos estabelecidos tanto pelos Estados Unidos (1500 µg/kg) quanto pela União Europeia (1600 µg/kg), indicando que a área estudada não está contaminada por Hg. Esta constatação é significativa, pois mostra que, apesar da presença de actividade mineradora na região, os níveis de contaminação por Hg ainda não atingiram níveis críticos.



Figura 17. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos do rio do distrito de Chiúta vs limite máximo.

Comparando com estudos recentes em outras regiões, observa-se uma variabilidade nas concentrações de Hg em diferentes contextos de mineração. Um estudo realizado por Ali *et al.*, (2016) em Bangladesh mostrou que as concentrações de Hg nos sedimentos dos rios atingiram 500 µg/kg. Esta alta concentração é atribuída à falta de controlo no uso de **Nelson Pedro Página 39 | 73**

mercúrio, semelhante ao que foi observado na Turquia por Karadede-Akim e Ünlü (2007).

Em contraste, na Austrália, de acordo com Abraham et al., (2018, citado por Vareda *et al.*, 2019), uma concentração de apenas 70 μ g/kg foi relatada devido às rigorosas regulamentações ambientais que promovem a recuperação do mercúrio, evitando assim a contaminação dos rios (Vareda *et al.*, 2019).

Em Gana, Dankor *et al.*, (2006) encontraram concentrações de 265 μ g/kg na bacia do rio Pra, uma área com intensa actividade de mineração artesanal de ouro, semelhante às práticas observadas em Moçambique. Este valor é menor que o encontrado no sedimento do rio do distrito de Chiúta de acordo com o Ponto 1 da Figura 16 (106.43 μ g/kg), mas ainda representa uma preocupação ambiental significativa.

Por outro lado, em Uganda, Omara *et al.*, (2019) reportaram concentrações de 30 µg/kg no distrito de Busia, reflectindo um impacto ambiental menos severo comparado a outras regiões mineiras. Na Nigéria, Oladipo *et al.*, (2013) relataram concentrações de 18 µg/kg no rio Manyera, indicando baixos níveis de contaminação por Hg.

Em Randfontein, África do Sul, Malehase (2016) reportou concentrações variando de 649 a 1998 μ g/kg em sedimentos, destacando níveis preocupantes de contaminação por mercúrio devido à mineração. Este cenário é comparável aos pontos mais elevados encontrados nos sedimentos de rio do distrito de Chiúta, reforçando a necessidade de monitoramento contínuo e implementação de práticas de mineração mais sustentáveis.

6.1.3. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos de bacias do distrito de Moatize vs limite máximo

As concentrações de mercúrio nos sedimentos da bacia do distrito de Moatize são preocupantemente elevadas, variando de 278.33 a 3306.33 μ g/kg, conforme ilustrado na Figura 17. De todos os pontos analisados apenas dois pontos não excedem os limites máximos de Hg estabelecidos pela União Europeia (1600 μ g/kg) e pelos Estados Unidos (1500 μ g/kg), sendo que o terceiro ponto (3306.33 μ g/kg) apresenta uma concentração elevada indicando uma contaminação significativa dos solos por Hg na área de estudo.



Figura 18. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos da bacia do distrito de Moatize vs limite máximo.

A concentração mais alta registrada no ponto 3 (3306.33 μ g/kg) é alarmante, especialmente quando comparada aos níveis de Hg em sedimentos de outras regiões do mundo. Por exemplo, um estudo recente na China realizado por Wang *et al.*, (2020) encontrou concentrações de Hg variando de 50 a 150 μ g/kg em rios próximos a áreas de mineração, valores significativamente mais baixos do que os encontrados em Moatize. Isso destaca a gravidade da situação em Moatize e a necessidade urgente de medidas de mitigação.

Na Índia, um estudo por Chaurasia *et al.*, (2019) relatou concentrações de Hg de 100 a 500 μ g/kg em rios afectados por actividades industriais. Já na África do Sul, Mathebula *et al.*, (2021) relataram concentrações de Hg de 300 a 1200 μ g/kg em sedimentos de rios próximos ás áreas de mineração de ouro. Ambos os estudos mostram níveis de contaminação significativamente menores comparados dos sedimentos da bacia do distrito de Moatize como é verificado no ponto 2 com concentração de 1026.03 e no ponto 3 com a concentração de 3306.33 μ g/kg.

A elevada concentração de Hg em Moatize requer acções imediatas para reduzir a contaminação. Medidas de controle e recuperação do Hg devem ser implementadas para mitigar os riscos ecológicos e à saúde pública. A comparação com outras regiões destaca a importância de regulamentações ambientais rigorosas e a implementação de tecnologias de recuperação de Hg para evitar a contaminação contínua dos corpos d'água e dos solos.

6.1.4. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos do rio do distrito de Moatize vs limite máximo

As concentrações de mercúrio nos sedimentos do rio do distrito de Moatize variam de 310.10 a 2373.00 μ g/kg, conforme ilustrado na Figura 18. Observa-se que os pontos 2 a 4 apresentam níveis significativamente acima dos limites máximos estabelecidos pela União Europeia (1600 μ g/kg) e pelos Estados Unidos (1500 μ g/kg), indicando contaminação por Hg. Em contraste, o ponto 1 está abaixo dos limites estabelecidos, indicando ausência de contaminação nesses locais.



Figura 19. Concentrações de Hg em amostras de sedimentos do rio do distrito de Moatize vs limite máximo.

Nelson Pedro

As altas concentrações de Hg nos pontos 2 a 4 são particularmente preocupantes, pois a camada superior dos sedimentos pode conter microrganismos aeróbicos e anaeróbicos capazes de metilar Hg²⁺, transformando-o em CH₃Hg. Este composto é altamente tóxico e pode ser rapidamente absorvido por organismos aquáticos, sofrendo bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar. Consequentemente, organismos no topo da cadeia, incluindo seres humanos, podem apresentar maiores concentrações de Hg total e CH₃Hg, aumentando o risco de exposição e efeitos adversos à saúde, como danos neurológicos e morte (Gonçalves, 2016).

Quando comparamos os níveis de Hg encontrados nos sedimentos do rio Moatize com estudos recentes de outras regiões, a preocupação com a contaminação torna-se ainda mais evidente. Um estudo conduzido por Li *et al.*, (2020) na China encontrou concentrações de Hg variando de 30 a 400 µg/kg em rios próximos ás áreas industriais, valores bem inferiores aos observados nos pontos 2 e 3 dos sedimentos do rio do distrito de Moatize.

Da mesma forma, um estudo realizado na Índia por Patel *et al.*, (2019) reportou concentrações de Hg de 50 a 250 μ g/kg em sedimentos de rios afectados por actividades industriais e urbanas, novamente menores do que os níveis encontrados nos pontos mais contaminados nos sedimentos do rio do distrito de Moatize.

Na América do Sul, Rodrigues *et al.*, (2021) estudaram rios na Amazónia Brasileira e encontraram concentrações de Hg variando de 100 a 800 μ g/kg em áreas influenciadas pela mineração, valores que são mais baixos do que os níveis de contaminação observados nos sedimentos do rio do distrito de Moatize. Essas comparações destacam a gravidade da contaminação por Hg nos sedimentos dos rios do distrito de Moatize. Os níveis mais altos observados sugerem que práticas de mineração e falta de controle ambiental podem estar contribuindo significativamente para a poluição por Hg. A implementação de medidas de controle e recuperação de Hg é essencial para mitigar os riscos ecológicos e à saúde.

6.2.Hg no ar

A medição da concentração de mercúrio no ar foi feita por análise directa usando o equipamento analisador de mercúrio Zeeman RA-915M (LUMEX). O limite estabelecido pela OMS é de 1000 ng/m³ de mercúrio no ar, sendo este valor usado como referência para a comparação com as concentrações medidas na área de estudo.

6.2.1. Gráfico de comparação dos níveis de Hg no ar, em alguns pontos do povoado de Machinga do distrito de Chiúta, com o limite estabelecido pela OMS.

Conforme ilustrado no gráfico apresentado na Figura 19, que mostra uma comparação entre os níveis de mercúrio no ar do povoado de Machinga e o limite máximo estabelecido pela OMS de 1000 ng/m³, verifica-se que os pontos 3, 4, 5 e 6 apresentam concentrações de Hg no ar acima do padrão estabelecido pela OMS.



Figura 20. Gráfico de comparação dos níveis de Hg no ar, em alguns pontos do povoado de Machinga do distrito de Chiúta, com o limite estabelecido pela OMS.

Consoante os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 9 na Figura 19, as concentrações de Hg no ar variam de 0 a 53300 ng/m³. O ponto com a concentração mais alta (53300 ng/m³) apresenta um valor significativamente elevado, por isso não foi apresentado no gráfico da Figura 19. Comparando as concentrações de Hg no ar com o valor padronizado pela OMS, verifica-se que as concentrações nos pontos de amostragem 3, 4, 5 e 6 estão acima do valor considerado padrão (1000 ng/m³). Assim, conclui-se que o ar nos locais

Nelson Pedro

de amostragem está poluído por mercúrio, sendo que o ponto 6 apresenta uma concentração extremamente alta de 53300 ng/m³.

Foi efectuada a medição de mercúrio no local de processamento de ouro (moageira), onde se verificou uma concentração de 4000 a 53300 ng/m³. Este é um caso de poluição pontual ou localizada, onde é possível identificar a fonte da poluição. De acordo com Lima *et al.*, (2020), os poluentes pontuais podem ser mais rapidamente e facilmente controlados.

A partir do ponto de análise 1, que apresenta 290 ng/m³ de Hg no ar, a concentração aumentou até atingir o pico máximo no ponto de análise 6 com uma concentração de 53300 ng/m³ mostrando que esse local está contaminado.

Estudos recentes corroboram a preocupação com a poluição por mercúrio em áreas de mineração. Por exemplo, uma pesquisa realizada por Mendes *et al.*, (2022) em áreas de mineração na Amazónia também encontrou níveis elevados de mercúrio no ar, com concentrações variando entre 2000 a 46000 ng/m³, indicando um risco significativo para a saúde pública e o meio ambiente.

Portanto, as medições realizadas no povoado de Machinga confirmam a presença de contaminação significativa por mercúrio no ar, especialmente em áreas próximas às actividades de mineração, ressaltando a necessidade urgente de medidas de mitigação e controle para proteger a saúde pública e o meio ambiente.

6.2.2. Concentrações de Hg no ar, povoado de Cató (Chiúta), localidade de Kazula vs limite estabelecido

Conforme a Figura 20, todos os pontos apresentam concentrações de Hg no ar acima do limite estabelecido pela OMS de 1000 ng/m³, indicando que o ar nesta área de estudo está contaminado. A dispersão de mercúrio por fontes difusas, como a deposição atmosférica, também contribui para a elevação da concentração deste elemento no ar. Segundo estudos recentes, a atmosfera desempenha um papel crucial como receptor de mercúrio, tanto das emissões naturais quanto das antrópicas (Pirrone *et al.*, 2021).



dos Distritos de Chiúta e Moatize

Figura 21. Concentrações de Hg no ar, povoado de Cató do distrito de Chiúta, localidade de Kazula vs limite estabelecido

Nos pontos de análise 1, 3 e 8 da Figura 20, que estão próximos a um mercado onde são vendidos produtos alimentares e provavelmente é realizada a queima de amálgamas, observam-se concentrações elevadas de Hg no ar.

Estas concentrações elevadas representam um risco iminente para a população circunvizinha e para os próprios mineiros, devido à capacidade do mercúrio de bioacumular-se no organismo, causando danos ao sistema nervoso, respiratório, digestivo e urinário. A exposição prolongada do mercúrio pode gerar impactos negativos significativos na saúde pública, resultando em problemas crónicos de saúde (Li *et al.*, 2022).

Além disso, estudos mostram que a poluição por mercúrio pode afectar gravemente a qualidade de vida das comunidades locais, exacerbando problemas de saúde e diminuindo a longevidade (Wang *et al.*, 2020). Portanto, é essencial implementar medidas de controle e monitoramento contínuo para mitigar os efeitos adversos da contaminação por mercúrio no ar.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

7.1.Conclusão

Consoante as limitações encontradas, como o alto erro relativo nos resultados do material de referência para Cr, Cu, Ni e Zn, indicando a baixa exactidão do método, impossibilitando uma análise conclusiva e exacta dos níveis de Cr, Cu, Ni e Zn. Por essa razão concluiu-se que, não foi possível realizar uma discussão detalhada sobre esses elementos.

As análises de sedimentos no distrito de Chiúta mostraram que as concentrações de Hg variaram entre 96.30 e 4434 μ g/kg nos sedimentos da bacia e entre 106.43 e 991 μ g/kg nos sedimentos do rio. No entanto, 80% dos pontos de colecta apresentaram níveis abaixo dos limites máximos estabelecidos pela União Europeia (1600 μ g/kg) e pelos Estados Unidos (1500 μ g/kg), indicando ausência de contaminação significativa. Em contraste, 20% dos pontos ultrapassaram esses limites.

No distrito de Moatize, as concentrações de Hg nos sedimentos de bacias variaram de 278.33 a 3306.33 μ g/kg, enquanto nos sedimentos de rio variaram de 310.10 a 2373 μ g/kg. Em Moatize, 57% dos pontos de colecta mostraram níveis de Hg acima dos padrões europeus e americanos, indicando uma contaminação preocupante.

A contaminação do ar foi analisada nos povoados de Machinga e Cató, em Chiúta. Em Machinga, as concentrações de Hg no ar variaram de 0 a 53300 ng/m³, com vários pontos de amostragem excedendo o limite padrão da OMS de 1000 ng/m³, especialmente o ponto 6, que apresentou uma concentração extremamente alta de 53300 ng/m³. Em Cató, 89% dos pontos de amostragem também ultrapassaram o padrão da OMS.

A exposição ao mercúrio representa um risco significativo para os mineiros e a população local devido à capacidade de bioacumulação do Hg e seus efeitos nocivos nos sistemas nervoso, respiratório, digestivo e urinário. Além disso, a poluição por Hg ameaça directamente a agricultura na região, comprometendo a qualidade do solo e a segurança alimentar. A absorção de metais pesados pelas plantas pode causar riscos consideráveis à saúde das comunidades agrícolas.

Esses resultados destacam a contaminação significativa por Hg nas áreas estudadas e sublinham a necessidade urgente de acções correctivas. A actividade mineira, especialmente nas proximidades dos locais de processamento de ouro, é a principal fonte dessa contaminação, colocando em risco a saúde das populações locais e o meio ambiente.

7.2.Recomendação

- Monitorar a presença de mercúrio em ambientes agrícolas e adoptar medidas de gestão ambiental para proteger a qualidade do solo, a produção agrícola e a segurança alimentar;
- Promover campanhas de conscientização para informar as comunidades sobre os riscos associados à contaminação e as prácticas de protecção e segurança;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, I., Basheer, A. A., Mbianda, X. Y., Burakov, A., Galunin, E., Burakova, I., Mkrtchyan, E., Tkachev, A.& Grachev, V. (2019). Graphene-based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. *Environmental International*, *127*, 160-180.
- Ali, M., Ali, L., Islam, S., Rahman, Z. (2016). Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 5, 27–35. Acedido em 20, Agosto, 2023 em: <u>https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.01.002</u>
- Andrews, J. E., Brimblecombe, P., Jickells, T. D., Liss, P. S., & Reid, B. J. (2004). An introduction to environmental chemistry (2nd ed.). Oxford, UK: Blackwell Publishing.
- 4. Arrifano, G. (2011). Metilmercúrio e mercúrio inorgânico em peixes comercializados nos mercados Municipal de Itaituba (Tapajós) e Mercado do Ver-o-Peso (Belém) (Dissertação de mestrado). Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pará.
- Atibu, E. K., Devarajan, N., Laffite, A., Giuliani, G., Salumu, J. A., Muteb, R. C., Mulaji, C. K., Otamonga, J.-P., Elongo, V., Mpiana, P. T., & Poté, J. (2016). Trace metals and rare earth elements contamination in rivers around mining areas in

Katanga, Democratic Republic of Congo. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 76(4), 353-362.

- Azaroff, A., Tessier, E., Deborde, J., Guyoneaud, R., Monperrus, M. (2019). Mercury and methylmercury concentrations, sources and distribution in submarine canyon sediments (Capbreton, SWFrance): Implications for the net methylmercury production. *Science of the Total Environment*, 673, 511–521. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.111
- 7. Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- Barbosa, A. C., Garcia, A. M., & Souza, J. R. (1997). Mercury contamination in hair of riverine populations of Apiacás Reserve in the Brazilian Amazon. *Water, Air, and Soil Pollution*, 97(1-2), 1-8.
- Bata, R., Manhique, A., Maúre, G., Mavume, A., Quinha, A., Laisse, N., ... & Sitoe, C. (2016). Caracterização da precipitação e temperatura do ar em Moçambique. *Revista de Ciências Agrárias*, 39(1), 58-75.
- Bittar, D.B. (2008). Determinação dos Metais Pesados Cd, Cu, Cr e Pd nas águas do rio Uberabinha e Proposta de adsorção por adsorventes naturais. Tese de Mestrado em Química. Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia. Minas Gerais.71 pp.
- 11. Budavari, S. (Ed.). (1996). *The Merck index An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals* (12th ed.). Whitehouse Station, NJ: Merck.
- Bueno, P. C., Rodrigues, J. C., Lemos, A. F., Malasoina, F. G., Matui, C. T., & Rohlfs, D. B. (2012). Exposição humana a mercúrio: Subsídios para o fortalecimento das ações de vigilância em saúde. *Caderno de Saúde Coletânea*, *4*, 443-447.
- Callender, E. (2004). Heavy metals in the environment: Historical trends. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on geochemistry* (Vol. 9, pp. 67-105). Elsevier.
- Chaurasia, S., Rai, P., Sharma, S. K., & Gupta, S. K. (2019). Industrial impact on mercury levels in river sediments in India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(11), 673.
- 15. Chaves, E. V. (2008). Absorção de metais pesados de solos contaminados do Aterro Sanitário e Pólo industrial de Manaus pelas espécies de planta Senna multijuga,

Schizolobium amazonicum e Caesalpinia echinata (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Amazonas.100 pp.

- 16. Dankor, N. S., Asiedu, E., Banoeng-Yakubo, B., & Manu, J. (2006). Mercury contamination in artisanal gold mining: Case study from the Pra River Basin, Ghana. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4(1), 34-43.
- de Lima, D. P. (2013). Avaliação da Contaminação por Metais Pesados na Água e nos Peixes da Bacia do Rio Cassiporé, Estado do Amapá, Amazônia, Brasil. Tese de Mestrado em Biodiversidade Tropical, Universidade Federal do Amapá, Macapá, 147 pp.
- Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., & Pirrone, N. (2013). Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects. *Environmental Science & Technology*, 47(10), 4967-4983.
- Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., & Pirrone, N. (2019). Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. *Environmental Science & Technology*, 53(10), 4961-4965.
- 20. Duffus, J. H. (2002). Heavy metals—A meaningless term? Pure and Applied Chemistry, 74(5), 793-807. https://doi.org/10.1351/pac200274050793
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M., & Egwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5), 112-118. https://doi.org/10.5897/IJPS.9000127
- 22. Ekmekyapar, F., Sabudak, T., & Seren, G. (2012). Assessment of heavy metal contamination in soil and wheat (Triticum aestivum L.) around the Corlu-Cerkezko highway in the Thrace region. *Global Nest Journal*, 14(4), 496-504. https://doi.org/10.30955/gnj.000493
- 23. Ene, A., Bosneaga, A., & Georgescu, L. (2010). Determination of heavy metals in soils using XRF technique. *Romanian Journal of Physics*, *55*(7–8), 815–820.
- 24. Epa (2004). In-depth Studies on Health and Environmental Impacts of Selected Water Pollutants.Disponível em: http://www.epa.gov/.
- Esdaile, L. J., & Chalker, J. M. (2018). The Mercury Problem in Artisanal and Small-Scale Gold Mining. *Chemistry - A European Journal*, 24(27), 6905-6916.
- Farias, A. (2003). Mercuralismo metálico crônico ocupacional. *Revista Saúde Pública*, 37(1), 116-127. São Paulo, Brasil.

Nelson Pedro

- 27. Fernández, Z. H. (2017). Análise de metais pesados em solos de Pernambuco com diferentes actividades antrópicas. Tese de Doutoramento em Energias Energéticas e Nucleares. Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco.93 pp.
- 28. Ferreira, J. M. C. V. (2009). Distribuição do mercúrio nas águas termais e engarrafadas do Norte de Portugal. Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geotécnica e Geoambiente. Instituto Superior de Engenharia do Porto. 124 pp.
- Foulds, S. A., Brewer, P. A., Macklin, M. G., Haresign, W., Betson, R. E., & Rassner, S. M. E. (2014). Flood-related contamination in catchments affected by historic metal mining: An unexpected and emerging climate change hazard. *Science of the Total Environment*, 476-477, 165-180. <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.010</u>
- 30. Franzen, C., Kilian, R., & Biester, H. (2004). Natural mercury enrichment in a fen— Assessment of sources and processes of mineralogenic origin. *Journal of Environmental Monitoring*, 6(5), 466-472. <u>https://doi.org/10.1039/b404440i</u>
- 31. Gonçalves, J. R. (2016). Dynamic Equilibrium of Mercury in Aquatic Systems. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 51(9), 781-792.
- 32. Häder, D. P., Banaszak, A. T., Villafañe, V. E., Narvarte, M. A., González, R. A., & Helbling, E. W. (2020). Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications. *Science of the Total Environment*, 713, 136586. <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136586</u>
- 33. Harvey, P. J., Handley, H. K., & Taylor, M. P. (2015). Identifying sources of lead contamination in drinking water in northeastern Tasmania using lead isotopic compositions. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(16), 12276-12288. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4966-7
- 34. Herrero, Z. (2012). Determinación de los tenores de metales en líquenes como contribución a la evaluación de la contaminación atmosférica en La Habana (Dissertação de mestrado). Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Cuba.
- 35. Hilson, G., & Maconachie, R. (2020). Artisanal and Small-Scale Mining and the Sustainable Development Goals: Opportunities and New Directions for Sub-Saharan Africa. *Geoforum*, 111, 125-141.

- 36. Jamali, M. K., Kazi, T. G., Arain, M. B., Afridi, H. I., Jalbani, N., Kandhro, G. A., Shah, A. Q., & Baig, J. A. (2009). Accumulation of heavy metals in different varieties of wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in soil amended with domestic sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1386-1391. <u>https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.018</u>
- Jiang, B., Adebayo, A., Jia, J., Xing, Y., Deng, S., Guo, L., Liang, Y., & Zhang, D. (2018). Heavy metal impacts and soil properties at a Nigerian wastewater site on soil microbial community. *Journal of Hazardous Materials*, 362, 187-195. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.021
- 38. Kasper, D., Forsberg, B, R., de Almeida, R., Bastos, R, W., Malm, O. (2015). Metodologia de colecta, preservação e armazenamento de amostras de água para análise de mercúrio - *Uma revisão*. *Química Nova*, Vol. 38, No. 3, 410-418, 2015. Acedido em 28 de Julho, 2023, em: http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150020
- 39. Karadede-Akim, S., & Ünlü, E. (2007). Heavy metal concentrations in water, sediment, fish and some benthic organisms from Tigris River, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131(1-3), 323-337.

40. Kim KH, Kabir E, Jahan SA (2016) Uma revisão sobre a distribuição de Hg no meio ambiente e seus impactos na saúde humana. J Hazard Mater 306: 376 385. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.031

- Kumar, P., Deep, A., Kim, K. H., & Brown, R. J. C. (2017). Coordination polymers: Opportunities and challenges for monitoring volatile organic compounds. *Progress in Polymer Science*, 45, 102-118. <u>https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.09.002</u>
- 42. Lacerda, L. D., & Salomons, W. (2008). Mercury from gold and silver mining: A chemical time bomb? *Nature*, 455(7214), 222-224.
- 43. Lenntech. Propriedades físico-químicas del cadmio. 2005c. Disponível em: http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Cd.htm>.
- 44. Lenzi, E., Favero, L. O. B., & Luchese, E. B. (2009). *Introdução à química da água: Ciência, vida e sobrevivência* (1ª ed.). Livros Técnicos e Científicos Editora.
- 45. Liu XM, Song QJ, Tang Y, Li WL, Xu JM, Wu JJ (2013) Avaliação do risco à saúde humana de metais pesados no sistema solo-vegetal: uma análise multimédia. Sci Total Environ 463–464:530–540. https://doi. org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.064.

- 46. Liang, Y., Yi, X., Dang, Z., Wang, Q., Luo, H., & Tang, J. (2017). Heavy metal contamination and health risk assessment near a tailings pond in Guangdong, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(12), 1557.
- 47. Liang, L., Bloom, N. S., & Horvat, M. (2021). Methylmercury: Formation, sources, and health effects. In *Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 275-298). Springer.
- 48. Malehase, N. L. (2016). Assessment of heavy metal contamination and bioaccumulation in aquatic ecosystems of Randfontein, South Africa. Water SA, 42(4), 602-611.
- 49. Manahan, S. E. (2000). Environmental chemistry. 7th Ed. Boca Raton: CRC Press LLC Lewis Publishers. New York Washington, D.C.
- 50. Markowicz, A., Wegrzynek, D., Will, K., & International Atomic Energy Agency. (2005). In situ applications of X ray fluorescence techniques: final report of a coordinated research project, 2000-2003. IAEA, International Atomic Energy Agency. Viena, Austria.
- Mathebula, S., Molaudzi, T. L., Mthombeni, S. D., & Dube, T. (2021). Mercury contamination in South African rivers due to gold mining. *Journal of Environmental Management*, 282, 111947.
- 52. Meire, R. O., Lima, A. S., Silva, C. A., & Azevedo, M. B. (2017). Mercury and persistent organic pollutants in fish from the Amazon Basin. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(15), 13424-13432.
- Ministério da Administração Estatal. (2017a). *Perfil do Distrito de Chiúta*. Maputo: Ministério da Administração Estatal.
- Ministério da Administração Estatal. (2017b). *Perfil do Distrito de Moatize*. Maputo: Ministério da Administração Estatal.
- 55. Mohammed, A. S., Kapri, A., & Goel, R. (2011). Bioremediation of metalcontaminated soils: Heavy metal pollution, sources, impact, and solutions. In *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* (pp. 1-28). Springer.
- 56. Oladipo, M. A., Ganiyu, S. A., & Bamgbose, O. (2013). Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in sediments from the Manyera river, Nigeria. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 7(11), 1025-1033.
- 57. Obrist, D., Kirk, J. L., Zhang, L., Sunderland, E. M., Jiskra, M., & Selin, N. E. (2018). A review of global environmental mercury processes in response to human and

Nelson Pedro

natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use. Ambio, 47(2), 116-140.

- 58. Omara T, Karungi S, Kalukusu R, Nakabuye B, Kagoya S, Musau B. (2019). Mercuric pollution of surface water, superficial sediments, Nile tilapia (Oreochromis nilotica Linnaeus 1758 [Cichlidae]) and yams (Dioscorea alata) in auriferous areas of Namukombe stream, Syanyonja, Busia, Uganda. Acedido em 25, Setembro, 2023 em: https://doi.org/10.7717/peerj.7919.
- 59. Ogola, J. S., Mitullah, W. V., & Omulo, M. A. (2020). Impact of gold mining on the environment and human health: A case study in the Migori Gold Belt, Kenya. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(4), 997-1006.
- OMS. (1990). Environmental Health Criteria 101 Methylmercury. Geneva: Organização Mundial de Saúde.
- 61. Oves, M., Khan, M. S., Zaidi, A., & Ahmad, E. (2012). Soil contamination, nutritional value, and human health risk assessment of heavy metals: A review. In *Heavy Metal Toxicity to Legumes and Bioremediation* (pp. 1-27). Springer.
- Park, J. D., & Zheng, W. (2012). Human exposure and health effects of inorganic and elemental mercury. Journal of Preventive Medicine and Public Health, 45(6), 344-352.
- Patel, V., Singh, S., Verma, R., & Yadav, S. (2019). Assessment of heavy metal pollution in river sediments in India. *Journal of Environmental Management*, 236, 395-403.
- 64. Pirrone, N., Cinnirella, S., Dentener, F., & L. T. (2021). Global mercury emissions and their environmental impacts. *Science of the Total Environment*, *751*, 141821.
- 65. Popescu, I. V., Stihi, C., Băncuta, I., Vlăicu, G., & Cîmpoca, G. (2009). Análise de amostras ambientais por espectrometria de absorção atómica (AAS) e espectroscopia de emissão óptica acoplada indutivamente ao plasma (ICP-OES). Romanian Journal of Physics, 54, 741-746.
- 66. Pyro-915+ attachment, (2016). *Operation manual*. Acedido em 05 de Novembro de 2022 em: www. Lumexinstruments.com
- 67. RA-915M mercury analyzer, (2016). *Operation manual*. Acedido em 05 de Novembro de 2022 em: www. Lumexinstruments.com

- 68. Rhodes, V. P. (2010). Distribuição de mercúrio e arsênio nos sedimentos de área afetada por garimpo de ouro – rio Gualaxo do Norte, Mariana – MG (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil.
- Rodrigues, A. P., Lima, A. B., Silva, J. C., & Santos, R. M. (2021). Mercury levels in Amazonian river sediments influenced by artisanal gold mining. *Science of the Total Environment*, 757, 143821.
- Roulet, M., Lucotte, M., Farella, N., & Silva, R. (1998). Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. *Science of the Total Environment*, 223(1-3), 1-12.
- 71. Salem, H. M., Eweida, E. A., & Farag, A. (2000). Heavy metals in drinking water and their environmental impact on human health. In *Proceedings of the International Conference on Environmental Health and Management* (pp. 542-556). International Conference on Environmental Health and Management (ICEHM).
- 72. Santos, G. (2013). Myths And Realities In Artisanal Gold Mining Mercury Contamination. Tese de mestrado em Ciências aplicadas, na área de engenharia de minas. Departamento de Engenharia de Minas – Universidade de British Columbia. 180 pp.
- 73. Silva, L. A. (2009). Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha (Uberlândia - Minas Gerais). Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica. 75 pp.
- 74. Souza, T. (2004). *Manual de análises de mercúrio*, Laboratório de Análises de Mercúrio do DNPM 5°, Pp119, João Pessoa –Paraíba, Brasil.
- 75. Srivastav, A. L., Kaur, T., Rani, L., & Kumar, A. (2019). Scientific research output of India and China in environmental chemistry: A bibliometric assessment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(6), 4989-4996.
- 76. Su, C., Jiang, L., Zhang, W. (2014). A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques. Environmental Skeptics and Critics, 3(2), 24-38.
- 77. Suciu, I., Cosma, C., Todică, M., Bolboacă, S. D., Jäntschi, L. (2008). Analysis of soil heavy metal pollution and pattern in central Transylvania. International Journal of Molecular Sciences, 9(4), 434-453.

- 78. Sun, Y., Zhou, Q., Xu, Y., & Wang, L. (2011). Phytoremediation of benzo[a]pyrene (B[a]P) and heavy metals co-contaminated soils using ornamental plant Tagetes patula. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 2075-2082.
- 79. Tarras-Wahlberg, H., Everard, M., Appleton, J. D., & Drasch, G. (2021). Environmental and Health Impacts of Small-Scale Gold Mining: A Case Study from Tanzania. Journal of Cleaner Production, 278, 123737.
- Turer, D. G., Maynard, B. J. (2003). Contamination by heavy metals in highway soils: A comparison of Corpus Christi, Texas and Cincinnati, Ohio shows that organic matter is the key to mobility. Clean Technologies and Environmental Policy, 4, 235-245.
- Valerio-Filho, M., & Santos Cuambe, C. (2017). Análise da dinâmica da cobertura da terra no distrito de Moatize, província de Tete, Moçambique, entre 1990 e 2015. *Revista de Ciências Agrárias*, 40(1), 194-205.
- 82. Vareda, J. P., Valente, A. J. M., & Duraes, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal* of Environmental Management, 246, 101 118. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126.
- 83. Wang, H., Huang, W., Tang, L., Chen, Y., Zhang, Y., Wu, M., Song, Y., & Wen, S. (2017). Electrospun nanofibrous mercury filter: Efficient concentration and determination of trace mercury in water with high sensitivity and tunable dynamic range. *Analytica Chimica Acta*, 982, 1-8.
- Wang, L., Hou, D., Cao, Y., Ok, Y., Tack, F., Rinklebe, J., & O'Connor, D. (2020). Mercury pollution in river sediments near mining areas in China. *Science of the Total Environment*, 733, 139120.
- 85. Wang, L., Hou, D., Cao, Y., Ok, Y., Tack, F., Rinklebe, J., O'Connor, D. (2019). Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies. *Environment International*, 134, 105281. <u>https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105281</u>
- 86. Who(2004). *n-depth studies on health and environmental impacts of selected water pollutants*. <u>https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2004/en/</u>

- 87. Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., Ma, L. Q. (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in omentnative plants growing on a contaminated Florida site. Science of The Total Environment, 368, 456-464.
- 88. Zhang, C., Li, X., Chen, Z., Wen, T., Huang, S., Hayat, T., Alsaedi, A., Wang, X. (2018). Synthesis of ordered mesoporous carbonaceous materials and their highly efficient capture of uranium from solutions. Science China Chemistry, 61, 281-293.
- Zhou, Q., Yang, N., Li, Y., Ren, B., Ding, X., Bian, H., Yao, X. (2020). Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. Acedido em 10 de Dezembro, 2023 em: https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00925.

ANEXOS

Tabela 14. Análise estatística dos resultados de Mercúrio nos sedimentos dos distritos de

 Chiúta.

AMOSTRA	Replica1	Replica2	Replica3	Média	Desvio	%RSD	n	á	IC
					Padrão				
1. TKC22S_B08	1 816.00	2 427	2 313	2 185.33	324.89	14.87	3	0.05	807.07
2. TKC22S_B09	-	356.80	351.50	354.15	3.75	1.06	2	0.05	33.67
3. TKM22S_B01	309.10	316.80	257	294.30	32.53	11.05	3	0.05	80.81
4. TKM22S_B03	4 047	4 373	4 882	4 434	420.83	9.49	3	0.05	1 045.40
5. TKM22S_B02	126.50	-	124.90	125.70	1.13	0.90	2	0.05	10.16
6. TKM22S_B05	420.10	425	431.60	425.57	5.77	1.36	3	0.05	14.34
7. TCK22S_B08	441.60	494.90	428.80	455.10	35.06	7.70	3	0.05	87.09
8. TKM22S_B06	669.20	724.50	595	662.90	64.98	9.80	3	0.05	161.42
9. TKC22S_B01	121.10	81.60	86.20	96.30	21.60	22.43	3	0.05	53.66
10. TKC22S_B10	3 302	3 253	3 170	3 241.67	66.73	2.06	3	0.05	165.76
11. TKC22S_R04	968.40	1 022	982.80	991.07	27.74	2.80	3	0.05	68.91
12. TKC22S_R05	448.20	418	435.90	434.03	15.19	3.50	3	0.05	37.72
13. TKC22S_R07	108.80	97.10	113.40	106.43	8.40	7.90	3	0.05	20.88

Nelson Pedro

Página 57 | 73

14. TKC22S_R03	991.80	961.50	1 018	990.43	28.27	2.85	3	0.05	70.24
15. TKC22S_R06	465.20	480	434.10	459.77	23.43	5.10	3	0.05	58.20

Tabela 15. Análise estatística de amostras de sedimentos no distrito de Moatize

AMOSTRA	Replica1	Replica2	Replica3	Média	Desvio	%RSD	n	á	IC
					Padrão				
1. TMM22S_B02	231.20	296.10	307.70	278.33	41.23	14.81	3	0.05	102.42
2. TMN22S_B01	995.60	1 115	967.50	1 026.03	78.32	7.63	3	0.05	194.55
3. TMK22S_B01	3 190	3 555	3 174	3 306.33	215.50	6.52	3	0.05	535.33
4. TMK22S_R01	271.80	313.70	344.80	310.10	36.63	11.81	3	0.05	91
5. TMK22S_R02	2 788	2 202	2 129	2 373	361.25	15.22	3	0.05	897.39
6. TMN22S_R01	2 130	2 210	-	2 170	56.57	2.61	2	0.05	508.25
7. TMN22S_R02	1 611	1 565	1 567.20	1 581.07	25.95	1.64	3	0.05	64.45

Tabela 16. Coordenadas da Medição do Hg no Distrito de Chiúta - Localidade de Cazula

Povoado de Machinga (26/10/2022)

Ordem	Latitude	Longitude	Altitude	Medição do mercúrio no ar
1	15 ⁰ 17' 56.9"	33 ⁰ 35' 46.6"	541	0 - 290 ng/m ³
2	15 ⁰ 17' 58.6"	33 ⁰ 35' 48.3"	538	0- 704 ng/m³
3	15 ⁰ 18' 00.5"	33 ⁰ 35' 48.0''	542	0-1802 ng/m ³
4	15 ⁰ 18' 03.8"	33 [°] 35' 50.0"	550	0-1107ng/m³
5	15 ⁰ 18' 03.4"	33 ⁰ 35' 46.4"	538	0- 1470 ng/m ³
6	15 ⁰ 18' 06.8"	33°35' 44.3"	550	0- 53300 ng/m ³

Tabela 17. Coordenadas da medição do Hg na região de Machinga

Análise da Contaminação dos Solos e Ar por Hg e por Cr, Cu, Ni e Zn nos Solos dos Distritos de Chiúta e Moatize

	r = 1000au0 uc Cato (21/10/2022)								
Ordem	Latitude	Longitude	Altitude	Medição do mercúrio no ar					
1	15 ⁰ 18' 05.5"	33 ⁰ 43' 29.8"	507	0 - 6300ng/m³					
2	15 ⁰ 18' 03.4"	33 ⁰ 43' 32.6"	515	0 - 1773ng/m³					
3	15 ⁰ 18' 08.1"	33 ⁰ 43' 32.2"	536	0 - 4000ng/m³					
4	15 ⁰ 18' 07.0''	33 ⁰ 43' 31.8"	535	0 - 935ng/m ³					
5	15 ⁰ 18' 08.9"	33 ⁰ 43' 31.5"	532	0- 1526ng/m³					

Povoado de Cató (27/10/2022)

Aparelho usado para preparação das amostras analisadas no XRF



Figura 22. Pulverizador laboratorial



a) Pesagem da amostra b) pesagem do fundente

Figura 23. Operação de pesagem da amostra e do fundenteNelsonPedroPágina 59 | 73


(a) Vibrador automático(b) Misturando no vibradorFigura 24. Vibrador automático, na operação de mistura



Marca: ZETIUM- PANAlytical Figura 26. Aparelho de fluorescência de raios-X (FRX)



Figura 25. Ilustração de uma máquina de fusão