



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE LICENCIATURA

**Avaliação dos Impactos Ambientais Causados pelo Mercúrio na
Mineração Artesanal do Ouro no Distrito de Cahora-Bassa Província
de Tete**

Discente:

Nhaduco, Clésio Júlio

Supervisor

Prof. Dr António J.Cumbane Eng^o

Maputo, Agosto de 2024

Discente:

(Nhaduco, Clésio Júlio)

Trabalho de licenciatura apresentado na Faculdade de Engenharia, departamento de Engenharia Química da UEM, como requisito básico para a conclusão do curso.

Avaliação dos impactos ambientais causados pelo mercúrio na mineração artesanal do ouro no distrito de Cahora-Bassa província de Tete

Supervisor

Prof. Dr António J. Cumbane, Eng^o

Co-supervisora:

Mestre Noor Jehan Gulamussen

Co-Supervisor:

Mestre Sérgio Chibute

Maputo, Agosto de 2024

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, Clésio Júlio Nhaduco, declaro por minha honra, que o presente trabalho acadêmico é da minha autoria. E todas formulações e conceitos usados se encontram adequadamente identificados e citados. Por último declaro encontrar-me ciente de que a inclusão, neste texto, de qualquer falsa declaração terá consequências legais.

O autor

(Clésio Júlio Nhaduco)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia e socorro, a minha mãe Maria Lourenço Zavale, ao meu tio Adelino Lourenço Zavale e aos meus irmãos, e a todos aqueles que de forma directa ou indirecta contribuíram na minha carreira estudantil.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus que me deu energia e benefícios para concluir todo esse trabalho.

Meu especial agradecimento se endereça ao Prof. Dr. António J. Cumbane, Eng^o, meu supervisor, a Mestre Noor Jehan Gulamussen e ao Mestre Sérgio Chibute meus Cossupervisores, por sua constante inspiração, encorajamento, paciência, credibilidade depositada em mim e pelo suporte nos momentos difíceis ao longo da realização deste trabalho.

À Direcção do Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Medicina, pela disponibilização do seu laboratório para a realização dos ensaios laboratoriais. Agradeço à equipe do laboratório de Bioquímica da Faculdade de Medicina da Universidade Eduardo Mondlane pela disponibilização do material, equipamentos e reagentes necessários para as pesquisas técnicas, em destaque ao Pedro, a Adelaide Cumbane e ao Mestre Stélio Massangaie.

À minha família em geral, em especial a minha mãe Maria Lourenço Zavale que dedicou o seu tempo e com o pouco que tinha tornou-me o homem que hoje sou, ao meu tio Adelino Lourenço Zavale por acreditar em mim e me apoiar nesta caminhada, aos meus irmãos Jéssica Maria Zavale, Miler Júlio Francisco Nhaduco, Vanildo Júlio Nhaduco e Ailton Júlio Nhaduco pela força e apoio incondicional a mim proporcionado.

O meu muito obrigado a família criada na faculdade aos meus melhores amigos e colegas que sempre estiveram do meu lado durante a minha formação.

Em fim, agradeço a todas as pessoas que fizeram parte dessa etapa decisiva em minha vida.

Kanimambo

RESUMO

A presente dissertação foi realizada em virtude da constatação da poluição ambiental causada por metais pesados nas zonas de mineração artesanal de ouro na província de Tete, especificamente no distrito de Cahora-Bassa, localidade de Chitima, e no potencial impacto ambiental causado pelo mercúrio durante as actividades antrópicas. Na extração do ouro, assim como em toda exploração de recurso natural, geram se impactos a sociedade em geral, no acesso a recursos e serviços quanto ao meio físico, ocorrem alterações no meio ambiente natural, como mudanças na paisagem, na qualidade do ar, da água e do solo, entre outros factores ambientais (Bittar,2008). Deste modo o estudo faz a avaliação dos impactos ambientais da mineração artesanal do ouro na província de Tete distrito de Cahora-Bassa, na localidade de Chitima. Por forma a avaliar a poluição causada na mineração artesanal do ouro, foram feitas análises da concentração do mercúrio no ar, na água do poço e na água usada para a lavagem do minério durante o processamento. Para a análise do ar foram feitas leituras da concentração do mercúrio no ar, pelo analisador Lumex RA-915M, no qual as concentrações registadas no ar foram de 0-500000ng/L, sendo essa concentração máxima determinada no local maior que os níveis máximos admissíveis de mercúrio no ar. A colecta da água do poço foi feita na localidade pois está é usada para o consumo humano, ao analisar a concentração do mercúrio na água do poço está esteve abaixo do limite de detecção do analisador Lumex RA-915M, acoplado ao RP-92. Quanto a água de descarte, foi colectada dos drenos usados para deposição da água de lavagem do minério, está foi levada até ao laboratório em Maputo, na Faculdade de Medicina da Universidade Eduardo Mondlane onde foram realizados os testes laboratoriais pelo analisador Lumex RA-915M acoplado ao RP-92. As amostras das águas de lavagem do minério apresentaram uma concentração máxima de mercúrio no valor de $4553,33 \pm 57,45$ ng/L. Está que se apresenta também acima do limite máximo admissível para as águas de descarte.

Palavras-chave: extração mineral, garimpo, mercúrio, danos ambientais.

ABSTRACT

This dissertation was carried out due to the observation of environmental pollution caused by heavy metals in artisanal gold mining areas in the province of Tete, specifically in the district of Cahora-Bassa, locality of Chitima, and the potential environmental impact caused by mercury during anthropogenic activities. In gold extraction, as in all-natural resource exploration, impacts are generated on society in general, in access to resources and services in terms of the physical environment, changes occur in the natural environment, such as changes in the landscape, air quality, water and soil, among other environmental factors (Bittar,2008). In this way, the study assesses the environmental impacts of artisanal gold mining in the province of Tete, district of Cahora-Bassa, in the town of Chitima. In order to assess the pollution caused by artisanal gold mining, analyzes were carried out on the concentration of mercury in the air, in the well water and in the water used to wash the ore during processing. For air analysis, mercury concentration readings were taken in the air, using the Lumex RA-915M analyzer, in which the concentrations recorded in the air were 0-500000ng/L, with this maximum concentration determined at the location being higher than the maximum permissible levels. of mercury in the air. The well water was collected locally as it is used for human consumption. When analyzing the mercury concentration in the well water, it was below the detection limit of the Lumex RA-915M analyzer, coupled to the RP-92. As for the waste water, it was collected from the drains used to deposit the ore washing water, and was taken to the laboratory in Maputo, at the Faculty of Medicine of the Eduardo Mondlane University, where laboratory tests were carried out using the Lumex RA-915M coupled analyzer. to the RP-92. Samples of ore washing water showed a maximum mercury concentration of $4553.33\pm 57.45\text{ng/L}$. This is also above the maximum allowable limit for discharge water.

Keywords: mineral extraction, mining, mercury, environmental damage.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1.1. Geral.....	2
1.1.2. Específicos	2
1.2. Justificativa.....	2
1.3. Metodologia.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Água.....	5
2.2. Ar	5
2.3. Garimpo	6
2.4. Metais pesados	7
2.4.1. Origem dos metais pesados	8
2.4.2. Via de exposição por metais pesados	9
2.4.3. Mercúrio.....	10
2.5. PRINCIPAIS FONTES DE POLUIÇÃO POR MERCÚRIO	17
2.6. Analisador de Mercúrio LUMEX.....	17
2.6.1. Espectroscopia Zeeman	19
2.6.2. Vantagens dos analisadores LUMEX	19
2.6.3. Aplicações dos analisadores LUMEX.....	19
2.7. Metodologias de coleta, preservação e armazenamento de amostras de água para análise de mercúrio	20
2.7.1. Frascos de colecta	20
2.8. Quantificação de mercúrio em águas de consumo humano	21
2.8.1. Principais técnicas	21
2.9. Descrição da província alvo da extração das amostras	25
3. METODOLOGIA DE ANÁLISE	27

3.2. Análise da água.....	27
3.2.1. Parte experimental.....	27
3.2.2. Reagentes	28
3.2.3. Materiais	28
3.2.4. Equipamentos.....	28
3.2.5. Material de referência.....	28
3.2.6. Descrição das amostras	29
3.2.7. Procedimento experimental.....	29
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	34
4.1. Análise do ar	34
4.2. Análise da água	36
4.2.1. Análise dos padrões	36
4.2.2. Análise das amostras de água.....	37
4.3. Impactos ambientais.....	39
4.4. Medidas de controle ambientalmente adequadas, que possibilitam a minimização da problemática retratada	40
4.4.1. Solução proposta.....	41
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	44
5.1. Conclusões	44
5.2. Recomendações	45
Bibliografia	46

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BrCl	Cloreto de bromo
CH ₃ HgI	Iodometilmercúrio
CRM	Material de referência certificado do inglês (Certified Reference Material)
PTFE	politetrafluoretileno
CV-AAS	Espectroscopia de absorção atômica de vapor frio do inglês (Cold vapor atomic absorption spectroscopy)
CV-AFS	Espectroscopia de fluorescência atômica de vapor frio do inglês (Cold vapour atomic fluorescence spectroscopy)
EPA	Agência de proteção ambiental do inglês (Environmental Protect Agency)
EPC	Equipamento de Protecção Colectiva
EPI	Equipamentos de Protecção Individual
ECD	Deteção por captura eletrónica do inglês (Electronic capture detection)
g	Gramas
Hg	Mercúrio
HgCl ₂	Cloreto de mercúrio
H ₂ O	Água destilada
HNO ₃	Ácido nítrico
HgS	Sulfeto de Mercúrio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
ICP-OES	Plasma de indução acoplado a espectrometria de emissão ótica do inglês (Induction plasma coupled to optical emission spectrometry)
ICP-MS	Plasma de indução acoplado a espectrometria de massa do inglês (Induction plasma coupled to mass epetrometry)
ISO	Organização Internacional para Padronização do inglês (International Organization for Standardization)
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada do inglês (International Union of Pure and Applied Chemistry)

Kg	Kilograma
KMNO ₄	Permanganato de potássio
K ₂ S ₂ O ₈	Peroxodissulfato de potássio
L	Litros
m ³	Metros cúbicos
MIP-AES	Espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas do inglês (Microwave plasma atomic emission spectrometers)
mg	miligrama
NaOH	Hidróxido de sódio
ng	Nanograma
NH ₂ OH	Hidroxilamina
NH ₂ OH.HCl	Cloridrato de hidroxilamina
OMS	Organização Mundial de Saúde do inglês (WHO- World Health Organization)
OSHA	Administração de Segurança e Saúde Ocupacional do inglês (Occupational Safety and Health Administration)
PED	Deteção de emissão de plasma do inglês (Plasma emission detection)
PIB	Produto Interno Bruto
PTE	Polietileno Tereftalato
SnCl ₂ ·2H ₂ O	Dicloreto de estanho dihidratado
SRM	Materiais de referência padrão do inglês (Standard Reference Materials)
UNEP	Programa Ambiental das Nações Unidas do inglês (United Nations Environmental Program)
UV-Vis	Espectroscopia ultra-violeta visível do inglês (Ultra-violet visible spectroscopy)
\bar{x}	Média
<i>S</i>	Desvio padrão amostral
µg	Micrograma

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exibição da água no planeta terra.....	5
Figura 2. Local da mineração de ouro.....	6
Figura 3. Tabela dos Elementos Químicos, destacando os elementos considerados metais pesados	8
Figura 4. Ilustração das formas do mercúrio com os respectivos estados de oxidação	11
Figura 5. Na operação da bioacumulação do Hg em seres vivos.	13
Figura 6. Ilustração detalhada do ciclo de mercúrio.....	17
Figura 7. Analisador de mercúrio RA-915M.	18
Figura 8. Ilustração do acessório RP-92.	18
Figura 9. Esquema da técnica de fluorescência atômica de vapor frio para quantificação de mercúrio.	23
Figura 10. Esquema da técnica de absorção atômica de vapor frio para quantificação de mercúrio	24
Figura 11. Localização geográfica da província de Tete.....	25
Figura 12. a) Praça na localidade de Chitima, (b) Local de descarte da água usada na lavagem do minério.....	26
Figura 13. Medição de concentrações de mercúrio no ar nos locais de processamento (MIREME, 2022).....	27
Figura 14. Amostras de água provenientes de Tete (Cahora-Bassa).	29
Figura 15. Ilustração da pré-filtração das amostras.	30
Figura 16. Filtração das amostras usando seringa de náilon, (a) Sucção do pré-filtrado, (b) Acoplamento do filtro e (c) Filtração usando seringa.	30
Figura 17. Ilustração da amostra antes e depois da digestão, (a) antes da digestão e (b) após a digestão.....	31
Figura 18. Níveis de Hg no ar (Massangaie 2021).....	36
Figura 19. CHg vs pontos de amostragem, em amostras de água.	38
Figura 20. Níveis de Hg na água (Massangaie 2021)	39
Figura 21. Planta de processamento com as unidades de adsorção instaladas. CAG- Carvão activado granulado, CAP- Carvão activado em pó.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.Aplicações dos analisadores de mercúrio	19
Tabela 5.Apresentação dos resultados da leitura das concentrações dos padrões.....	37
Tabela 6.Impactos ambientais da mineração artesanal de ouro.	39
Tabela 7.Resultados da leitura em triplicata das amostras de água.	CC
Tabela 8.Limite de metais pesados em água potável.	DD
Tabela 9.Limite de metais pesados no solo, tomando em conta o uso agrícola.	DD
Tabela 10. Limites de metais pesados em alimentos.....	DD
Tabela 11.Perigos e cuidados no manuseamento de reagentes.	EE
Tabela 12. Equipamentos de uso individual e colectivo usados no laboratório de bioquímica UEM.....	GG

1. Introdução

Nos últimos 15 anos, expandiram-se as descobertas de recursos minerais em Moçambique. Isso tem gerado elevadas expectativas sobre a possibilidade de o país reduzir os actuais níveis de pobreza que actualmente apresenta. A exploração das importantes reservas minerais de Moçambique tem o potencial de gerar riqueza e prosperidade substanciais para o país. A indústria extractiva, propriamente dita, representa apenas uma pequena fracção do PIB de Moçambique, embora se preveja que a sua importância venha a crescer muito rapidamente na próxima década dado o seu peso crescente no investimento produtivo (Come, 2021). A expansão das actividades de mineração, gera vários impactos ambientais que actuam sobre o ar, água, biota- flora e fauna, culminado em impactos negativos dos quais destaca-se a deterioração da qualidade do ar, das águas dos rios e subterrâneas causadas pelas substâncias lixiviadas ou contidas nos efluentes de mineração, tais como óleos, argila, matéria orgânica, metais pesados, entre outros (Come, 2021).

Em Moçambique, a mineração é praticada a dois principais níveis: industrial (megaprojetos) e artesanal (garimpo). O primeiro nível chama a atenção de investidores estrangeiros, do Governo, da comunicação social e de doadores. Além de ser o primeiro nível responsável pela degradação do meio o qual é praticada a mineração, devido a escavações a nível industrial e a fraca gestão de resíduos (Matos, 2012).

Devido a essa expansão na mineração, a ciência mundial passou a discutir sobre os conflitos, as lutas, as injustiças e os impactos socioambientais das grandes corporações mineradoras contra os grupos atingidos nas localidades em que se instalam. Pois tem se verificado a poluição em grande escala nesses locais, sem as medidas de mitigação adequadas, de tal modo a zelar pela vida da sociedade em geral (Wanderley *et al.* 2011).

No decorrer da mineração do ouro, usa-se o mercúrio para a sua extração, sendo o mercúrio um potencial poluente ambiental e socio-económico. Deste modo o trabalho visa realizar a determinação dos níveis de mercúrio no ar e na água pelo instrumento LUMEX, afim de descrever os problemas ambientais e os danos causados à saúde humana nas condições em que a concentração de mercúrio se apresenta acima do limite máximo admissível para a água de descarte, estabelecido pela legislação Moçambicana.

Após a menção dos impactos ambientais incorridos pela mineração do ouro, os danos causados a saúde humana, serão propostas as medidas de mitigação ambientalmente adequadas na extração do ouro, de forma a minimizar os impactos ambientais negativos causados pelo mercúrio. Deste modo salvaguardar a saúde das populações humanas e das espécies.

1.1. Objectivos

1.1.1. Geral

- ❖ Avaliar os impactos ambientais da mineração artesanal do ouro na província de Tete distrito de Cahora-Bassa.

1.1.2. Específicos

- ❖ Determinar a concentração do mercúrio contido na água e no ar na zona de mineração artesanal de ouro na província de Tete distrito de Cahora-Bassa pelo LUMEX;
- ❖ Descrever as principais fontes de poluição por mercúrio;
- ❖ Avaliar possíveis impactos da mineração artesanal na saúde dos mineradores e a população nas proximidades;
- ❖ Propor as medidas de controle ambientalmente adequadas, que possibilitem a minimização da problemática retratada.

1.2. Justificativa

À nível mundial, a amalgamação do ouro é convencionalmente feita com recurso ao mercúrio (Hg), porém, a poluição resultante da utilização do mercúrio é das mais preocupantes, dado que tem efeitos devastadores locais, regionais e globais tanto na saúde humana como no meio ambiente. Estima-se que a quantidade de mercúrio exposta anualmente ao meio ambiente seja de mais de 2.000 toneladas.

Estudos realizados na província, nas comunidades com indivíduos que realizam a mineração artesanal revelaram que o uso de equipamentos de protecção individual (EPI) é muito baixo ou inexistente. Muito poucos mineiros usam luvas, botas com ponta de

aço, máscaras ou óculos de protecção. Os estudos revelam também uma falta de disposição em aderir às precauções de segurança e aquisição de equipamentos de protecção individual (EPI), bem como elevados custos e disponibilidade limitada desse tipo de equipamentos. Deste modo os mineiros trabalham descalços ou com sandálias (chinelos), alguns com sapatilhas básicas, as mãos rígidas e as doenças de pele são frequentes, por não usarem as luvas.

A investigação sobre as medidas de mitigação, irá proporcionar a população nas proximidades e a que realiza o garimpo uma estabilidade na sua saúde, no que diz respeito a inalação e ingestão do mercúrio, devido a mineração do ouro.

A presente dissertação é realizada no âmbito da constatação da poluição ambiental causada pelo mercúrio na mineração artesanal do ouro, que será concretamente investigada pela determinação da concentração de mercúrio, nas amostras de água e ar, na Província de Tete, distrito de Cahora-Bassa, na localidade de Chitima, afim de avaliar o potencial impacto ambiental, e os danos causados a saúde humana e ao ambiente na zona de mineração.

1.3. Metodologia

Afim de alcançar os objectivos traçados, foi feita primeira e continuamente a pesquisa bibliográfica que garantiu a sustentação científica do trabalho em estudo. Neste foram consultados livros, artigos de revistas científicas, trabalhos de licenciatura, teses de mestrado e doutoramento tornadas públicas.

Para a realização da análise da amostra do ar, foi feita está análise no local de processamento em diferentes locais de processamento no distrito de Cahora-Bassa.

Em relação a amostragem escolheu-se cuidadosamente o local de onde foi colectada a amostra. Certificando-se de que o local represente de forma precisa a qualidade da água na área em questão, levando em conta factores como profundidade, correnteza, contaminação potencial e uso da água. O mercúrio foi analisado usando o analisador de mercúrio RA-915M.

Os ensaios laboratoriais deste trabalho foram realizados no Laboratório de Bioquímica na Faculdade de Medicina, da Universidade Eduardo Mondlane. Por forma a realizar as análises laboratoriais fez-se, a identificação das amostras, o tratamento das amostras que consistiu em: Filtração, digestão e posteriormente a análise das mesmas. Esta análise da concentração do mercúrio foi feita no analisador de mercúrio LUMEX.

Após a determinação da concentração do mercúrio, no analisador LUMEX, prosseguiu-se com o tratamento estatístico de dados, análise e discussão dos resultados, que possibilitaram a realização do trabalho de conclusão do curso vigente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Água

A água é um recurso natural limitado e primordial para a existência da vida. O uso inadequado dos recursos hídricos gera muitos impactos ambientais que podem se tornar irreversíveis. A água é considerada um elemento da biosfera, assim como o solo, fauna e flora. A preocupação é crescente sobre o desperdício, que está assegurada como direito constitucional. Com o problema da carência hídrica no planeta, tornou-se fundamental reduzir o seu consumo, utilizando-a racionalmente e priorizando formas sustentáveis. É de suma importância gerenciar os recursos hídricos utilizados, para que estes atendam às demandas, sem causar danos à saúde ambiental (Dorigon e Patrícia, 2010). A figura 1 indica a quantidade de água disponível no planeta terra, comparando as quantidades da água salgada e doce.

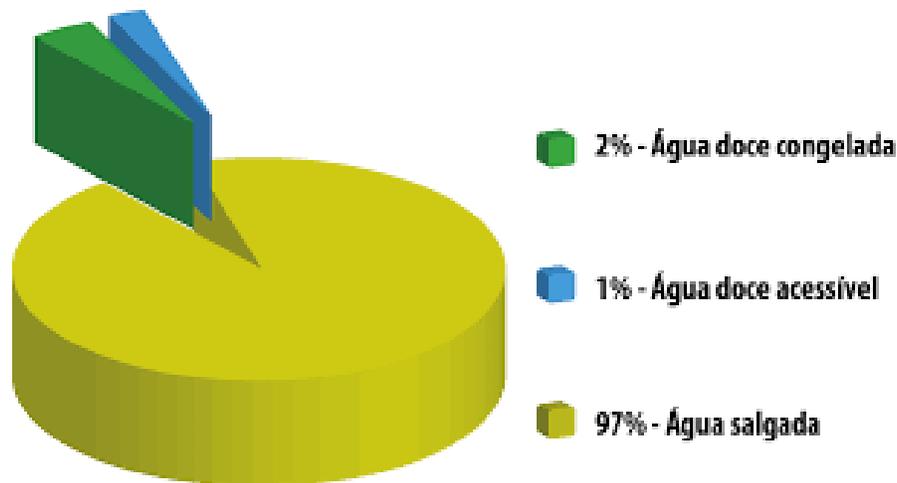


Figura 1. Exibição da água no planeta terra (Dorigon e Patrícia, 2010).

2.2. Ar

O ar é o resultado da mistura de gases que compõem a atmosfera terrestre e que graças à força da gravidade se encontram sujeitos ao planeta terra. O ar assim como acontece com a água, é um elemento fundamental e indispensável para assegurar a continuidade da vida no planeta. Sua composição é facilmente alterada (Alteração da composição da água a factores externos como pH, temperatura, pressão, entre

outros) e as proporções das substâncias que o compõem são variáveis: nitrogénio (78%), oxigénio (21%), vapor de água (varia entre 0-7%), ozônio, dióxido de carbono, hidrogénio e gases nobres como árgon e cripton (1%) (Ashare, 1997).

2.3. Garimpo

O garimpo é uma actividade de extração de recursos minerais, como o ouro, dos solos ou cursos de água em escala limitada e de maneira individual ou por cooperativas, utilizando-se técnicas manuais ou, ainda, de maquinários como retroscavadeiras e dragas. A actividade executada nas áreas de garimpo pode ser classificada como um tipo de extrativismo mineral que se dá por meio de técnicas específicas que o diferenciam da mineração até mesmo sob a perspectiva legal. Sendo assim, o principal objetivo do garimpo é a obtenção de minerais com valor comercial para a sua posterior venda, que, nesse caso, acontece logo na sequência da extração. O ouro é o principal tipo de mineral extraído por meio dos garimpos. A figura 2 abaixo mostra o local onde o ouro é extraído e as condições do trabalho naquele meio, indicando homens desprovidos de equipamentos de protecção individual (EPI's), (Lacerda, 1997).



Figura 2. Local da mineração de ouro (Matos 2012).

2.4. Metais pesados

Apesar de o termo "metal pesado" ser amplamente utilizado há mais de 70 anos, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) aponta que não há uma definição oficial para o mesmo (IUPAC, 2002). Uma das definições mais encontradas na literatura é a de que os metais pesados são elementos naturais que possuem um alto peso atômico e uma densidade pelo menos 5 vezes maior do que a da água (Masindi e Muedi, 2018). Mas segundo a IUPAC, ao longo das últimas décadas, diversos autores vêm apresentando definições diferentes para os metais pesados no que diz respeito às suas características físicas e químicas.

Grande parte dos autores embasa as definições nos valores de densidade aos quais esses metais se enquadrariam, mas é importante destacar que não há um acordo sobre isso ou mesmo evidência científica que relacione a densidade do metal com sua toxicidade (IUPAC, 2002). Mesmo não havendo uma definição oficial, há o consenso de que os metais pesados formam um subgrupo específico de metais que estão associados à poluição e potencial elevado de toxicidade ou ecotoxicidade.

A libertação dos metais pesados ocorre naturalmente (dado existirem na natureza) ou através de fontes antropogênicas (resultantes da actividade humana) como é o caso da actividade industrial, incineração de resíduos ou uso de pesticidas. A sua propagação e contaminação acontece através do ar, onde os metais pesados se concentram em pequenas partículas inaláveis, da água ou dos solos (Dias, 2013)

Uma vez que não há definição oficial, também não há uma classificação oficial que determina quais são precisamente os metais pesados. Segundo publicação dos autores Pourret e Hursthouse, ao analisar 167 artigos relacionados a metais pesados, publicados no International Journal of Environmental Research and Public Health, os seguintes elementos são comumente incluídos nesse subgrupo, de acordo com a Figura 3 a seguir: alumínio (Al), vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), arsênio (As), selênio (Se), molibdênio (Mo), cádmio (Cd), antimônio (Sb), bário (Ba), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) (Pourret e Hursthouse, 2019).

hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026													
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122															boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180									
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305															aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948									
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.38	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.64	arsenic 33 As 74.922	seletem 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.798													
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.94	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.4	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29													
caesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33															thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]									
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]															hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	wolfram 74 W 183.84	rhenium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 196.97	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]
		rutherfordium 104 Rf [261]	bohrium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [265]	meitnerium 109 Mt [268]	darmstadtium 110 Ds [271]	roentgenium 111 Rg [272]																					
lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.05	lutetium 71 Lu 174.97																
actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]	lawrencium 103 Lr [262]																

Figura 3. Tabela dos Elementos Químicos, destacando os elementos considerados metais pesados (Pourret e Hursthouse, 2019)

2.4.1. Origem dos metais pesados

Os metais pesados podem ser originados por processos naturais e antropogénicos, sendo encontrados na forma de hidróxidos, óxidos, sulfetos, sulfatos, fosfatos, silicatos e compostos orgânicos.

- i. **Processos naturais** incluem erupções vulcânicas, incêndios florestais, intemperismo de rochas, transporte de partículas de solo pelo vento e outras fontes biogénicas. Tais processos podem levar à liberação de metais de suas esferas endêmicas para diferentes compartimentos ambientais (Masindi e Muedi, 2018).
- ii. **Processos antropogénicos** incluem as actividades de indústrias, agricultura, processos de mineração e metalúrgicos e lançamento de águas residuais directamente no solo ou corpos de água. Outras fontes antropogénicas importantes que contribuem significativamente para a contaminação por metais pesados no meio ambiente são: escapamento de automóveis, que libera chumbo; fundição metalúrgica, que libera arsênio, cobre e zinco; uso de

inseticidas que liberam arsênio; e queima de combustíveis fósseis que liberam níquel, vanádio, mercúrio, selênio e estanho (Masindi e Muedi, 2018).

Após serem libertados para o meio ambiente por meio dos processos acima mencionados, os metais pesados podem contaminar o solo, a água e o ar. Eles podem acumular-se nos solos e sedimentos, enquanto na água a tendência é que fiquem dissolvidos, sendo este um ambiente geralmente de transição.

Nos corpos de água, estes contaminantes podem sofrer transformações químicas que os tornam mais ou menos nocivos, dependendo de condições como pH e quantidade de carbono dissolvido e em suspensão (Ribeiro *et al.*, 2007).

2.4.2. Via de exposição por metais pesados

A via de exposição por metais pesados ocorre principalmente por inalação, ingestão e contato dérmico. A gravidade dos efeitos na saúde depende do tempo de exposição, da dose, do tipo de metal pesado e da forma química em que ele se encontra. Os efeitos podem apresentar caráter tóxico, mutagénico, neurotóxico, teratogénico ou carcinogénico (Almeida, 2005).

Em sistemas biológicos, os metais pesados afetam organelas celulares e componentes como membrana celular, mitocondrial, lisossoma, retículo endoplasmático, núcleos e algumas enzimas envolvidas no metabolismo, desintoxicação e reparo de danos. Além disso, os íons metálicos interagem com componentes celulares, como DNA e proteínas nucleares, causando danos ao DNA e mudanças conformacionais (Tchounwou *et al.*, 2012).

Os efeitos induzidos por metais pesados envolvem mecanismos complexos, alguns dos quais ainda não são totalmente elucidados. Porém, sabe-se que cada metal possui características e propriedades físico-químicas únicas que determinam seus mecanismos de ação específicos. (Tchounwou *et al.*, 2012). Sendo assim, é importante abordar cada metal pesado de interesse individualmente.

A seguir, será descrito com mais detalhes o metal selecionado para esse estudo: Mercúrio (Hg).

2.4.3. Mercúrio

O mercúrio é conhecido pelo Homem há centenas de milhares de anos. Weinheim (1991) afirma que o uso do mercúrio com fins medicinais pode ser datado desde cerca de 3000 anos atrás. Existem indicações de que este metal era usado na forma de cloreto de mercúrio (HgCl_2) para curar doenças venéreas e na forma de sulfureto de mercúrio (HgS) como tinta de escrita, na China ca. 2000 a.C. Na Índia, diversos compostos de mercúrio eram conhecidos como remédios desde 500 a.C. (Hamre e Pianta, 2009)

O símbolo químico do mercúrio deriva do termo hydrargyrum (água grega) e prata usados pelos romanos. O mercúrio tem tido um uso generalizado extração de metais preciosos através de amalgamação. Com este fim, os Espanhóis levaram grandes quantidades de mercúrio para o “Novo Mundo” e trouxeram prata de volta. Em diversas culturas do “Novo Mundo”, entre as quais os Maias, o mercúrio tinha uma importância ritual, e era usado na luta contra forças demoníacas (Trindade *et al.*, 2012).

Em 1553, Paracelsus foi o primeiro a descrever o envenenamento por mercúrio de trabalhadores de minas de mercúrio, como sendo uma doença ocupacional. A quantidade de referências de casos por envenenamento com mercúrio entre trabalhadores de diferentes ocupações aumentou entre os séculos XVIII e XIX. Paralelamente, o mercúrio foi introduzido num número cada vez maior de aplicações como antisséptico e na quimioterapia (Weinheim, 1994).

Durante séculos, os cientistas não diferenciaram o mercúrio nas suas diferentes formas químicas apesar das diferenças nas suas propriedades. Em 1852, Edward Frankland reportou o primeiro composto de mercúrio orgânico (CH_3HgI). Três dos seus colaboradores morreram em resultado da inalação deste composto durante esta descoberta e até ao início do século seguinte muito pouca pesquisa foi realizada nos compostos de mercúrio orgânico. Atualmente, estes compostos orgânicos são conhecidos como sendo extremamente tóxicos (Senanu *et al.*, 2023).

2.4.3.1. Mercúrio e suas formas

Mercúrio está presente em diversas formas (Hg metálico, orgânico, inorgânico) e pode encontrar-se em três estados de oxidação (0, +1, +2) conforme indicado na figura 4. Em geral facilmente interconvertíveis na natureza. Tanto os humanos como os animais estão expostos a todas as formas através do ambiente (Lozi, 2019).

O mercúrio metálico ou elementar, no estado de oxidação zero (Hg^0), existe na forma líquida à temperatura ambiente, é volátil e liberta um gás monoatômico perigoso: o vapor de mercúrio. Este é estável, podendo permanecer na atmosfera por meses ou até anos, revelando-se, deste modo, muito importante no ciclo do mercúrio, pois pode sofrer oxidação e formar os outros estados: o mercurioso, Hg^{+1} , quando o átomo de mercúrio perde um electrão e o mercúrico, Hg^{+2} , quando este perde dois electrões (Vasconcelos, 1995).

Quando se combina com elementos como o cloro, enxofre ou oxigénio, obtêm-se os compostos de mercúrio inorgânico, também designados como sais de mercúrio (sais mercuriosos e mercúricos). Por outro lado, se um átomo de mercúrio se liga covalentemente a pelo menos um átomo de carbono, dá origem a compostos de mercúrio orgânico (metilmercúrio, etilmercúrio, fenilmercúrio) (Soleimani, 2022)

<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>80 200,59 1,2</p> <p>357 -38,4 16,6</p> <p>Hg</p> <p>(Rn)4f¹⁴5d¹⁰6s²</p> <p>Mercurio</p> </div>		Mercurio elemental	Mercurio inorgánico		Mercurio orgánico
	Formas del mercurio	Hg^0	Hg^{2+}	Hg^+	CH_3Hg^+
	Estados de oxidación	-	2+	1+	2+

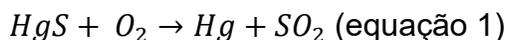
Figura 4. Ilustração das formas do mercúrio com os respectivos estados de oxidação (Soleiman, 2022).

2.4.3.2. Fontes naturais e antropogénicas do mercúrio

O mercúrio existente no ambiente pode ter origem natural e antropogénica. As principais fontes de mercúrio para o ambiente (ar, água, solo e sedimentos) podem ser agrupadas em quatro categorias. (Bose, *et al.*, 2010).

i. Fontes de ocorrência natural

A actividade vulcânica e erosão e degradação das rochas; reemissão de mercúrio que foi previamente depositado através de processos naturais e/ou antropogénicos, em solos, sedimentos, água, aterros sanitários e em depósitos de resíduos; disseminação na atmosfera, devido à queima de combustíveis fósseis e à fundição de metais como o ouro e o zinco; descarga devido ao uso de mercúrio em produtos e processos de manufatura. O mercúrio raramente aparece livre na natureza e encontra-se principalmente na forma de um minério, denominado por cinábrio (HgS). É geralmente por aquecimento do cinábrio, seguido de condensação (Equação 1) (Micaroni *et al.*, 2000), que se obtém o mercúrio líquido.



ii. Fontes de ocorrência antropogénicas

São relevantes para muitas das emissões atmosféricas, e que contribuem consideravelmente para o ciclo do mercúrio, nomeadamente: combustão de carvão; mineração e produção de metais; fabrico de cloro e soda; combustão ou incineração de resíduos que contêm mercúrio (Oliveira, 2004).

O Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP – United Nations Environmental Program) estima que o total das emissões para a atmosfera de mercúrio (tanto de fontes antropogénicas como fontes naturais) varie entre 4400 e 7500 toneladas por ano, enquanto a Agência de Proteção Ambiental (EPA – Environmental Protection Agency) estima que 50 a 70% das emissões atmosféricas provenientes de fontes antropogénicas advêm da queima de combustíveis fósseis, principalmente na China, Índia e em outros países Asiáticos.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), os níveis de mercúrio presentes na água da chuva podem variar entre 5 e 100 ng/L. Os níveis de mercúrio que ocorrem naturalmente em águas subterrâneas e superficiais são inferiores a 0,5 µg/L, embora depósitos de minerais locais possam originar níveis mais elevados nas águas subterrâneas.

2.4.3.3. Bioacumulação do mercúrio

Uma vez transportado para os ecossistemas aquáticos, o Hg pode ser bioacumulado por diferentes grupos de organismos, como organismos planctônicos, plantas aquáticas e peixes. Nos ecossistemas terrestres, o Hg armazenado nos solos e nas folhas pode ser transportado para os insectos. O desmatamento e a conversão de áreas nativas pela agricultura e pecuária, por exemplo, podem resultar na maior emissão de Hg para a atmosfera, assim como na intensificação do transporte do Hg para os corpos d'água. A figura 5 ilustra a operação completa da bioacumulação, de forma detalhada, onde o vermelho indica o contaminante que se acumula no ser vivo (Drouillard, et al., 2024)

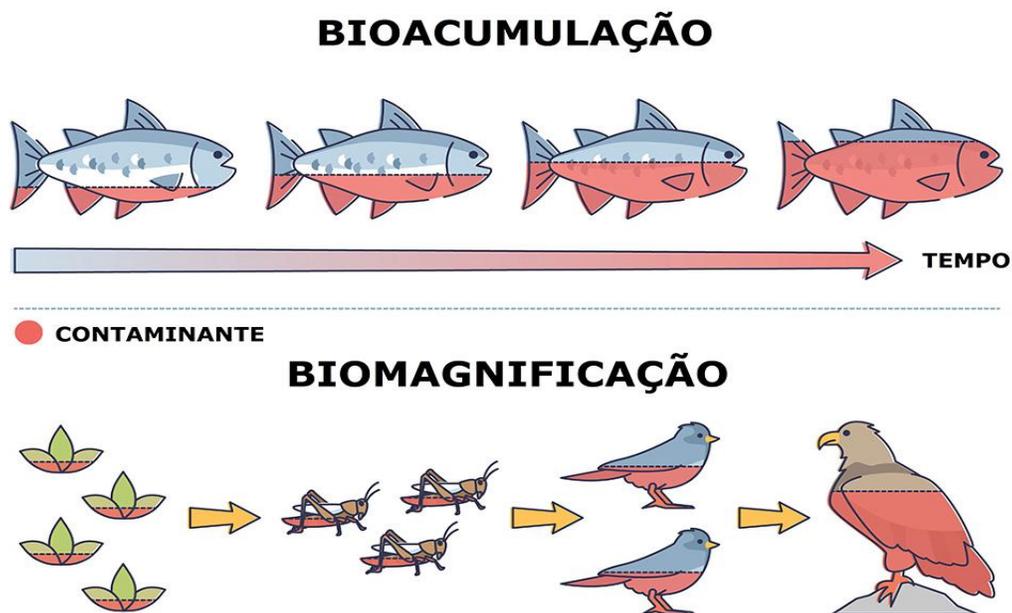


Figura 5. Na operação da bioacumulação do Hg em seres vivos (Drouillard, et al., 2024).

2.4.3.4. Toxicidade do mercúrio e exposição humana

O desastre ambiental mais relevante que expôs os efeitos tóxicos do mercúrio ocorreu em 1953 na Baía de Minamata, no sudoeste do Japão. Uma indústria química da Chisso Corporation utilizava sulfato de mercúrio como catalisador para a produção de ácido acético e derivados, e cloreto de mercúrio como catalisador na produção de cloreto de vinilo, sendo o metilmercúrio um produto secundário na síntese do acetaldeído. O metilmercúrio presente no efluente, que era descarregado diretamente na baía, contaminou a biota marinha e a água, chegando até a população através do consumo de peixes e marisco. (Vunjanhe, 2009)

A “Doença de Minamata” foi oficialmente descoberta em 1956, quando uma criança foi hospitalizada com mãos e pés paralisados. Desde 1953, foram observados diversos efeitos, como o entorpecimento dos dedos, lábios e língua de diversas pessoas, morte de peixes, e de outros animais. Cerca de 20% da população de Minamata morreu e muitos sobreviventes ficaram permanentemente incapacitados. Em 1968, o uso de mercúrio na produção de acetaldeído foi interrompido. (Selemane, 2010)

Os casos de toxicidade devido à ingestão acidental de mercúrio metálico (por exemplo, resultante da rutura de um termómetro) são raros. Este facto é justificável pela pequena absorção deste metal no trato gastrointestinal. Com uma exposição crónica ao vapor de mercúrio, os efeitos principais que se observam, são ao nível do sistema nervoso central (Tian, *et al.*, 2020). Este tipo de exposição ocorre principalmente nos mineiros, dentistas e trabalhadores que tenham contato com o mercúrio. Nestas situações, os principais sintomas apresentados variam desde tremores até distúrbios psicológicos e podem também levar a danos no sistema imunológico. Uma vez absorvido, o mercúrio elementar é distribuído pelos tecidos ricos em gordura (Kabenge *et al.* 2017).

No nosso corpo, cerca de 7 a 8% do mercúrio ingerido através dos alimentos é absorvido; a absorção do mercúrio ingerido pela água ronda os 15% ou menos, dependendo do composto (OMS, 2005). Na forma orgânica, os compostos de mercúrio (por exemplo o metilmercúrio) podem entrar na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis no sistema nervoso central. Devido ao facto de ser lipofílico, o mercúrio é transferido através da placenta, expondo o feto e causando-lhe problemas neurológicos e má formação

cefálica (Kabenge *et al.* 2017). A lipossolubilidade dos compostos de mercúrio orgânico também facilita a sua passagem através dos tecidos, sendo que estes compostos também podem ser absorvidos pela pele e pelo trato gastrointestinal. (Tang *et al.*, 2013).

Na água potável, o teor em mercúrio é geralmente reduzido (0,01 a 0,03 µg/L), mas podem encontrar-se, eventualmente, teores mais elevados, quando se utilizam canalizações de plástico, onde este metal é utilizado. Nestas águas, a forma mineral é predominante e, dada a sua baixa assimilabilidade, são raras as intoxicações por mercúrio através da água (Syversen *et al.*, 2012). Segundo a EPA, a dose máxima tolerável para o Homem é de 0,3 µg/m³ para o mercúrio elementar e 0,1 µg/kg de peso corporal/dia para o metilmercúrio.

2.4.3.5. Ciclo de Mercúrio

Segundo Ping Jiang *et al.* (2018), O ciclo do mercúrio envolve uma série de processos naturais e antropogénicos pelos quais o mercúrio é liberado, transportado, transformado e acumulado em diferentes compartimentos do meio ambiente. O ciclo do mercúrio pode ser dividido em vários estágios:

1. Liberação na Atmosfera:

- ❖ A principal fonte antropogénica de liberação de mercúrio na atmosfera é a queima de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural, em processos industriais e geração de energia.
- ❖ Processos naturais, como a atividade vulcânica, também podem liberar pequenas quantidades de mercúrio na atmosfera.

2. Deposição Atmosférica:

- ❖ O mercúrio liberado na atmosfera pode se depositar na superfície da Terra por meio da deposição atmosférica, incluindo precipitação (chuva e neve) e sedimentação seca.

3. Transformação em Metilmercúrio:

- ❖ O mercúrio depositado em corpos de água pode ser transformado por bactérias anaeróbias em uma forma mais tóxica chamada metilmercúrio. Este processo ocorre principalmente em ambientes aquáticos, como lagos e rios.

4. **Acúmulo nos Sedimentos:**

- ❖ O metilmercúrio tende a se acumular nos sedimentos aquáticos, onde pode ser convertido novamente em mercúrio inorgânico ou ser absorvido por organismos aquáticos.

5. **Biomagnificação na Cadeia Alimentar:**

- ❖ O metilmercúrio pode se acumular em organismos aquáticos, especialmente em peixes predadores de topo na cadeia alimentar, como tubarões e peixes grandes.
- ❖ Quando organismos consomem presas contaminadas, o metilmercúrio se acumula em concentrações mais elevadas nos níveis tróficos superiores, processo conhecido como biomagnificação.

6. **Exposição Humana:**

- ❖ A principal via de exposição humana ao mercúrio é através do consumo de peixes e frutos do mar contaminados, que contêm concentrações elevadas de metilmercúrio.

7. **Impactos na Saúde:**

- ❖ A exposição crônica ao mercúrio, especialmente ao metilmercúrio, pode ter efeitos adversos na saúde humana, incluindo danos neurológicos, desenvolvimento fetal prejudicado e problemas renais.

8. **Ciclo Terrestre:**

- ❖ Parte do mercúrio depositado no solo pode ser transformado e volatilizado de volta para a atmosfera, fechando o ciclo terrestre do mercúrio.

É importante entender o ciclo do mercúrio para desenvolver estratégias eficazes de gestão e controle da poluição por mercúrio, conforme a figura 6 tem-se a ilustração do ciclo de mercúrio, seja de fontes naturais ou antropogênicas. A conscientização sobre as fontes de liberação e os processos envolvidos é crucial para mitigar os impactos negativos do mercúrio no meio ambiente e na saúde humana.

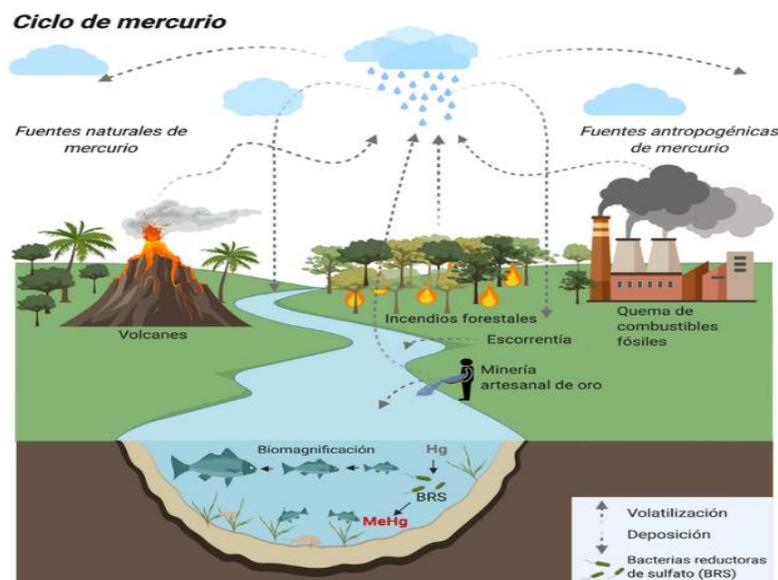


Figura 6. Ilustração detalhada do ciclo de mercúrio (Wade, 2013).

2.5. Principais fontes de poluição por mercúrio

Segundo COME *et al.*, 2021 mercúrio pode ser emitido no meio ambiente a partir de várias fontes, sendo as principais:

- ❖ Emissões atmosféricas de atividades industriais;
- ❖ Mineração de ouro;
- ❖ Queima de carvão;
- ❖ Resíduos industriais e de saúde;
- ❖ Incêndios florestais;
- ❖ Erosão do solo;
- ❖ Descarte inadequado de produtos contendo mercúrio;
- ❖ Despejo de efluentes industriais em corpos de água.

2.6. Analisador de Mercúrio LUMEX

Em virtude da análise do mercúrio contido na água, em referência a este trabalho foi usado o analisador LUMEX (RA-915M, ZEEMAN MERCURY ANALYZER). O analisador de mercúrio LUMEX é utilizado por milhar de laboratórios em todo o mundo para pesquisa, aplicações ambientais e industriais.

i. RA-915M

O RA-915M é um analisador de mercúrio ultra-sensível e altamente seletivo que permite operação em tempo real para ar e gases em condições laboratoriais e de campo. Além disso, o RA-915M é um analisador multifuncional portátil versátil capaz de analisar amostras gasosas, líquidas e sólidas quando combinado com o acessório de vapor frio RP-92 e o acessório de pirólise PYRO-915+. Sua ampla faixa de medição dinâmica cobre até seis ordens de grandeza. O analisador é robusto e fácil de usar. Está equipado com uma célula de teste de verificação de desempenho incorporada e função zero automática. Sem produtos químicos, sem gás transportador e sem uso de zero gás para sua operação. A figura 7 faz a ilustração do analisador RA-915M.



Figura 7. Analisador de mercúrio RA-915M.

ii. Acessório RP-92

O acessório RP-92 foi projetado para a análise rápida de amostras líquidas usando a técnica clássica de vapor frio, como indica a figura 8 :



Figura 8. Ilustração do acessório RP-92.

2.6.1. Espectroscopia Zeeman

A operação de todos os analisadores de mercúrio Lumex é baseada no diferencial de espectrometria de absorção atômica Zeeman usando modulação de alta frequência de polarização da luz (ZAAS-HFM).

2.6.2. Vantagens dos analisadores LUMEX

Segundo (LUMEX) analisadores são instrumentos supersensíveis e altamente selectivos em tempo real que não requerem qualquer produto químico, transportador ou zero gases para a operação. A maioria das amostras são analisadas diretamente evitando a preparação de amostras demoradas e sem pré-concentração na armadilha de ouro.

Os ensaios do presente trabalho de conclusão do curso foram realizados com base no acessório RP-92 acoplado a um computador que possibilitou a visualização dos resultados, e a configuração do equipamento.

2.6.3. Aplicações dos analisadores LUMEX

Afim de indicar a variabilidade da aplicação do instrumento LUMEX, tem-se a tabela 1 que indica as aplicações de acordo com a área em estudo.

Tabela 1. Aplicações dos analisadores de mercúrio (Lacerda, 1997)

Aplicações	Observações
Ambiental	Análises de solos e sedimentos, ar ambiente, águas naturais e águas residuais, precipitações e filtros.
Indústria de petróleo e gás	Monitoramento de gás de hidrocarbonetos, análises de petróleo bruto e condensado de gás, águas residuais e água estratal, monitoramento dos gases de combustão, carvão, lamas, etc.
Análise de alimentos	Análises de todos os tipos de produtos alimentícios (peixe, carne, cereais, vegetais, bebidas, etc).
Indústria química	Análises de gases de processo, controle de qualidade, pesquisa de catalisador.

2.7. Metodologias de coleta, preservação e armazenamento de amostras de água para análise de mercúrio

A escolha correta do procedimento a ser seguido deve levar em consideração múltiplos fatores, como, por exemplo, a qualidade da água amostrada, o tipo de garrafa utilizada na coleta e o tempo de armazenamento até a análise. Novas metodologias têm sido discutidas a fim de simplificar os procedimentos, reduzir custos e aumentar o tempo de estoque das amostras. Estes métodos são discutidos avaliando a realidade dos laboratórios de pesquisa, que buscam a validação de metodologias alternativas porque os protocolos muitas vezes sugerem materiais pouco disponíveis ou de alto custo ou ainda sugerem uma estrutura laboratorial inexistente na maioria das instituições de pesquisa. (EPA, 2006).

2.7.1. Frascos de coleta

A escolha correta do tipo de garrafa que será utilizada para a coleta e o armazenamento das amostras de água é fundamental. Vários tipos de materiais já foram testados como frascos de coleta (PVC, polipropileno), e foi observado que muitos deles interagem com amostra, alterando a concentração de algumas espécies mercuriais em horas ou dias.

Por isso, o ideal é que o material da garrafa seja relativamente inerte para que não modifique a estabilidade das espécies mercuriais presentes. Em geral, materiais como o politetrafluoretileno (PTFE ou Teflon) e vidro de borossilicato têm sido recomendados. O quartzo é um dos materiais que poderia ser empregado, no entanto, devido ao seu alto custo, sua utilização em análises laboratoriais rotineiras é impraticável(EPA, 2006).

Apesar do baixo custo, as garrafas de vidro são mais frágeis e pesadas do que as de PTFE, o que pode resultar, respectivamente, na perda de amostras e em altos custos de transporte. Garrafas de polietileno não são adequadas para coleta e armazenamento de

amostras de água para análise de mercúrio. As paredes internas das garrafas de polietileno têm sítios ativos que podem causar a rápida degradação do mercúrio orgânico e a interconversão entre espécies mercuriais. Este tipo de garrafa possibilita a perda de mercúrio por adsorção, redução e a difusão de Hg gasoso, especialmente o mercúrio elementar, devido à sua porosidade. O polietileno de baixa densidade permite maior difusão que o de alta densidade, mas ambos são inadequados para a coleta e armazenamento de amostras de água.

Garrafas de politereftalato de etileno (PET) foram testadas para a coleta e o armazenamento de água e demonstraram resultados semelhantes às de vidro e PTFE para algumas espécies mercuriais. A PET é uma alternativa para vários dos problemas supracitados, como fragilidade, peso no transporte, disponibilidade e preço no mercado (EPA-2000).

2.8. Quantificação de mercúrio em águas de consumo humano

2.8.1. Principais técnicas

Segundo a EPA, os métodos mais apropriados e que são utilizados actualmente são a espectroscopia de absorção (CV-AAS) e espectroscopia de fluorescência (CV-AFS) acoplados com atomizador de vapor frio. Dada a elevada volatilidade do mercúrio, não há necessidade de equipamentos adicionais para ocorrer atomização (Micaroni *et al.*, 2000). Além disso, estas técnicas têm a vantagem de não ser necessária a pré-concentração da amostra.

Na literatura são ainda mencionados outros sistemas de detecção do Hg como:

- A espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido por microondas (MIP-AES) (Reuther *et al.*, 1999);
- Detecção de emissão de plasma (PED) (Bettmer *et al.*, 1995);
- Detecção por captura eletrônica (ECD) (Wasik *et al.*, 1998);
- Plasma de indução acoplado a espectrometria de massa (ICP-MS) (Chen *et al.*, 2009);
- Plasma de indução acoplado a espectrometria de emissão ótica (ICP-OES) (Cervený *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2008);

- Métodos eletroquímicos (Gao e Huang, 2013; Martín-Yerga *et al.*, 2013);
- Espectroscopia de UV-Vis (Yin *et al.*, 2012).

A espectroscopia atômica é a técnica mais utilizada para a determinação de mercúrio em águas de consumo. Esta técnica pode funcionar por emissão, absorção ou fluorescência atômica, com atomizadores de chama, câmara de grafite, vapor frio ou plasma. Um dos primeiros atomizadores a ser utilizado em conjunto com a espectroscopia de absorção e fluorescência atômica foi o de chama. No entanto, este é pouco sensível para a determinação de mercúrio, e além disso, podem haver interferências provenientes dos gases utilizados pela chama, como a supressão de fluorescência ou ruído de fundo elevado. Assim, esta técnica de atomização tornou-se desaconselhável para a determinação de mercúrio (Harris, 2008).

2.8.1.1. Espectroscopia de fluorescência atômica de vapor frio

O mercúrio é considerado um bom elemento para ser quantificado por fluorescência atômica, uma vez que apresenta pressão de vapor adequada (0,266 Pa a 298 K), o que permite que o vapor seja medido à temperatura ambiente, não necessitando de uma fonte para gerar esse vapor (Sylwan e Thorin, 2021).

Os elétrons presentes nos átomos de mercúrio passam do estado fundamental para o estado excitado, quando expostos a uma radiação com o comprimento de onda de 253,7 nm e voltam ao estado fundamental a esse mesmo comprimento de onda (fluorescência ressonante) (Harris, 2008). Contrariamente à radiação de excitação, a fluorescência é omnidirecional e pode, por isso, ser detetada usando um fotomultiplicador ou foto díodo UV. Quando a energia da radiação de excitação é superior à energia da fluorescência, os elétrons podem ficar excitados eletrônica e vibracionalmente. Desta forma, após o processo de absorção há um relaxamento vibracional através de processos não radiativos para o seu estado vibracional fundamental e só depois se dá o decaimento radiativo (fluorescência) (Atkins e de Paula, 2006). De acordo com a figura 9, o equipamento de fluorescência atômica com vapor frio utilizado para a quantificação de mercúrio na Universidade de Aveiro, juntamente com um diagrama que representa esquematicamente o processo de quantificação de mercúrio por esta técnica, desde a

sucção dos reagentes até ao detetor, que se encontra ligado a um computador com software apropriado.

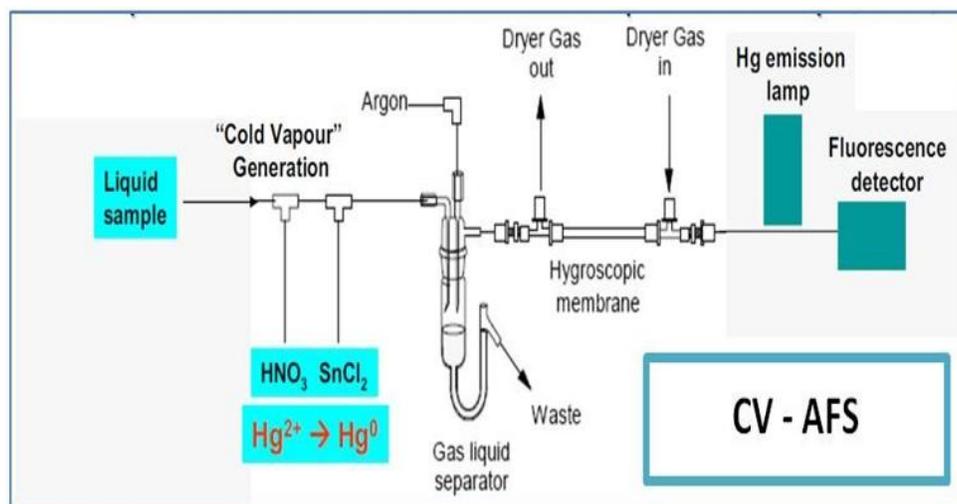
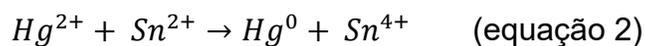


Figura 9. Esquema da técnica de fluorescência atômica de vapor frio para quantificação de mercúrio (Atkins e de Paula, 2006).

A amostra, o branco (normalmente água ultrapura) e o agente redutor (SnCl_2) são retirados dos recipientes nas proporções requeridas pela reação química, através de bombas peristálticas, em direção à célula de mistura, programada para direcionar alternadamente o branco ou a amostra. A reação de redução ocorre na célula de mistura onde o agente redutor em meio ácido reage com a amostra, reduzindo o Hg^{2+} em solução a mercúrio elementar (Hg^0), de acordo com a seguinte reação (Equação 2):



Os produtos resultantes são bombeados para uma célula de separação gás-líquido, onde o gás de arraste (árgon) é borbulhado, promovendo a passagem do Hg^0 dissolvido na solução para a corrente gasosa. Antes de entrar no detetor, a corrente gasosa atravessa uma membrana de secagem, onde circula ar, para remover o vapor de água, pois este pode originar fenómenos de quenching (Sanchez-Rodas *et al.*, 2010; Sychra *et al.*, 1975) (Figura 7). Finalmente, o vapor de mercúrio chega ao detetor para ser quantificado.

2.8.1.2. Espectroscopia de absorção atômica de vapor frio

Outra forma de interação da radiação eletromagnética com a matéria é a absorção. (Welz, 1999). Na Figura 10, é representado um esquema simplificado da técnica de espectroscopia de absorção atômica, e respetivo equipamento para a quantificação de mercúrio.

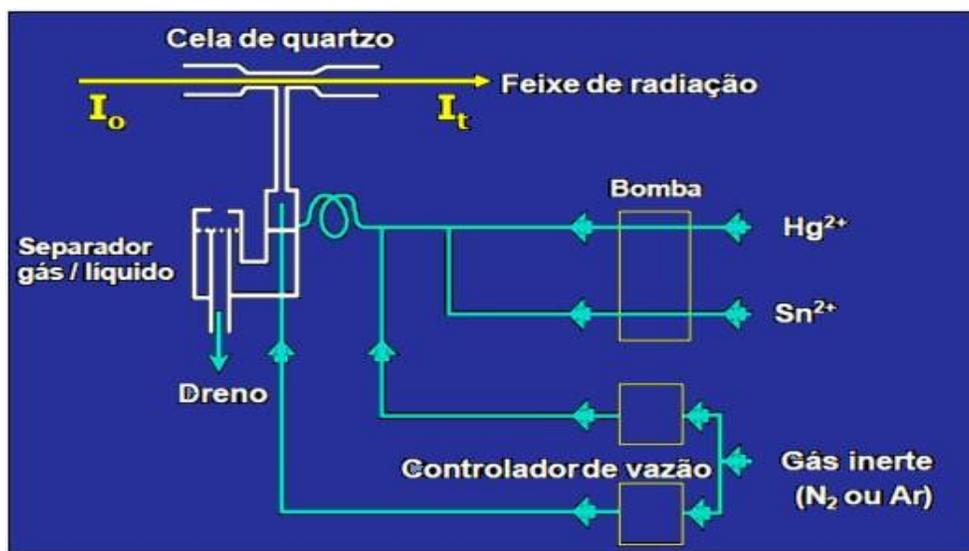


Figura 10. Esquema da técnica de absorção atômica de vapor frio para quantificação de mercúrio (Welz, 1999).

À semelhança da técnica de fluorescência atômica de vapor frio, a atomização do mercúrio ocorre quando o Hg^{2+} é reduzido a Hg^0 por reação com o cloreto estânico ($SnCl_2$), em meio ácido (Equação 2). O Hg^0 é removido da solução pelo borbulhar do gás árgon. O vapor de mercúrio é transportado pelo árgon até a uma célula de quartzo, colocada no percurso óptico do espectrofotómetro, medindo-se em contínuo a absorvância da radiação de comprimento de onda 253.7 nm, emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio (Silva, 2006). De modo a evitar a condensação de gotas de vapor de água na célula, que são arrastadas da solução com o vapor de mercúrio, a célula é mantida quente durante todo o processo de determinação do elemento.

Quando se usa o método com pré-concentração do vapor de mercúrio em fio de ouro, existe um tubo de quartzo que contém um fio de platina revestido electroliticamente de ouro, que é envolvido por uma resistência eléctrica. Este tubo é colocado entre o frasco

de reação e a célula de absorção atômica. O mercúrio gerado durante a reação de redução é transportado pela corrente de argon até ao fio de ouro, onde é quantitativamente amalgamado. Posteriormente, o fio é aquecido, sendo o mercúrio libertado e transportado pelo gás de arraste até à célula de absorção. Para arrefecer rapidamente o fio e prosseguir com uma nova pré-concentração de outra amostra, faz-se passar uma corrente de ar durante alguns segundos. Este método de determinação é mais sensível, obtendo-se um limite de detecção cerca de dez vezes inferior ao da técnica sem amalgamação (Leopold *et al.*, 2010).

2.9. Descrição da província alvo da extração das amostras

A província de Tete, com uma área de 100724 km², localiza-se na zona centro de Moçambique e é limitada a nordeste pela República do Malawi, a noroeste pela República da Zâmbia, a sudoeste pela República do Zimbábue; e a Sul pelas províncias de Manica, Sofala e Zambézia (Figura 11). Dados do IV Recenseamento Geral da População e Habitação realizado em 2017 apontam que a província tem cerca de 2650000 habitantes. (Come *et al*, 2021).

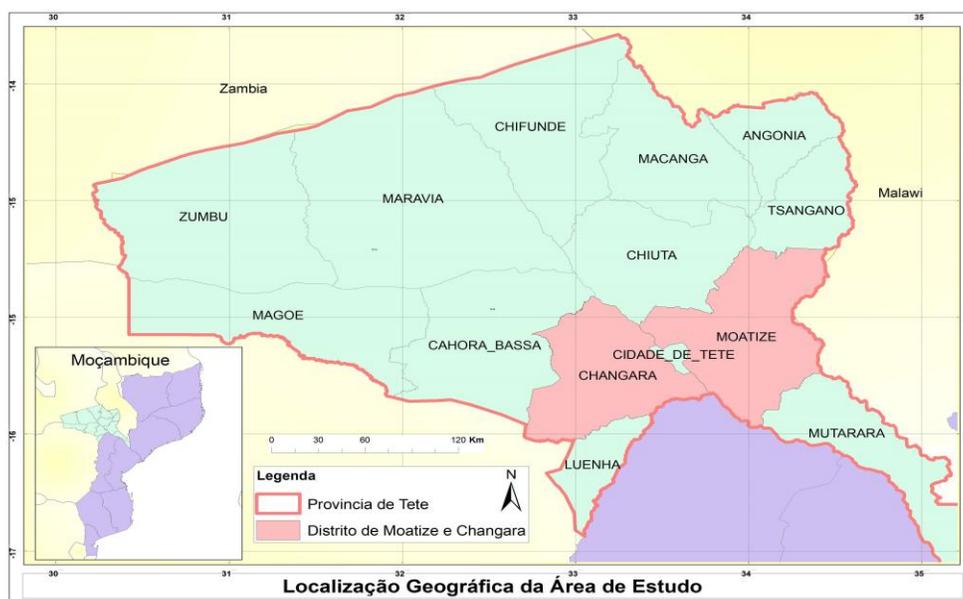


Figura 11. Localização geográfica da província de Tete (Come *et al*, 2021).

Segundo o relatório da MIREME 2022, em Cahora-Bassa, na localidade de Chitima, encontra-se o segundo maior aglomerado de centros de processamento, localmente

designado por praças. As praças são compartimentos localizados dentro das habitações, muito fechadas. Os operadores processadores ficam mais expostos pelo facto de trabalharem em local extremamente fechado.

Conforme indicado na figura 12, tem-se a praça, o local onde ocorre o processo da extração do ouro, nas residências dos operadores, onde as condições não são das melhores naquele local.



Figura 12. a) Praça na localidade de Chitima, (b)Local de descarte da água usada na lavagem do minério. (MIREME, 2022).

3. METODOLOGIA DE ANÁLISE

3.1. Análise do ar

Quanto a análise do mercúrio no ar, foi usado o analisador de mercúrio Lumex com referência RA-915M, que é um analisador portátil, e este possibilitou a realização das análises no local e os resultados foram disponibilizados, para a interpretação e discussão. O local de leitura da concentração do mercúrio pelo portátil RA-915M no ar está patente na Figura 13.



Figura 13. Medição de concentrações de mercúrio no ar nos locais de processamento (MIREME, 2022).

3.2. Análise da água

A água após ter sido colectada foi levada ao laboratório na Faculdade de Medicina da Universidade Eduardo Mondlane, e nesse local foi feita a determinação da concentração do mercúrio na água, pelo analisador Lumex RA-915M acoplado ao RP-92.

3.2.1. Parte experimental

As análises das concentrações dos metais pesados, provenientes de Tete do distrito de Cahora-Bassa foram feitas no Laboratório da Faculdade de Medicina, com disposição de reagentes, materiais e equipamentos seguintes:

3.2.2. Reagentes

- ❖ Água destilada;
- ❖ NaOH- Hidróxido de sódio;
- ❖ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Dicloreto de estanho dihidratado;
- ❖ KMnO_4 -Permanganato de potássio;
- ❖ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - Peroxodissulfato de potássio;
- ❖ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ - Cloridrato de hidroxilamina;
- ❖ H_2SO_4 -Ácido sulfúrico;
- ❖ HNO_3 -Ácido nítrico.

3.2.3. Materiais

- ❖ Balões volumétricos (1000, 100 e 25mL);
- ❖ Copos de Becker resistentes à calor (50, 100 e 500mL);
- ❖ Luvas;
- ❖ Mascara;
- ❖ Óculos transparentes;
- ❖ Seringas;
- ❖ Papel de filtro;
- ❖ Microfiltro de membrana (diâmetro=25mm; porosidade=0,45 μm).

3.2.4. Equipamentos

- ❖ Balança analítica;
- ❖ Destilador;
- ❖ Analisador de mercúrio (Zeeman RA-915M, LUMEX, Pyro-925 e RA-915M);
- ❖ ICP/OES, SHIMADZU, ICPE-9820.

3.2.5. Material de referência

Segundo o ABNT ISO Guia 30:2016, um material de referência é um material que possui de forma suficiente uma homogeneidade e estabilidade, respeitando uma ou mais propriedades especificadas, que foi estabelecido como sendo adequado para o emprego pretendido deste material em um processo de medição. De forma mais resumida e breve,

um material de referência tem como objetivo avaliar, principalmente, a precisão de determinada medição analítica.

Tabela 3. Características do material de referência.

Referência	Conteúdo	C_{Hg} (mg/Kg)
SRM 1614e	3% HNO_3 e 2% HCl	$0,1016 \pm 0,0017$

3.2.6. Descrição das amostras

As amostras em estudo foram colectadas na Província de Tete, concretamente no distrito de Cahora-Bassa. As amostras são líquidas, e algumas são muito turvas em relação as outras como indicado na Figura 14.



Figura 14. Amostras de água provenientes de Tete (Cahora-Bassa).

3.2.7. Procedimento experimental

3.2.7.1. Preparação dos padrões de mercúrio

Os passos subsequentes da preparação dos padrões de mercúrio foram realizados de acordo com a manual do instrumento LUMEX disponibilizado no laboratório. No acto da preparação da solução padrão de mercúrio é necessário usar um CRM ($C_{Hg} = 1,0g/L$) rastreável de soluções de iões de mercúrio para todas as preparações. É de salientar que a análise dos padrões de mercúrio é usada para realizar o controlo analítico. O anexo contém os cálculos das soluções padrão.

A preparação dos padrões obedeceu a seguinte lei da diluição:

$$C_i * V_i = C_f * V_f \quad (\text{equação 3})$$

$C_{i,f}$ -Concentração (i-inicial; f-final)

$V_{i,f}$ -Concentração (i-inicial; f- final)

(a) Pré-filtração: uma vez que as amostras estavam turvas realizou-se a filtração inicial, ou seja, a pré-filtração para reduzir a turbidez das amostras como indicado na Figura 15:



Figura 15. Ilustração da pré-filtração das amostras.

(b) Filtração: por forma a completar a operação da filtração usou-se o filtro de seringa de náilon como indicado na Figura 16, a sucção e a filtração.

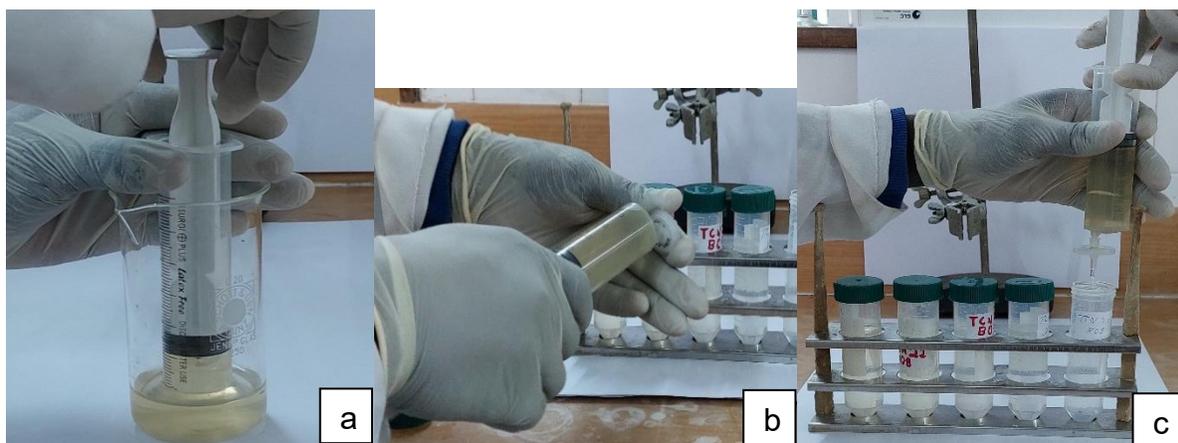


Figura 16. Filtração das amostras usando seringa de náilon, (a) Sucção do pré-filtrado, (b) Acoplamento do filtro e (c) Filtração usando seringa.

(c) Digestão:

Digestão é a decomposição das amostras por via húmida, sendo um processo de extração de elementos de amostra orgânicos e inorgânicos (sólido, líquido) empregando ácidos minerais e aquecimento para dissolvê-los. Para a realização das análises deste trabalho foi feita a digestão ácida. A finalidade da digestão ácida é a determinação de elementos em diferentes tipos de amostras, pois a digestão ácida quebra a matriz da amostra deixando os elementos de interesse para a análise espectroscópica.

As amostras de água devem passar pelo processo de digestão com permanganato de potássio para permitir uma análise quantitativa do mercúrio (*Hg*). A figura 17 mostra a coloração anterior e posterior a digestão.

A digestão seguiu a sequência de passos abaixo:

- i. Da amostra tira-se uma alíquota de 35ml;
- ii. Adiciona-se ácido sulfúrico concentrado no volume de 3,5ml;
- iii. Adição de ácido nítrico concentrado volume de 1ml;
- iv. Adição de permanganato de potássio 2ml;
- v. Adição de peroxodissulfato de potássio.

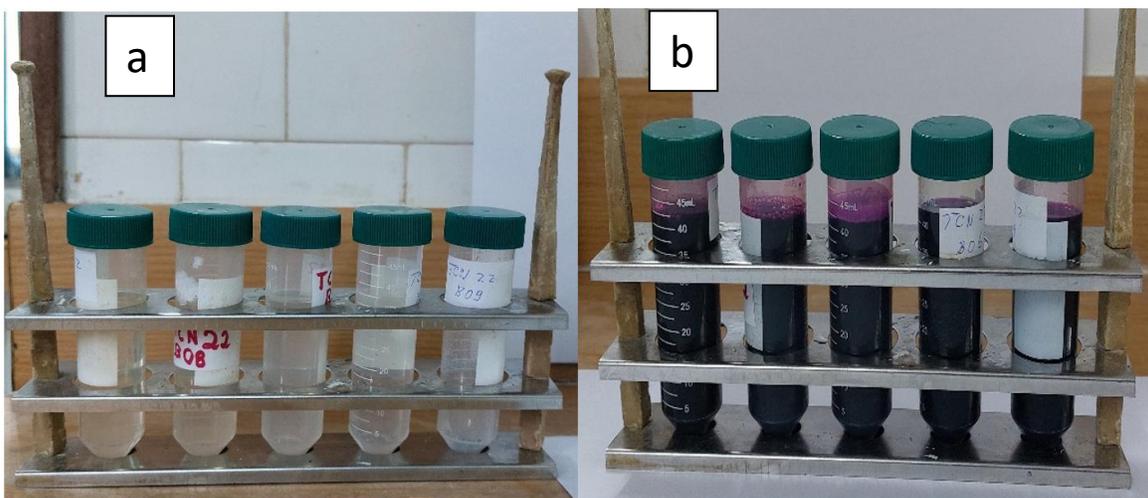


Figura 17. Ilustração da amostra antes e depois da digestão, (a) antes da digestão e (b) após a digestão.

3.2.7.2. Preparação da solução de permanganato de potássio ($KMnO_4$, 50g/l)

Faz-se a pesagem de 5g de permanganato de potássio, mede-se o volume de água destilada de 20-30ml, de seguida dissolve-se a massa de 5g de permanganato de potássio no volume de água destilada acima citado em um balão volumétrico de 100ml, depois preenche-se o balão com água destilada para perfazer o volume de 100ml. A solução deve ser conservada numa camara escura e é estável por 3 meses.

3.2.7.3. Preparação da solução de peroxodissulfato de potássio ($K_2S_2O_8$, 50g/l)

Faz-se a pesagem de 1.25g de peroxodissulfato de potássio, mede-se o volume de água destilada de 10-15ml, e são dissolvidos num balão volumétrico de 25ml, depois preenche-se o balão volumétrico com água destilada para perfazer o volume de 25ml. A solução deve ser usada somente depois da sua preparação, ou seja, usar somente a solução fresca.

(d) Análise de Hg, no analisador do mercúrio:

3.2.7.4. Preparação da solução de Cloridrato de hidroxilamina

Faz-se a pesagem de 2,5g de cloridrato de hidroxilamina, mede-se o volume de água destilada, e são dissolvidos num balão volumétrico de 25ml, depois preenche-se o balão volumétrico com água destilada para perfazer o volume de 25ml. A solução deve ser usada somente depois da sua preparação, ou seja, usar somente a solução fresca.

3.2.7.5. Preparação da solução de Hidróxido de sódio ($NaOH$, 30%)

Faz-se a pesagem de 30g de hidróxido de sódio, mede-se com uma o volume de 70ml de água destilada, e dissolve-se esse hidróxido de sódio num Becker resistente a calor e mexe-se com bastão de vidro. Após a dissolução, deixa-se a solução arrefecendo e após o arrefecimento transfere-se a solução num balão volumétrico a base de polietileno. A solução é estável por 1 mês.

3.2.7.6. Preparação da solução de cloreto de estanho dihidratado Tin (II) **($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)**

Meça 50ml de água destilada, adicione num erlenmeyer, cuidadosamente adicione 15ml de ácido sulfúrico concentrado, de seguida adicione 10g de cloreto de estanho dihidratado e gradualmente adicione no erlenmeyer contendo a mistura água e ácido sulfúrico até a dissolução total. De seguida deixa-se arrefecer a solução, e adiciona-se água destilada para perfazer o volume total de 100ml. A solução é estável por duas semanas, e deve ser conservada refrigerador nos seguintes limites de temperatura (2°C a 8°C).

3.2.7.7. Procedimento de análise no analisador de mercúrio LUMEX

Para a execução da análise no analisador LUMEX, procede-se com os seguintes passos:

1º: Adicionar 5ml da solução de hidróxido de sódio, no tubo de NaOH que se encontra devidamente rotulado, tem a função de neutralizar os vapores ácidos;

2º: Adicionar 5ml da solução de cloreto de estanho dihidratado, no tubo de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ que do mesmo modo se encontra rotulado, este que actua como redutor;

3º: Adicionar 5ml da amostra a analisar, no tubo contendo $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. A solução de hidróxido de sódio é adicionada uma e única vez nas análises, enquanto que a solução redutora é adicionada para cada análise a ser realizada.

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Análise do ar

A análise do mercúrio no ar é um processo importante para monitorar a presença desse metal tóxico na atmosfera, e esta análise foi feita pelo analisador Lumex RA-915M. O mercúrio é liberado no ar principalmente através de atividades industriais, queimadas e processos naturais, como a erosão do solo. A tabela 4 indica os resultados obtidos da análise do mercúrio no ar nos locais de processamento.

Tabela 4. Resultados da análise do ar, medidos nos locais de processamento (MIREME, 2022).

Ponto	Coordenadas	Altitude	CHg(ng/L)	Descrição do local de amostragem
1	S:15° 50' 34.9" E:32° 52' 15.6"	409	0-49,2	Local fechado sem muita circulação do ar
2	S:32° 52' 15.6" E:32° 52' 15.6"	409	0-7,39	Local fechado sem muita circulação do ar
3	S:15° 50' 31.9" E:32° 52' 20.5"	434	0,3-32,20	Local fechado sem muita circulação do ar
4	S:15° 50' 32.6" E:32° 52' 21.6"	435	0,2-7,12	Local fechado sem muita circulação do ar
5	S:15° 50' 30.5" E:32° 52' 21.0"	439	5700-500000	Local fechado sem muita circulação do ar
6	S:15° 50' 32.6" E:32° 52' 22.5"	436	0-3000	Local fechado sem muita circulação do ar
7	S:15° 50' 33.8" E:32° 52' 22.7"	435	0-11200	Local fechado sem muita circulação do ar
8	S:15° 50' 34.2" E:32° 52' 23.7"	437	0-8400	Local fechado sem muita circulação do ar
9	S:15° 50' 32.9" E:32° 52' 26.7"	444	0-5800	Local fechado sem muita circulação do ar
10	S:15° 50' 30.6" E:32° 52' 27.7"	443	0-2800	Local aberto possibilitando a circulação do ar

De acordo com a tabela 3, é notável que das concentrações medidas do mercúrio presente na corrente de ar, a concentração mínima é de 0 e a concentração máxima foi de 500000ng/L respectivamente. Fazendo uma comparação desses valores com o valor máximo admissível de mercúrio no ar estabelecido pela OSHA (Occupational Safety and Health Administration), que estabelece a concentração do mercúrio máxima admissível

no ar de $0,1\text{mg}/\text{m}^3$ equivalente a $(100\text{ng}/\text{L})$, verifica-se que os pontos 5,6,7,8,9 e 10 apresentam valores acima do valor máximo admissível de mercúrio no ar. Os pontos apresentados com valores acima do estabelecidos, foram determinados e estão altos pelo simples facto de se ter feito a análise de mercúrio no momento em que a operação de extração estava a decorrer na praça nos pontos específicos mencionados acima.

Bom o ponto 10 apresenta um local aberto com possibilitando a circulação de ar, que tem um valor próximo do ponto 6 que é um local fechado de sem muita circulação de ar, essa proximidade dos valores em locais com características totalmente distinta pode ser explicada pela quantidade de mercúrio doseada em cada meio, isto é, no meio aberto possibilitando a circulação do ar foi doseada uma quantidade de mercúrio elevada o que torna essa concentração de mercúrio no ar próxima a do mercúrio no ar do meio fechado que tenha sido doseada uma quantidade abaixo da quantidade do meio aberto.

Em um meio fechado o mercúrio permanece mais tempo pelo facto da ventilação ser fraca, condicionando deste modo a falta de renovação constante do ar, o que pode levar a uma acumulação gradual de mercúrio no ambiente interno.

Os pontos 1,2,3 e 4 apresentaram uma concentração de mercúrio abaixo da concentração máxima admissível, o que se explica pelo facto de terem sido feitas análises de tais locais sobre condições em que a extração estava parada nos pontos analisados, no momento da análise da concentração do mercúrio no ar. Deste modo a concentração do mercúrio analisada no ar é a concentração remanescente das actividades passadas, que se encontrava no meio acumulada, uma vez que os locais são fechados e com baixa circulação de ar.

De acordo com Massangaie 2021(ver figura 18), os níveis de mercúrio no ar, feitos no rio Revué, na Província de Manica, Moçambique, foram analisados valores de mercúrio abaixo do limite máximo admissível, devido ao facto de as análises terem sido feitas ao ar livre, onde era realizada a queima do amálgama. Está mesma concentração aumentava à medida que se aproximava do local da queima, entretanto não excedeu o valor máximo admissível.

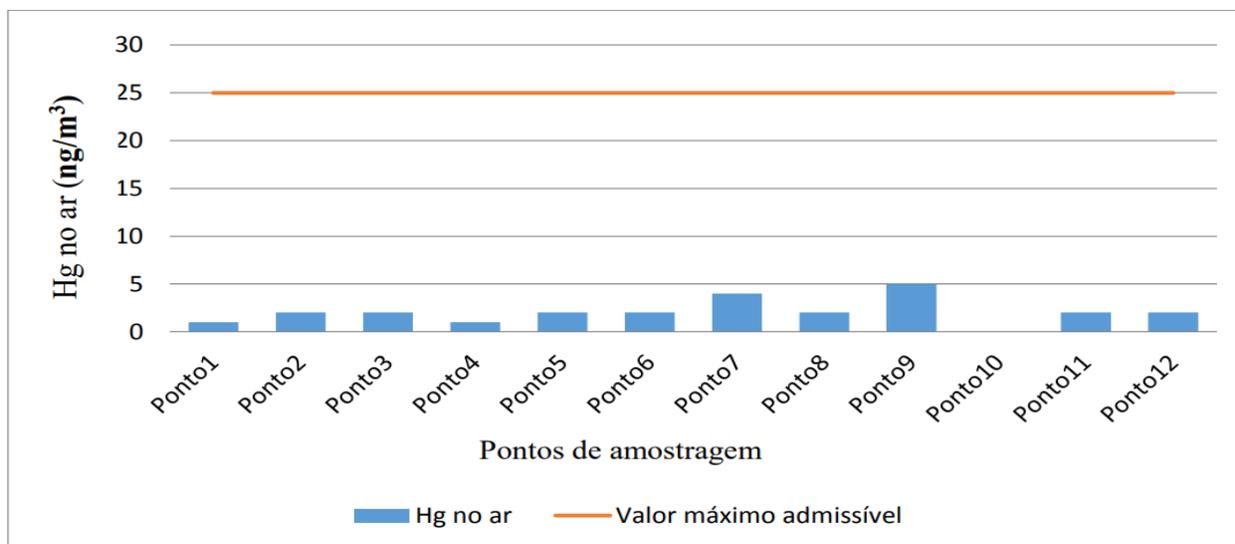


Figura 18. Níveis de Hg no ar (Massangaie 2021).

4.2. Análise da água

4.2.1. Análise dos padrões

As soluções padrões são soluções que possuem uma concentração exata e conhecida de uma substância específica. Elas são frequentemente usadas em laboratórios para calibrar instrumentos de medição, preparar curvas de calibração e garantir a precisão de análises químicas. A análise das soluções padrão é uma etapa crítica em muitos procedimentos laboratoriais. Aqui estão alguns pontos importantes sobre a análise dessas soluções:

- ❖ Preparação e certificação;
- ❖ Calibração de instrumentos;
- ❖ Curvas de calibração;
- ❖ Controle de qualidade;
- ❖ Rastreabilidade;
- ❖ Armazenamento adequado.

A solução padrão foi preparada usando o material de referência certificado, usando a água como o diluente, a tabela 3 abaixo indica os resultados obtidos da leitura em triplicata dos padrões.

Tabela 2. Apresentação dos resultados da leitura das concentrações dos padrões.

Padrão	C teórica (ng/L)	Leitura em triplicado (ng/L)			\bar{x}	S
1	25	20.2	24	23.8	22.67	2.14
2	100	119.3	139.1	148.8	135.73	15.04
3	500	552.1	555.8	655.4	587.77	58.60

A análise dos padrões é usada para a realização do controlo analítico, após terem sido analisadas as concentrações em triplicatas, conforme indicado na tabela 2, com os respectivos desvios padrões, sendo que o desvio padrão quanto maior for maior é a dispersão dos dados em relação á média, assim sendo a tabela 4 indica que o padrão de 500ml apresenta um desvio padrão maior, oque implica uma dispersão maior dos dados em relação a média, ao passo que os outros pontos indicam um desvio menor o que representa menor dispersão dos dados em relação a média. Pelos resultados acima citados, pode se afirmar que o instrumento apresenta uma maior dispersão quando sobre ele são feitas análises de concentrações de mercúrio maiores. Para concentrações menores a dispersão é menor e com crescimento da concentração a dispersão também aumenta. Deste modo pode se dizer que quanto maior for a concentração menor é a confiabilidade dos resultados e quanto menor for a concentração maior é a confiabilidade dos resultados fornecidos pelo instrumento.

4.2.2. Análise das amostras de água

A análise de amostras de água é crucial para avaliar a qualidade da água e garantir que atenda aos padrões estabelecidos para diversos usos, como consumo humano, industrial, agrícola e ambiental.

As amostras de água foram colectadas de maneira representativa, garantindo que reflitam com precisão as condições da fonte ou sistema de água em questão. A amostra foi preservada em um refrigerador para preservar a integridade de certos compostos.

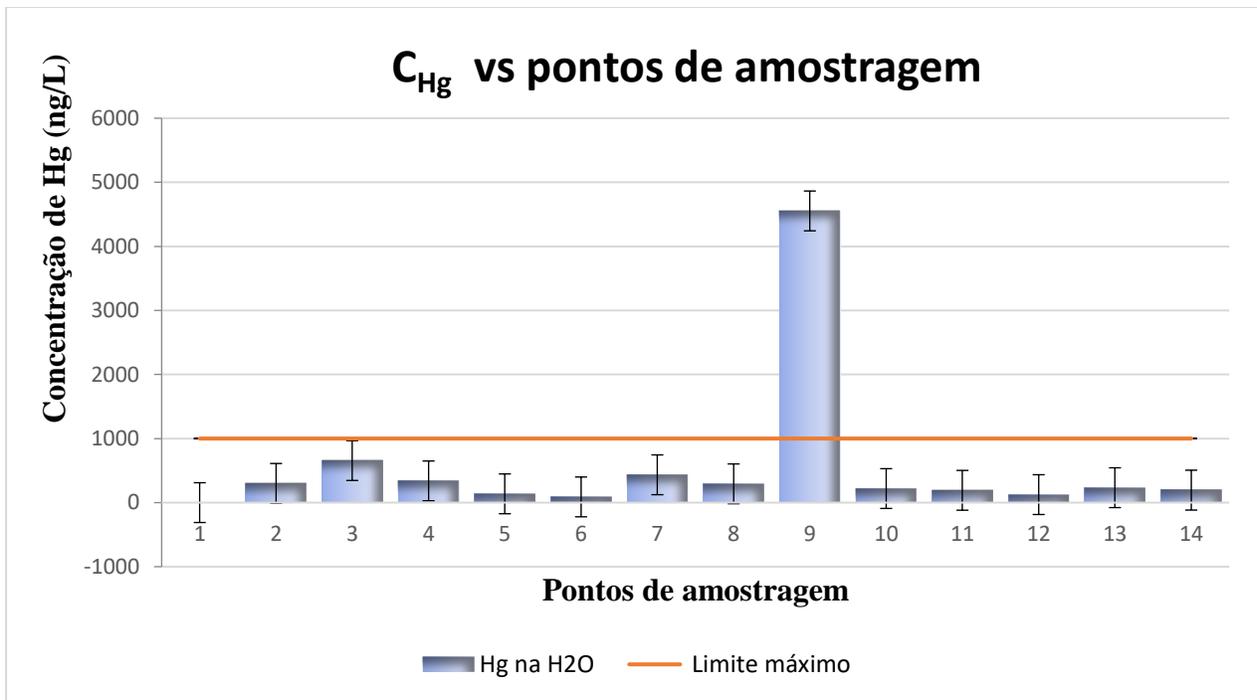


Figura 19. C_{Hg} vs pontos de amostragem, em amostras de água.

De acordo com gráfico da figura 19, nota-se que foram colectadas amostras em 14 pontos, 13 correspondentes a água tirada das bacias usadas na lavagem do minério e uma amostra, a amostra 1 correspondente a um poço em Tete, distrito de Cahora-Bassa. Deste tem-se a concentração mínima de mercúrio, registada na amostra de poço, que na verdade, não foi detectada pelo instrumento de medição Lumex, e uma concentração máxima detectada de 4487ng/L.

De acordo com o Boletim da República de Moçambique, de 2 de Junho de 2004 concentração máxima admissível de mercúrio para água de descarte é de 1000ng/L, do gráfico tem-se uma linha vermelha na horizontal indicando essa concentração máxima admissível na água, deste modo pode verificar pelo gráfico que o ponto de amostragem 9 apresenta uma concentração acima de do limite máximo estabelecido para a água potável. Significando deste modo que aquele ponto apresenta uma contaminação pelo mercúrio, pelo que está descrito no gráfico da figura 19. O que difere da pesquisa realizada pelo Massangaie 2021 no qual em todos pontos analisados o autor teve a concentração do mercúrio abaixo do nível máximo admissível conforme a figura 20.

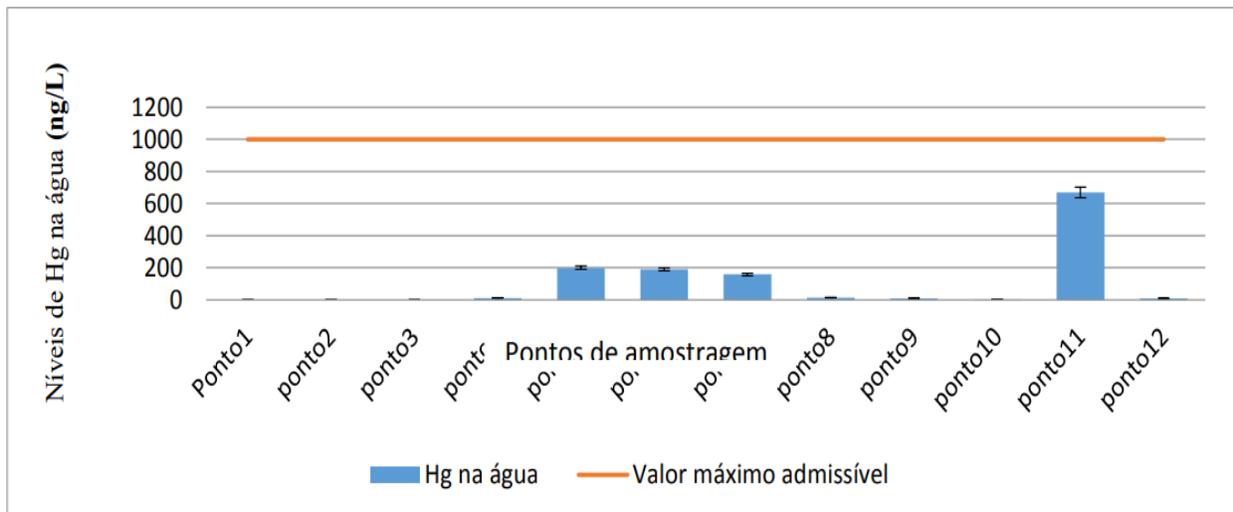


Figura 20. Níveis de Hg na água (Massangaie 2021)

4.3. Impactos ambientais

Diante das evidências apresentadas em relação à mineração artesanal de ouro, muitas vezes realizada por pequenos grupos de pessoas ou indivíduos utilizando métodos tradicionais e equipamentos simples, pode ter diversos impactos ambientais negativos. Na tabela 6, estão indicados os principais impactos ambientais associados à mineração artesanal de ouro:

Tabela 3. Impactos ambientais da mineração artesanal de ouro.

Impactos	Observações
Desmatamento e degradação do solo	Ao acessar depósitos de ouro pode se levar ao desmatamento florestal; A remoção da vegetação e o uso de técnicas de mineração podem resultar em erosão do solo e perda de fertilidade.
Poluição da água	Pelo uso de mercúrio e cianeto, que são produtos químicos fortes, usados na mineração podem contaminar cursos de água; O descarte inadequado de resíduos de mineração pode resultar em sedimentos, metais pesados e outros poluentes sendo transportados para rios e lagos.

Problemas a saúde pública	O uso de mercúrio na extração de ouro pode ter sérios impactos na saúde humana e ambiental, pois pode se acumular na cadeia alimentar, causando danos aos organismos e às comunidades locais que dependem desses recursos.
Conflitos socioambientais	A competição por recursos e a falta de regulamentação adequada podem levar a conflitos entre comunidades locais, mineradores artesanais e empresas maiores.
Problemas de Gestão de Resíduos	A disposição inadequada de resíduos de mineração pode resultar em grandes montantes de rejeitos, contribuindo para a degradação ambiental.

Para mitigar esses impactos, é crucial implementar práticas sustentáveis na mineração de ouro, promover regulamentações adequadas, incentivar a adoção de tecnologias mais limpas e envolver as comunidades locais no processo de tomada de decisões. Esforços para promover a responsabilidade ambiental e social na indústria extrativa são fundamentais para minimizar os danos causados pela mineração artesanal de ouro (IPCS).

4.4. Medidas de controle ambientalmente adequadas, que possibilitam a minimização da problemática retratada

O monitoramento é uma das formas de prevenção que deve ocorrer desde o início da lavra e durante os trabalhos de exploração do empreendimento, visando controlar a qualidade dos efluentes e reconhecer as modificações do meio para então poder mitigá-las. As medidas apresentadas abaixo são de controle ambientalmente adequadas a ver:

- ❖ Para áreas degradadas, deve se utilizar a revegetação e instalação de sistemas de drenagem em locais de lavras desactivadas;
- ❖ Não empregar o mercúrio; isto é a melhor alternativa é o uso de uma técnica mecânica e não química, ou seja, a completa substituição de mercúrio por técnicas gravimétricas em que são aplicados métodos que permitem ao garimpeiro a completa separação do ouro do sedimento. Essa separação

acontece em uma espécie de mesa vibratória que, ao triplicar, separa o cascalho, que é leve, do ouro, que é mais pesado;

- ❖ Segundo (Bitar, 1997), a melhor alternativa para minimizar os impactos causados pelo garimpo de ouro é a implantação de técnicas mais avançadas e menos agressivas ao solo, além do monitoramento dos rios onde há uso do mercúrio, mapeamento e contenção de rejeitos abandonados no solo e margens dos rios.

4.4.1. Solução proposta

i. Instalação de coluna de adsorção a base de carvão activado em pó

Avaliando o local em que são realizados os trabalhos, as praças estão situadas nas residências o que aumenta a probabilidade de inalação do mercúrio resultante da queima pela população nas proximidades e no próprio garimpeiro. Uma coluna de adsorção será instalada com a finalidade de remover o mercúrio que é libertado, durante a queima. Um Chaminé, dotado de carvão activado em pó pode ser projectado para reduzir as emissões de mercúrio proveniente da queima nas praças de Chitima. Neste âmbito o carvão activado em pó será injectado na corrente de gás para capturar o mercúrio antes que ele seja liberado na atmosfera.

ii. Instalação de filtro de água a base de carvão activado granular

Afim de tratar as águas de descarte, de igual modo a remover ou reduzir o mercúrio presente na água usada na lavagem, pode se instalar um leito filtrante. O filtro a ser instalado será injectado o carvão activado, que irá capturar o mercúrio antes da água ser jogada para o ambiente, o que ira remover ou reduzir significativamente a concentração de mercúrio na água contaminada.

4.4.1.1. Visão geral das actividades envolvidas na instalação da coluna de adsorção

i. Princípio de funcionamento

A coluna de adsorção é preenchida com carvão activado, o carvão activado tem uma estrutura porosa que permite a adsorção eficiente de mercúrio e outras impurezas presentes no fluxo de gás.

i. Preparação da coluna

Antes de ser utilizada, a coluna de adsorção de carvão activado pode ser preparada por meio da activação ou regeneração, que envolve a remoção de contaminantes adsorvidos anteriormente para restaurar a capacidade de adsorção do carvão.

A figura 21, faz a ilustração da planta de processamento do minério, e indica a unidade instalada para as unidades instaladas para a adsorção do mercúrio emitido durante a queima, e a unidade instalada para a adsorção do mercúrio presente na água usada para a lavagem do minério.

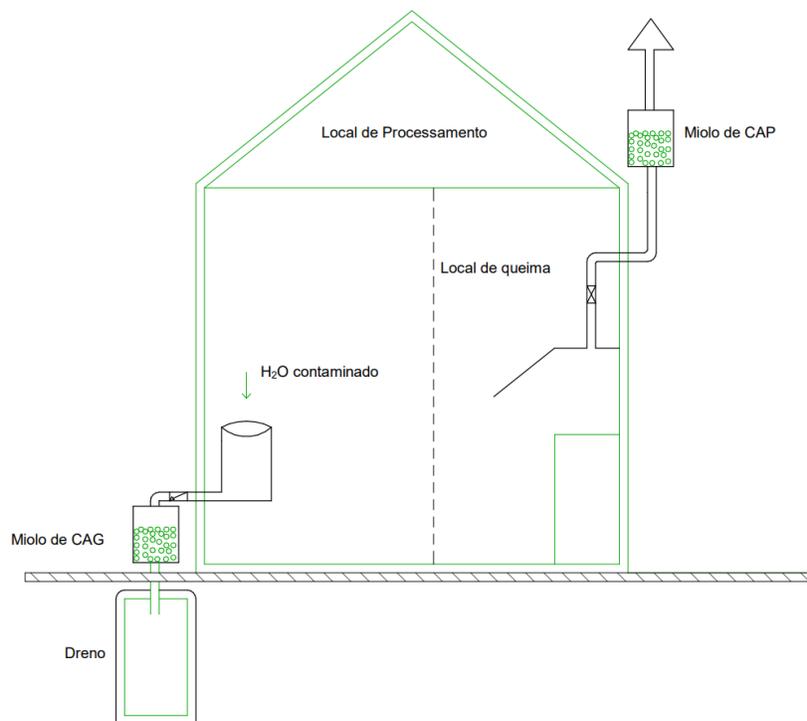


Figura 21. Planta de processamento com as unidades de adsorção instaladas. CAG- Carvão activado granulado, CAP- Carvão activado em pó.

ii. Fluxo de gás e líquido

O gás ou a água contaminada com mercúrio é direcionado para a coluna de adsorção. À medida que passa pela coluna, o mercúrio é adsorvido pela superfície do carvão activado.

iii. Retenção do mercúrio

O mercúrio adsorvido permanece na superfície ou nos poros do carvão activado. A eficiência da captura de mercúrio depende da qualidade do carvão activado, do tempo de contacto entre as espécies adsorvente e adsorvato, da temperatura e das condições do processo.

iv. Monitoramento e regeneração

Periodicamente, a coluna de adsorção é monitorada para verificar a eficiência da captura de mercúrio. Quando a capacidade de adsorção do carvão activado é atingida, a coluna pode ser regenerada por meio do processo como aquecimento, despressurização ou lavagem com solvente adequado para remover o mercúrio adsorvido e restaurar a capacidade de adsorção do carvão.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. Conclusões

O mercúrio é um dos metais mais perigosos e tóxicos, mesmo em baixas concentrações e não deve por isso estar presente em águas de consumo humano. Segundo o Boletim da República de Moçambique, de 2 de Junho de 2004 concentração máxima admissível de mercúrio para água de descarte é de 1000ng/L Hg. A análise de elementos que se encontram em baixas concentrações exige que sejam efetuados estudos que permitam avaliar a capacidade das técnicas analíticas instaladas nas empresas e instituições para os quantificar adequadamente.

De acordo com o trabalho descrito, tem-se como objectivo determinar a concentração do mercúrio contido nas águas e no ar na zona de mineração de mineração artesanal de ouro na província de Tete, distrito de Cahora-Bassa pelo analisador de mercúrio LUMEX; pela leitura do equipamento LUMEX, verificou-se que somente 1 ponto de amostragem (ponto 8 ver figura 20) está acima do limite máximo admissível da concentração do mercúrio para a água do consumo humano. Podendo deste modo afirmar categoricamente que há um problema sério de contaminação, pois o mercúrio é tóxico para seres humanos e o meio ambiente. O que conseqüentemente resultará em danos ao sistema nervoso, rins e outros órgãos devido a exposição ao mercúrio em níveis elevados.

De acordo com a OSHA (Occupational Safety and Health Administration) a concentração do mercúrio máxima admissível no ar é de 0,1mg/m³ equivalente a (100ng/L). Olhando para a tabela 5, os pontos 1,2,3 e 4 apresentam níveis de mercúrio abaixo do nível máximo estabelecido, oferecendo deste modo uma observação positiva vista que naqueles pontos os perigos a saúde humana são reduzidos.

Quanto aos pontos 5,6,7,8,9 e 10 os níveis de mercúrio são extremamente altos, representando deste modo risco a saúde humana e ao meio ambiente, pelo facto de mercúrio ser um metal tóxico que pode ter sérios efeitos adversos, especialmente quando é liberado na forma de vapor ou partículas.

Na saúde humana, a inalação do mercúrio na forma de vapor é absorvida rapidamente pelos pulmões, causando danos ao sistema nervoso central, levando a sintomas como tremores, dificuldade de coordenação, problemas de memória e alteração de comportamento; A exposição dérmica, pode levar a absorção de mercúrio causando irritações na pele e outros problemas de saúde.

Relativamente aos impactos ambientais, o mercúrio é bioacumulado, podendo ser depositado na água e nos solos, onde é convertido em metilmercúrio por processos microbianos, o metilmercúrio é altamente tóxico e pode se acumular em organismos aquáticos ao longo da cadeia alimentar, resultando em níveis cada vez mais altos em predadores de topo; Neste contexto também ocorre a contaminação alimentar, que pela ingestão de peixes ou frutos do mar contaminados com metilmercúrio é uma via comum de exposição humana, pode levar a efeitos adversos, especialmente em mulheres grávidas, pois o metilmercúrio pode prejudicar o desenvolvimento do sistema nervoso fetal.

5.2. Recomendações

Em virtude da realização deste trabalho retratando a problemática dos impactos ambientais causados pela mineração artesanal do ouro na província de Tete, distrito de Cahora-Bassa recomenda-se:

- ❖ As instâncias competentes para que sejam feitos periodicamente análises de monitoramento e inspeção, para que a saúde da população esteja livre de possíveis contaminações e poluições por águas, ar e sedimentos;
- ❖ A realização da amostragem em escala maior no que diz respeito a quantidade das amostras para que se possibilite a realização dos ensaios tecnológicos;
- ❖ Adopção de abordagens de mineração mais seguras e minimizar os riscos, aplicando o uso de retortas ao queimar amálgama de mercúrio e realizar o descarte seguro de rejeitados de mercúrio;
- ❖ Apoio aos mineiros para a adopção de comportamentos seguros e saudáveis por meio da capacitação e conscientização.

Bibliografia

- ALMEIDA, M. D. (2005). Contribuição para o estudo da avaliação de instalações de tratamento de águas. Desenvolvimento de um algoritmo de cálculo automático. *Dissertação de Doutorado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa*, 282.
- ASHRAE, P. (1997). *Handbook Fundamentals* (SI ed.). (R. PARSONS, Ed.)
- ATKINS, P., & DE PAULA, J. (s.d.). *Physical Chemistry* (8 ed.). W. H. Freeman and Company.
- BETTMER, J., BRADTER, M., BUSCHER, W., ERBER, D. R., & CAMMANN, K. (1995). *GC-MIP-PED as na Element-Specific System for the determination of organomercury compounds*.
- BITAR, O. Y. (24 de Abril de 1997). *Avaliação da recuperação de áreas de degradadas por mineração na região metropolitana de São Paulo*. Escola Politécnica, Brasil.
- BITTAR, D. B. (2008). *Determinação dos Metais Pesados Cd, Cu, Cr e Pb nas águas do rio Uberabinha e proposta de adsorção*. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Uberlândia programa de pós-graduação em Química, Química. Obtido em 2023
- BOSE, S., KUILLA, T., BHADRA, S., YAO, D., KIM, N. H., & LEE, J. H. (November de 2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *35*, pp. 1350-1375.
- CERVENY, V., HORVATH, M., & BROEKAERT, J. (2013). Determination of mercury in water samples by electrochemical cold vapor generation coupled to microstrip microwave induced helium plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 10-16.
- CHEN, A., DANFAKHA, F., HAUSERMANN, H., & GERSON, J. R. (6 de December de 2023). Education and equipment distribution lead to increased mercury knowledge and retort use in artisanal and small/scale gold mining communities in Senegal. p. 12.

- CHEN, H., CHEN, J. C., & WEI, D. (2009). *Determination of trace mercury species by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction*, *Journal Hazardou Materials*.
- COME, S. F., NHONGO, E. J., & FERREIRA, F. M. (Abril de 2021). Mineração industrial e conflitos sócio-ambientais: O caso da província de Tete, região central de Moçambique. *Revista da Associação Brasileira de Estudos Africanos*, p. 18.
- Costa, A. F.-S. (2014). *Quantificação de mercúrio em água de consumo*. Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro.
- DIAS, C. F., MANCIN, R. C., & PIOLI, M. S. (2013). *Gestão para a sustentabilidade na mineração*. Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), Brasil.
- DORIGON, E. B., & Patrícia, T. (2010). *Caracterização dos efluentes da lavagem automotiva em postos de actividade exclusiva na região AMAI- Oeste Catarinense*.
- DROUILLARD, K. G., CAMPBELL, L., OTIENO, D., ACHIYA, J., GETABU, A., & MWAMBURRI, J. a. (2024). *Increasing mercury bioaccumulation and biomagnification rates of Nile perch (*Lates niloticus* L.) in Winam Gulf, Lake Vitoria, Kenya*. Kenya.
- EPA. (May de 2006). Revision of December 2000 regulatory findind on emission of hazardous pollutants from electric unility steam generating units, United States environmental Protection Agency, Office o fair quality planning and standards.
- EPA. (s.d.). The history of drinking water treatment, United State Environmental Protection Agency, Office of water, EPA-816-F-00-006.
- GAO, C. H. (s.d.). Voltammetric determination of mercury (II). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1-12.
- HAMRE, B. K., & PIANTA, R. C. (1 de March de 2009). Conceptualization, Measurement, and Improvement of Classroom Processes: Standardized Observation Can Leverage Capacity. 38.

- HARRIS, D. C. (s.d.). *Análise Química Quantitativa* (7 ed.). Rio de Janeiro.
- JIANG, P., LIU, G., CUI, W., & CAI, Y. (2018). *Geochemical modeling of mercury speciation in surface water and implications on mercury cycling in the the everglades*.
- KABENGE, I., KATIMBO, A., KIGGUNDU, N., BANADDA, & Noble. (31 de October de 2017). Bioremediation Technology Potential for Management of Soil and Water Pollution from Anticipated Rapid Industrialization and Planned Oil and Gas Sector in Uganda: A Review. *Journal of Environmental Protection*, 8.
- LACERDA, L. D. (1997). *Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro*. São Paulo.
- LEOPOLD, K., FOULKES, M., & WORSFOLD, P. (2010). Methods for the determination and speciation of mercury in waters- a review. 127-138.
- LOZI, A. A. (2019). *Toxicidade comparada dos metais pesados, Arsénio, Cádmiu, Chumbo, Crómio e Níquel, sobre parâmetros reprodutivos de camungongos machos adultos após a exposição aguda*. Dissertação de mestrado, Minas Gerais.
- LUMEX, I. (s.d.). Obtido em 2023
- M., S., B., K., Y., U., KK., Y., & UGUR O. (15 de Dezembro de 2005). *Numerical method for optimizing stirrer configurations* (Vol. 30).
- MARTIN, Y., GONZÁLEZ-GARCÍA, M. B., & COSTA-GARCÍA, A. (2013). Electrochemical determination of mercury: A review. *Talanta*. 1091-1104.
- MASINDI, V., & MUEDI, K. L. (2018). *Enviromental Contamination by Heavy Metals*. Egypt: Hosam M. Saleh and Refaat Sayed.
- MATOS, e. M. (2012). *Exploração Mineira em Moatize, no centro de Moçambique: Que futuro para as comunidades locais*. Uberlândia.
- MICARONI, L., FONSECA, C. P., & at al. (2000). Photoelectrochemical response and differential capacitance of poly (3-methylthiophene). 60.

- MICARONI, R., BUENO, M., & F., W. d. (2000). *Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte.*
- MOÇAMBIQUE. (2012). *Moçambique Patente Nº Decreto 31/2012.*
- ORGANIZATION, W.-W. H. (1991). *Inorganic mercury. Geneva. (Environmental Health criteria 118).*
- POURRET, O., & HURSTHOUSE, A. (13 de November de 2019). Heavy metals with Potentially Toxic Elements When Reporting Environmental Research. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6.
- REUTHER, R., JAEGER, L., & ALLARD, B. (1999). *Determination of organometallic forms of mercury, tin and lead by in situ derivatization, trapping and gas chromatography-atomic emission detection, Analytica Chimica Acta.*
- RIBEIRO, E. V., TRINDADE, W., FILLHO, H. B., & HORN, A. H. (2007). *Níveis de contaminação por Metais Pesados em águas Superficiais do Rio São Francisco em Pirapora e sua Relação com Actividades Industriais.*
- ROTH. (20 de Agosto de 2021). Ficha de dados de segurança.
- Safety), I. (. (1991). Environmental Health Criteria 118- Inorganic Mercury. United Nations Environment Programme, International Labour Organisation and World Health Organization (Eds), World Health organization., (pp. 13-147).
- SANCHEZ-RODA, D., CORNS, W., CHEN, B., & STOCKWELL, P. (2010). Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *Analytical Atomic Spectrometry*, 933-946.
- SELEMANE, T. (Outubro de 2010). Indústria Mineira em Moçambique: Que Papel Para a Sociedade Cívil? *Centro de Integridade Pública- CIP.*
- SEMANU, L. D., KRANJAC-BERISAVLJEVIC, G., & COBBINA, S. J. (5 de Agosto de 2023). The use of local materials to remove heavy metals for household-scale drinking water treatment: A review.

- SILVA, J. F. (2006). Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum* sp.
- SOLEIMANI, H. e. (2022). Probabilistic and deterministic approaches to estimation of non-carcinogenic human health risk due to heavy metals groundwater resources of torbat heydariyeh, southeastern of iran. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102, 2536-2550.
- SOLEIMANI, H., MANSOURI, B., KIANI, A., OMER, A. K., TAZIK, M., EBRAHIMZADEH, G., & SHARAFI, K. (10 de March de 2023). Ecological risk assessment and heavy metals accumulation in agriculture soils irrigated with treated wastewater effluent, river water, and well water combined with chemical fertilizers.
- SYCHRA, D. V., SVOBODA, I. V., & RUBESCA, D. I. (1975). *Atomic Fluorescence Spectroscopy*. D. M. Cresser, Trans. V. N. R. Company.
- SYLWAN, I., & THORIN, E. (2021). Removal of Heavy Metals during Primary Treatment of Municipal Wastewater and Possibilities of Enhanced Removal. 1121.
- TANG, Yankui, CHEN, L., WEI, X., YAO, Q., & LI, T. (2013). Removal of leads ions from aqueous solution by the dried aquatic plant, *Lemna perpusilla* Torr. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 603-612.
- TCHOUNWOU, P. B., YEDJOU, C. G., PATLOLLA, A. K., & SUTTON, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and environment.
- TIAN, G., LONG, H., LIU, Y., ZHANG, C., ZHANG, F., WANG, H., & ZHU, J. (26 de November de 2020). Mercury Specification of Flue Gas Desulphurization By-Products in Coal-Fired Power Plants in China. *Journal of power and energy Engineering*, 8.
- TRINDADE, W. M., HORN, A. H., & RIBEIRO, E. V. (16 de Maio de 2012). Concentração de metais pesados em sedimentos do rio São Francisco entre três Marias e Pirapora-MG: Geoquímica e Classificação de Risco Ambiental. p. 12.

- VASCONCELOS, L. (1995). *Contribuição para o conhecimento dos carvões da Bacia Carbonífera de Moatize, Província de Tete, República de Moçambique*. Tese de Mestrado, Universidade do Porto.
- Vhahangwele, M., & Khathustshelo. (2018). *Environmental contamination by Heavy metals*.
- VUNJANHE, J. (2009). Impactos Sociais da Exploração de Minerais: O caso do Vale de Moçambique Lda.
- WANDERLEY, F. S., ALBURQUERQUE-SENDÍN, F. P., & REBELATTO, J. R. (2011). *Effect of plantar vibration stimuli on the balance of older women: a randomized controlled trial*.
- WEINHEIM, L. F. (1994). Carbohydrates as Organic Raw Materials.
- WELZ, B., & M., S. (1999). Atomic Absorption Spectrometry. 3rd Edition. (Wiley-VCH, Ed.)
- YIN, C., CHAN, G. C., RAY, S. J., ZHANG, X. R., & HIEFTJE, G. (2008). Use of a solution cathode glow discharge for cold vapor generation of mercury with determination by ICP-atomic emission spectrometry, Analytical. 7043-7050.

Anexo I- Preparação das soluções padrões

De acordo com o manual de instruções do instrumento Lumex (Lumex instruments) a preparação dos padrões é feita seguindo os procedimentos abaixo:

Usar um CRM rastreável de soluções de iões de mercúrio ($C_{Hg} = 0,1016\text{mg/L}$) para todas as preparações.

1. Preparação da solução de diluição

Meça 500-600mL de água destilada num balão volumétrico de 1000mL, de seguida adicione 200mg de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e agite até a dissolução completa do sal, e cuidadosamente adicione 50mL de ácido nítrico, o que irá resultar numa reação exotérmica. Após o arrefecimento adicione água destilada para completar o volume de 1000mL. A solução é estável por 3 meses e deve ser conservada em uma câmara escura.

2. Solução padrão de 10mg/L (Concentração nominal)

Meça 30ml da solução de diluição, em um balão volumétrico de 200ml, depois adicione 2ml da solução de iões de mercúrio CRM rastreável. De seguida preencha o frasco usando a solução de diluição e agite. Calcule o valor atribuído à concentração mássica de mercúrio na solução preparada usando a equação da lei da diluição:

$$C_{ref} = C_{cer} \frac{V_a}{V_k}$$

Onde: C_{ref} - Concentração mássica de referência na solução preparada em mg/L;

C_{cer} - Concentração mássica de iões de mercúrio no CRM;

V_a - Volume do CRM em mL;

V_k - É a capacidade do balão volumétrico em mL.

A solução é estável por 6 meses e deve ser conservada na geladeira (2°C e 8°C).

3. Solução padrão de 100 μ g/L

Meça 30mL da solução de diluição em um balão volumétrico de 100mL e adicione 1mL da solução com a concentração nominal (10mg/L) acima descrita (1), e preencha o balão volumétrico usando a solução de diluição e agite. A solução é estável por 1 mês e deve ser conservada na geladeira (2°C e 8°C).

4. Solução padrão de 10 μ g/L

Meça 30mL da solução de diluição num balão de 50mL e adicione 5mL da solução com concentração de 100 μ g/L (2), e preencha o balão volumétrico usando a solução de diluição e agite. A solução é estável por 2 semanas e deve ser conservada (2°C e 8°C).

5. Solução padrão de 1000ng/L

Meça 30mL da solução de diluição num balão volumétrico de 10mL e adicione 1mL da solução de mercúrio de 100 μ g/L, e preencha o balão volumétrico com a solução de diluição e agite. A solução é estável por 1 semana e deve ser conservada (2°C e 8°C).

6. Solução padrão de 500ng/L

Meça 30mL da solução de diluição num balão volumétrico de 100mL e adicione 5mL da solução de mercúrio de 10 μ g/L, e preencha o balão volumétrico com a solução de diluição e agite. A solução é estável por 1 semana e deve ser conservada (2°C e 8°C).

7. Solução padrão de 200ng/L

Meça 30mL da solução de diluição num balão volumétrico de 50mL e adicione 1mL da solução de mercúrio de 10 μ g/L, e preencha o balão volumétrico com a solução de diluição e agite. Usar somente a solução fresca.

8. Solução padrão de 10ng/L

Meça 30mL da solução de diluição num balão volumétrico de 100mL e adicione 1mL da solução de mercúrio de 1000ng/L, e preencha o balão volumétrico com a solução de diluição e agite. Usar somente a solução fresca.

**Anexo II- Tabela contendo resultados das análises das amostras de água.
Apresentados na tabela 7 abaixo.**

Tabela 4. Resultados da leitura em triplicata das amostras de água.

Descrição da amostra	Leitura em triplicado			\bar{x}	S
TCN22-P001	Não detectado			-	-
TCN22-B01	287.70	291.10	322.40	300.40	19.13
TCN22-B001	649.10	636.90	682.70	656.23	23.72
TCN22-B02	336.20	337.40	343.80	339.13	4.09
TCN22-B002	129.70	141.70	139.30	136.90	6.35
TCN22-B03	89.40	89.60	87.40	88.80	1.22
TCN22-B05	433.80	447.70	420.50	434.00	13.60
TCN22-B005	289.70	294.80	294.90	293.13	2.97
TCN22-B06	4487.00	4586.00	4587.00	4553.33	57.45
TCN22-B07	224.60	215.00	218.90	219.50	4.83
TCN22-B08	184.90	188.00	204.60	192.50	10.59
TCN22-B09	127.30	123.70	123.90	124.97	2.02
TCN22-B10	231.30	254.90	212.90	233.03	21.05
TCN22-B11	188.50	198.40	197.40	194.77	5.45

Onde: ' B ' representa bacia de lavagem do minério;

' P ' representa amostra do poço.

Anexo III- Limites de metais pesados em diferentes tipos de amostras (Soleimani, *et al.*, 2023), indicados na tabela 8,9 e 10.

Tabela 5.Limite de metais pesados em água potável.

Metal pesado	Concentração ($\mu\text{g/L}$)
Chumbo (Pb)	10
Cádmio (Cd)	3
Mercúrio (Hg)	1
Arsênio (As)	10
Crômio (Cr)	50

Tabela 6.Limite de metais pesados no solo, tomando em conta o uso agrícola.

Metal pesado	Concentração (mg/Kg)
Chumbo (Pb)	300
Cádmio (Cd)	3
Mercúrio (Hg)	0,3
Arsênio (As)	20

Tabela 7. Limites de metais pesados em alimentos.

Metal pesado	Concentração (mg/Kg)
Chumbo (Pb)	0,1-1
Cádmio (Cd)	0,05-0,2
Mercúrio (Hg)	0,1-1,0
Arsênio (As)	0,1-1

Anexo IV- Reagentes e os perigos e cuidados no manuseamento em laboratório durante o seu manuseamento, apresentados abaixo na tabela 11.

Tabela 8.Perigos e cuidados no manuseamento de reagentes.

Reagentes	Perigo	Cuidados
<i>NaOH</i>	É corrosivo, se ingerido causa severas queimaduras na boca, garganta e estômago, levando a morte; na pele causa irritação e queimaduras severas, pode levar a cegueira.	Usar a máscara e os óculos de proteção, guardar em embalagens bem fechadas, estoque em lugar seco, frio e ventilado, longe de fontes de calor.
<i>SnCl₂.2H₂O</i>	Corrosivo para os metais, nocivo por ingestão ou inalação, provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves, provoca irritação das vias respiratórias, pode afectar o sistema cardiovascular.	Não respirar as poeiras, usar luvas de protecção, óculos, e protecção facial.
<i>KMnO₄</i>	Agrava incêndios; nocivo por ingestão; provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves; pode afectar os órgãos (cérebro) após exposição prolongada (em caso de inalação); muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	Manter afastado da roupa e de outras matérias combustíveis; evitar a libertação para o meio ambiente; usar luvas de protecção/protecção ocular.
<i>K₂S₂O₈</i>	Pode agravar incêndios (comburente); nocivo por ingestão, provoca irritação cutânea; pode provocar uma reacção alérgica cutânea; provoca irritação ocular grave; quando inalado, provoca sintomas de alergia ou de asma ou	Manter/guardar afastado de roupa/matérias combustíveis; não respirar as poeiras.

	dificuldades respiratórias, provoca irritação das vias respiratórias.	
<i>NH₂OH.HCl</i>	Corrosivo para os metais; toxicidade aguda oral, irritação cutânea, irritação ocular; carcinogenicidade; toxicidade para órgãos-alvo específicos-exposição repetida.	Evitar a libertação para o ambiente; usar luvas de protecção, vestuário de protecção, protecção ocular e protecção facial.
<i>H₂SO₄</i>	É corrosivo e desidratante; pode provocar queimaduras graves em contato com a pele; lesões oculares; causa irritação dos olhos e das vias respiratórias.	Usar luvas de protecção; vestuário de protecção; protecção ocular; protecção facial.
<i>HNO₃</i>	Pode ser corrosivo para os metais; provoca queimaduras na pele e lesões oculares; nocivo por inalação.	Não respirar as névoas, vapores aerossóis; usar luvas de protecção, vestuário de protecção, protecção ocular, protecção facial.

Fonte: Roth-2021

Anexo V- Equipamentos de protecção individual e colectivos a serem usados para evitar a contaminação por mercúrio durante as análises e a mineração. Ver tabela 12 abaixo.

Tabela 9. Equipamentos de uso individual e colectivo usados no laboratório de bioquímica UEM. (Chen et al.,2023)

Descrição	Função	Descrição
Bata de algodão (branca)	Protege o corpo contra riscos e perigos causados por substâncias e materiais perigosos.	EPI
Luvas	Barreira de protecção, previnem a contaminação das mãos do individuo manipulador das amostras, e materiais contaminados, tóxicos, irritantes e/ou corrosivos.	EPI
Máscaras ou respiradores	Proteger o individuo contra gases e substâncias tóxicas.	EPI
Óculos ou protecção facial	Protegem o rosto e os olhos de partículas quentes ou frias, impactos de fragmentos sólidos, poeiras, líquidos, vapores, e radiações não ionizantes.	EPI
Botas	Protegem-nos de queda ou derrame de substâncias corrosivas	EPI
Extintor de incêndio	Protege de eventuais acidentes com fogo.	EPC
Nicho	Protege contravapores de substâncias voláteis tóxicas.	EPC