



Faculdade de ciências

Departamento de Química

Curso de Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de culminação do Curso

Tema:

Avaliação do grau de contaminação por mercúrio no ar e na água para consumo humano em distritos da província de Tete devido à mineração de Ouro

Autor:

Ednilson Marques Fernando Francisco



Maputo, Outubro de 2023



Faculdade de ciências

Departamento de Química

Curso de Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de culminação do Curso

Tema:

**Avaliação do grau de contaminação por mercúrio no ar e na água
para consumo humano em distritos da província de Tete devido à
mineração de Ouro**

Autor:

Ednilson Marques Fernando Francisco

Supervisores:

Supervisora: Mestre Noor Gulamussen

Co-supervisor: Mestre Sérgio Pina Chibute

Maputo, Outubro de 2023

Dedicatória

Aos meus pais

Marques Fernando Francisco e Mariamo Bovane Francisco

dedico este trabalho, pela perseverança, fé, por acreditar em mim e pelo esforço e empenho para que eu me tornasse quem sou hoje.

“Honra a teu pai e a tua mãe, para que se prolonguem os teus dias na terra que o Senhor teu Deus te dá”

(Êxodo 20:12)

Agradecimentos

A Deus, pela minha vida, e por me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização deste trabalho.

Aos meus pais, aos meus irmãos Kesse e Marques pelo apoio, atenção, amor e motivação que deram e têm dado para realização dos meus sonhos.

À minha família pela contribuição que deu ao longo deste percurso.

Aos meus supervisores Mestre Noor Gulamussen e Mestre Sergio Chibute, pelo suporte e atenção que prestaram ao longo do desenvolvimento deste trabalho. À Doutora Tatiana Kuleshova pelo seu esforço e suporte para identificação do trabalho.

Aos meus colegas de academia, em especial o Reinaldo Comboio, Roberto Isaias, Isac Ubisse, Júlio, Jossias, Swelly, Carmen, Alyssa, Lizandra, Amílcia, Hana Kereta, a todos os docentes do curso de Licenciatura em Química Industrial, a equipe do laboratório de Bioquímica da faculdade de Medicina pela paciência e hospitalidade durante o período de realização das análises, e a todos que directa ou indirectamente contribuíram durante o percurso na academia.

Aos meus amigos Hélio David, Fazenda, Celton da Glória e Délcio Naldo pela amizade, conselhos, críticas e experiencia vividas e momentos de aprendizado.

“A lei de ouro do comportamento é a tolerância mútua, já que nunca pensaremos todos da mesma maneira, já que nunca veremos senão uma parte da verdade e sob ângulos diversos.”

- Mahatma Gandhi

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

Declaração sob palavra de honra

Eu, Ednilson Marques Fernando Francisco, declaro que este trabalho feito com objectivo de obtenção do grau de Licenciatura em Química Industrial foi feito com base nas análises laboratoriais e na bibliografia que se fez referência ao longo do texto.

Maputo, Outubro de 2023

O autor

(Ednilson Marques Fernando Francisco)

Resumo

A água e o ar são recursos vitais para a vida humana. A qualidade da água destinada ao consumo humano e o cumprimento dos níveis de qualidade do ar são fundamentais para garantir a saúde pública. Um dos principais contaminantes de preocupação é o mercúrio (Hg). Este estudo teve como objectivo avaliar a qualidade do ar e da água na província de Tete, em Moçambique, com foco na presença de mercúrio, o trabalho foi feito dentro do projecto ligado com a determinação de mercúrio no ar e na água desenvolvido no departamento de química.

A concentração do mercúrio no ar foi directamente medido usando o analisador de mercúrio Lumex RA-915M (num total de 28 pontos), com base no limite estabelecido pela OMS (Organização Mundial da Saúde) de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para as amostras de água, adoptou-se a Espectrometria de Absorção Atómica com Emissão de Vapor a Frio, empregando o analisador de mercúrio Lumex RA-915M acoplado ao RP-92 com base no limite de $1 \mu\text{g}/\text{L}$ estabelecido pelo Diploma ministerial de Qualidade da Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004.

Os níveis mais altos de Hg no ar foram registados no distrito de Cahora-Bassa com o valor de $49,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e no distrito de Chifunde com 5 pontos com concentração acima do limite, no intervalo de $1,50 - 40,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em amostras de água do rio, em Chifunde foram registados 4 pontos acima do limite, entre $16404,70 \pm 862,02$ e $23534,70 \pm 308,53 \text{ ng}/\text{L}$; em Chiúta e Moatize todos os pontos mostraram-se abaixo do limite, entre indetectáveis e $10,67 \pm 2,75 \text{ ng}/\text{L}$. Todas as amostras de água do poço encontram-se abaixo do limite, variando entre $23,10 \pm 10,47$ e $362,20 \pm 14,71 \text{ ng}/\text{L}$ no distrito de Chifunde e indetectáveis em Cahora Bassa e Moatize. A única amostra de água do furo do distrito de Chiúta em Machinga apresentou a concentração de $316,50 \pm 1,73 \text{ ng}/\text{L}$.

Em resumo, este estudo revelou a contaminação por mercúrio tanto na água quanto no ar em várias áreas, inclusive em níveis que podem representar riscos para a saúde humana. A capacidade do mercúrio de bioacumular-se no organismo e causar doenças em sistemas vitais, como o nervoso, respiratório, digestivo e urinário, torna esses resultados uma preocupação significativa.

Palavras-chave: Água para consumo, Mercúrio, Espectrometria de absorção atómica, Mineração de ouro, Província de Tete

Abstract

Water and air are vital resources for human life. The quality of water intended for human consumption and compliance with air quality levels are fundamental to guaranteeing public health. One of the main contaminants of concern is mercury (Hg). The aim of this study was to assess the quality of air and water in the province of Tete, in Mozambique, with a focus on the presence of mercury. The work was carried out as part of the project linked to the determination of mercury in air and water developed in the chemistry department.

The concentration of mercury in the air was directly measured using the Lumex RA-915M mercury analyzer (a total of 28 points), based on the limit established by the WHO (World Health Organization) of $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. For the water samples, Cold Vapor Emission Atomic Absorption Spectrometry was adopted, using the Lumex RA-915M mercury analyzer coupled to the RP-92 based on the limit of $1 \mu\text{g}/\text{L}$ established by the Ministerial Diploma on the Quality of Water for Human Consumption (Ministerial Diploma No. 180/2004) of September 15, 2004.

The highest levels of Hg in the air were recorded in the district of Cahora-Bassa with a value of $49.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and in the district of Chifunde with 5 points with concentrations above the limit, in the range of $1.50 - 40.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In river water samples, in Chifunde there were 4 points above the limit, between 16404.70 ± 862.02 and $23534.70 \pm 308.53 \text{ ng}/\text{L}$; in Chiúta and Moatize all the points were below the limit, between undetectable and $10.67 \pm 2.75 \text{ ng}/\text{L}$. All the well water samples were below the limit, ranging from 23.10 ± 10.47 to $362.20 \pm 14.71 \text{ ng}/\text{L}$ in the district of Chifunde and undetectable in Cahora Bassa and Moatize. The only water sample from the Chiúta district borehole in Machinga showed a concentration of $316.50 \pm 1.73 \text{ ng}/\text{L}$.

In summary, this study has revealed mercury contamination in both water and air in various areas, including at levels that could pose risks to human health. Mercury's ability to bioaccumulate in the body and cause disease in vital systems such as the nervous, respiratory, digestive and urinary systems makes these results a significant concern.

Keywords: Drinking Water, Mercury, Atomic Absorption Spectrometry, Gold Mining, Tete Province.

Sumário

| | |
|---|-----|
| Dedicatória..... | i |
| Agradecimentos | ii |
| Declaração sob palavra de honra | iv |
| Resumo | v |
| Abstract..... | vi |
| Índice de tabelas | x |
| Índice de figuras | xii |
| Índice de equações..... | xiv |
| Siglas, abreviaturas e acrónimos | xv |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Objectivos | 2 |
| 1.1.1. Objectivo geral | 2 |
| 1.1.2. Objectivos específicos | 2 |
| 1.1.3. Perguntas de pesquisa..... | 2 |
| 1.1.4. Justificativa de escolha do tema | 3 |
| 1.2. Metodologia | 4 |
| 1.2.1. Revisão bibliográfica | 4 |
| 1.2.2. Parte experimental | 5 |

| | | |
|--------|--|----|
| 1.2.3. | Apresentação, interpretação e discussão dos resultados..... | 5 |
| 1.2.4. | Elaboração do relatório final | 5 |
| 2. | Revisão bibliográfica..... | 6 |
| 2.1. | Água e ar..... | 6 |
| 2.2. | Avaliação da qualidade da água e do ar..... | 6 |
| 2.3. | Mercúrio..... | 7 |
| 2.3.1. | Ciclo biogeoquímico do mercúrio | 8 |
| 2.3.2. | Uso de mercúrio na mineração | 12 |
| 2.3.3. | Contaminação pelo mercúrio..... | 13 |
| 2.4. | Descrição da área de estudo..... | 16 |
| 3. | Metodologia | 20 |
| 3.1. | Métodos de análise..... | 20 |
| 3.2. | Métodos para determinação do Hg | 20 |
| 3.2.1. | O analisador de mercúrio RA-915M | 21 |
| 3.2.2. | Espectrometria de absorção atômica e princípio de funcionamento do equipamento Lumex RA-915M | 23 |
| 4. | Parte experimental..... | 25 |
| 4.1. | Amostragem..... | 25 |
| 4.2. | Materiais | 30 |

| | |
|---|----|
| 4.3. Equipamentos..... | 31 |
| 4.4. Reagentes | 31 |
| 4.4.1. Padrão de mercúrio..... | 31 |
| 4.5. Procedimentos de análise..... | 32 |
| 4.5.1. Análise de padrões de mercúrio..... | 32 |
| 4.5.2. Análise das amostras de água | 32 |
| 5. Resultados e discussão | 34 |
| 5.1. Análise de padrões para o controlo analítico | 34 |
| 5.2. Análise das amostras de água | 39 |
| 5.3. Análise do mercúrio no ar..... | 45 |
| 5.4. Discussão geral | 49 |
| 6. Conclusões e Recomendações..... | 52 |
| 6.1. Conclusões | 52 |
| 6.2. Recomendações | 53 |
| Referências bibliográficas | 54 |
| ANEXOS | A |

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Limites máximos de mercúrio permitido para o Ar e Água para consumo..... | 14 |
| Tabela 2: Sinais e sintomas de acordo com o nível de intoxicação pelo mercúrio. Fonte: Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Vigilância Sanitária– Brasília (2010)..... | 15 |
| Tabela 3: Métodos para determinação de mercúrio e os seus limites de detecção, adaptado de (Barcelos, 2015) | 20 |
| Tabela 4: Características analíticas do analisador de mercúrio RA-915M Lumex Instruments (2019). | 22 |
| Tabela 5: Características do padrão de Hg | 31 |
| Tabela 6: Resumo do procedimento de preparação das soluções-padrão | 32 |
| Tabela 7: Sequência de adição de reagentes e as respectivas quantidades para a digestão com permanganato..... | 33 |
| Tabela 8: Resultados da leitura do branco da solução de diluição. | 35 |
| Tabela 9: Resultados da leitura dos padrões preparados com dicromato | 35 |
| Tabela 10: Valores estimados de recuperação em função da concentração do analito | 36 |
| Tabela 11: Resultados da análise de água destilada | 37 |
| Tabela 12: Resultados da leitura dos padrões sem a digestão | 38 |
| Tabela 13: Concentração de Hg na solução de digestão de KMnO_4 | 39 |
| Tabela 14: Comparação da concentração de Hg em amostras do rio do distrito de Chifunde, digeridas e não digeridas | 40 |

| | |
|---|----|
| Tabela 15: Concentração de Hg em amostras de água do rio do distrito de Chiúta, localidade de Kazula – Cató | 42 |
| Tabela 16: Concentração de Hg em amostras de água dos poços do distrito de Chifunde | 43 |
| Tabela 17: Concentração do Hg em amostras de água dos distritos de Chiúta, Cahora Bassa e Moatize | 44 |
| Tabela 18: Resultados da leitura de concentração de Hg no ar, no distrito de Chifunde. | 45 |
| Tabela 19: Resultados da leitura da concentração de Hg no ar, no distrito de Chiúta, localidade de Kazula, em Cató e Machinga..... | 47 |
| Tabela 20: Resultados da leitura da concentração de Hg no ar, no distrito de Cahora Bassa, em Nhamizi e no distrito de Moatize, em Nhantamula | 48 |
| Tabela A1: Coordenadas geográficas dos locais de amostragem..... | A |
| Tabela C1:Valores de teste t-student para os padrões digeridos com solução de dicromato de potássio | C |
| Tabela C2: Valores de teste t-student para os padrões preparados com água destilada..... | D |
| Tabela C3: Avaliação do ID em relação aos intervalos..... | D |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: (A) Ciclo biogeoquímico do mercúrio em ambientes naturais; (B) reações das espécies de Hg em ambientes diferentes..... | 10 |
| Figura 2: Diferentes fontes de mercúrio no meio ambiente. | 11 |
| Figura 3: Mapa de localização geográfica da província de Tete. | 16 |
| Figura 4: Mapa da província de Tete, com indicação dos distritos em que foi feita a amostragem. | 17 |
| Figura 5: Acessórios do analisador de mercúrio RA-915M..... | 22 |
| Figura 6: Instrumentação básica da técnica de espectrometria de absorção atômica e princípio de operação do RA-915M, com efeito de correcção Zeeman. | 24 |
| Figura 7: Pontos de leitura da concentração de Hg no ar, no distrito de Chifunde. | 25 |
| Figura 8: Pontos de colheita de amostras de água do rio no distrito de Chifunde..... | 26 |
| Figura 9: A - Parte do curso de água do rio Nsengueredzi; B - medição da concentração de Hg no ar em uma das plantas de processamento | 26 |
| Figura 10: Pontos de recolha de amostras de água do poço no distrito de Chifunde. | 27 |
| Figura 11: Pontos de recolha de amostras de água do rio Chiúta, localidade de Kazula – Cató... .. | 28 |
| Figura 12: Observação das condições de trabalho em uma das plantas de processamento no distrito de Chiúta | 28 |
| Figura 13: Pontos de leitura de Hg no ar e recolha de amostras de água, sendo: TKM22 F003 – amostra de água de furo do distrito de Moatize – Machinga; TCN22 P001 – amostra de água de poço do distrito de Cahora Bassa – Nhamizi; TMN22 P001 – amostra de água do poço do distrito | |

| | |
|---|----|
| de Moatize – Nhantamula; TMN22 R001 – amostra de água do rio do distrito de Moatize – Nhantamula..... | 29 |
| Figura 14: Mineiros em plena actividade de processamento de ouro no distrito de Moatize | 30 |
| Figura 15: Comparação da % de recuperação de Hg nas amostras preparadas com dicromato com o intervalo proposto pela USEPA..... | 37 |
| Figura 16: Comparação da % de recuperação de Hg nas amostras não digeridas com o intervalo proposto pela USEPA..... | 38 |
| Figura 17: Análise do efeito da digestão em amostras do rio do distrito de Chifunde..... | 41 |
| Figura 18: Gráfico de comparação dos níveis de concentração de Hg em amostras da água do rio do distrito de Chifunde, com o limite estabelecido pela legislação Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004. | 42 |
| Figura 19: Gráfico de comparação dos níveis de concentração de Hg em amostras da água dos poços do distrito de Chifunde, com o limite estabelecido pela legislação Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004. | 43 |
| Figura 20: Gráfico de comparação da concentração de Hg nas amostras de água, com o limite estabelecido pelo Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004..... | 44 |
| Figura 21: Gráfico de comparação dos níveis de concentração de Hg no ar, em alguns pontos do distrito de Chifunde, com o limite estabelecido pela OMS..... | 46 |
| Figura 22: Gráfico de comparação dos níveis de concentração de Hg no ar do distrito de Chiúta, localidade de Kazula, em Cató e Machinga, com o limite estabelecido pela OMS. | 47 |

Índice de equações

| | |
|--|----|
| Equação 1: Reacção de oxidação de Hg pela solução de diluição de dicromato de potássio | 32 |
| Equação 2: Reacção de digestão Hg com solução de permanganato de potássio | 33 |
| Equação 3: Reacção de redução de permanganato de potássio com a solução de cloreto de hidroxilamina..... | 33 |
| Equação 4: Reacção de redução do Hg com solução de cloreto de estanho | 34 |

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

Siglas, abreviaturas e acrónimos

CRM – Material de referência certificado do inglês “*Certified Reference Material*”;

CVAAS – Espectrometria de absorção atómica com vapor a frio do inglês “*Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrophotometry*”;

CVAFS – Espectrometria de fluorescência atómica com vapor a frio do inglês “*Cold vapour atomic fluorescence spectroscopy*”;

EPA – Agência de Protecção ambiental do inglês “*Environmental Protection Agency*”

GFAAS – Espectroscopia de absorção atómica com forno de grafite do inglês “*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*”;

ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma acoplado do inglês “*Inductively coupled plasma mass spectrometry*”;

ICP-OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente do inglês “*Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*”;

INNA – Análise Instrumental por activação de neutrões do inglês “*Instrumental neutron activation analysis*”;

L – Litros

LC – Limite de confiança

m³ – Metros cúbicos

N.D – Não determinado ou abaixo do limite de detecção

ng – Nanograma

OMS – Organização Mundial da Saúde

RNAA – Análises radioquímicas por activação do neutrão do inglês “*Radiochemical neutron activation analysis*”;

USEPA – Agência de Protecção ambiental dos Estados Unidos do inglês “*United States Environmental Protection Agency*”;

WHO – Organização Mundial da Saúde do inglês “*World Health Organization*”

µg - Micrograma

1. Introdução

O processo de crescimento das actividades produtivas vem ao longo do tempo contribuindo para a degradação do meio ambiente, com especial atenção aos recursos hídricos. Torna-se vital que estes recursos sejam avaliados e protegidos conciliando com a demanda de água para as actividades humanas (Bonumá, 2006). A necessidade de tratar a água ou de adequar a sua qualidade ao uso que se destina tem levado pesquisadores e especialistas a desenvolver padrões de qualidade da água para diversos usos, além de normas para captação dos recursos hídricos com o objectivo de preservar a qualidade da água e garantir a existência deste recurso em quantidade e qualidade adequada principalmente para as gerações futuras, por forma a evitar ou minimizar os riscos de uma disputa pelo acesso à água (Paterniani e Pinto, 2001).

As actividades de mineração encontram-se entre as actividades potencialmente poluidoras dos recursos hídricos, no caso específico de extracção de pedras preciosas, a natureza da lavagem implica alterações no meio ambiente que podem reflectir na redução da qualidade da água. Estas actividades são essenciais para o desenvolvimento económico do mundo actual, pois os minérios extraídos da natureza são utilizados como matéria-prima ou como parte do processo industrial de muitos produtos utilizados pelo homem. Esta relação de dependência pelos recursos gera um conflito com a sociedade que tem de arcar com os reflexos gerados pela degradação dessas áreas de exploração mineral (Bonumá, 2006).

As actividades de mineração são responsáveis por vários impactos ambientais que actuam sobre os meios físicos - ar, água e solo; biota – flora e fauna, gerando impactos negativos dos quais se pode destacar a deterioração da qualidade das águas dos rios, águas subterrâneas – causada pelas substâncias lixiviadas ou contidas nos efluentes de mineração, tais como óleos, argila, matéria orgânica, metais pesados, entre outros (Sepe e Salvador, 2021).

Entre os metais pesados provenientes das actividades de extracção de minerais, destaca-se o mercúrio utilizado na extracção artesanal do ouro, com aplicação de técnicas rudimentares de beneficiamento (concentração gravítica e amalgamação do ouro). A especial atenção para este metal decorre do facto da sua tóxico-dinâmica e dos efeitos negativos causados ao meio ambiente

e ao homem. Uma vez depositado, o metal passa por processos dinâmicos biogeoquímicos num ambiente próximo à superfície que afecta a sua forma atómica e, conseqüentemente, a sua solubilidade, mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade (Senderowitz, 2011).

Devido à importância dos recursos hídricos para os seres humanos, torna-se relevante o monitoramento das águas presentes em áreas de actividades mineiras, pela avaliação dos seus parâmetros de qualidade por forma a identificar medidas para o controlo da poluição assim como medidas para reduzir os impactos gerados.

1.1. Objectivos

1.1.1. Objectivo geral

- Avaliar o grau de contaminação do Ar e da Água para consumo humano, pelo mercúrio utilizado na mineração do ouro, em amostras dos distritos de Chifunde, Chiúta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete

1.1.2. Objectivos específicos

- Determinar o mercúrio presente em amostras de água através do método de espectrometria de absorção atómica no analisador de Hg RA-915M acoplado ao RP-92, LUMEX;
- Determinar o mercúrio presente no ar por meio de medição directa pelo equipamento analisador de mercúrio RA-915M, LUMEX, e comparar com o limite estabelecido pela OMS (Organização Mundial da Saúde);
- Comparar os valores obtidos a partir dos ensaios com os valores estabelecidos pela legislação Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004;

1.1.3. Perguntas de pesquisa

A concentração de Hg no ar e na água para consumo, nos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, encontra-se abaixo dos limites estabelecidos pela legislação?

1.1.4. Justificativa de escolha do tema

A actividade de mineração artesanal é em geral, a actividade de exploração de pequenos depósitos de ouro por indivíduos, pequenos grupos ou aldeias, caracterizada por trabalho intensivo com nenhuma ou até limitada mecanização. Este sector é caracterizado por baixos níveis de capital, produtividade, segurança ocupacional e acesso limitado aos mercados (Paula *et al.*, 2006).

É uma actividade desenvolvida com frequência em países em desenvolvimento, onde se verifica alguma importância económica, pois representa uma fonte primária e adicional de renda, particularmente em zonas rurais onde as alternativas económicas à agricultura são limitadas. Como consequência da realização destas actividades são originados alguns perigos à saúde pública, que podem ser químicos (por exemplo: mercúrio), biológicos (por exemplo: doenças transmitidas pela água contaminada), biomecânicas (por exemplo, esforço excessivo, traumas), físicos (por exemplo, ruído, baixos níveis de oxigénio) (Branco *et al.*, 2017). A presença do mercúrio em zonas com esta actividade resulta do facto de este elemento ser utilizado para amalgamação do ouro, por ser uma alternativa de fácil uso, ampla disponibilidade e baixo custo (Keane *et al.*, 2023).

Assim vejo relevância em fazer este estudo pelos 4 pontos apresentados a seguir, indicados por (Keane *et al.*, 2023; Micaroni *et al.*, 2000; NHDES, 2019):

1. Protecção da Saúde Humana: Avaliar a contaminação do ar e da água por mercúrio é crucial para identificar riscos à saúde humana. A exposição a níveis elevados de mercúrio pode causar uma variedade de problemas de saúde, incluindo danos ao sistema nervoso, respiratório e digestivo. Portanto, conhecer a extensão da contaminação ajuda a proteger as comunidades locais da exposição prejudicial.
2. Protecção do Meio Ambiente: a contaminação por mercúrio também pode ter impactos significativos no meio ambiente, afectando ecossistemas aquáticos e

terrestres. O estudo ajuda a compreender como o mercúrio é libertado no ambiente e como isso afeta os ecossistemas locais.

3. Base para Regulamentação: os resultados do estudo fornecem uma base sólida para a formulação de regulamentos e políticas de protecção ambiental. Eles ajudam a estabelecer limites seguros de exposição e a desenvolver estratégias para mitigar os riscos associados ao mercúrio.
4. Consciencialização Pública: o estudo também desempenha um papel na consciencialização pública. Ao revelar os riscos, ele pode motivar ações por parte da comunidade, das autoridades e das empresas para melhorar a gestão do mercúrio e proteger a saúde pública.

Segundo a OMS (2021) o mercúrio apresenta alta toxicidade à saúde humana. Adicionalmente, como estudante de Licenciatura em Química Industrial, vejo neste estudo uma oportunidade para implementar o conhecimento adquirido na academia por forma a perceber até que ponto as actividades exercidas na área de estudo afectam a saúde da população nela residente.

Portanto, este trabalho foi feito com o objectivo de avaliar os níveis de concentração de mercúrio na água utilizada para consumo pela população em alguns distritos da província de Tete, pois é uma zona com realização de actividade de mineração de ouro intensa.

1.2. Metodologia

O trabalho foi elaborado obedecendo à seguinte sequência:

1.2.1. Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica consistiu na busca de informação relativamente ao metal mercúrio (Hg), a sua relevância relativamente à saúde humana, as suas aplicações e principalmente o uso deste metal nas actividades de mineração artesanal em pequena escala, o seu comportamento em diferentes ambientes e os métodos de análise no ar e em amostras de água.

1.2.2. Parte experimental

Esta etapa compreendeu a colecta das amostras nas regiões de estudo, na província de Tete, assim como a leitura do Hg no ar por análise directa a partir do analisador de Hg RA-915M. Chegadas as amostras de água na província de Maputo, foram preparadas em laboratório e analisadas empregando a técnica de análise por espectrometria de absorção atómica com vapor a frio, com o analisador de mercúrio RA-915M acoplado ao RP-92.

1.2.3. Apresentação, interpretação e discussão dos resultados

Nesta etapa foram organizados todos os resultados obtidos nas análises e interpretados através de tabelas, figuras e gráficos de modo a perceber o que transmitem relativamente aos objectivos traçados e comparar com os valores estabelecidos pela legislação.

1.2.4. Elaboração do relatório final

Esta etapa compreendeu a compilação de toda a informação revisada nas referências bibliográficas citadas ao longo do trabalho, os resultados obtidos e as conclusões do estudo feito, de acordo com a estrutura apresentada pelo regulamento de elaboração dos trabalhos de licenciatura na Faculdade de Ciências, Universidade Eduardo Mondlane.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Água e ar

A água é o recurso mais abundante das substâncias encontradas na crosta terrestre. Cobre mais de 71% da superfície, ocorrendo nos mares, rios, lagos e calotas polares da terra e cerca de 97% desta constitui águas oceânicas. É um recurso vital para a vida no planeta (Gomes e Clavico, 2005).

O total de água doce no nosso planeta constitui cerca de 40×10^{15} litros, ou seja, 3% de toda a terra, sendo que os restantes 97% constituem água salgada. Na porção de 3%, 2% pertence à calota glacial, água que não se encontra disponível na forma líquida. Portanto, apenas 1% da água doce esta disponível na forma líquida, dividida entre rios, lagos e águas subterrâneas. Estima-se que apenas 0,02% corresponda a água doce efectivamente disponível em termos médios e globais, com a qual a humanidade pode contar para sustentar as necessidades vitais e também para as outras formas de vida na terra (Paterniani e Pinto, 2001).

O ar é uma substância essencial para a vida. É uma mistura de vários gases como nitrogénio, oxigénio, dióxido de carbono, entre outros em quantidades-traço, composto por cerca de 99% do volume do ar, e a porção restante compreende o dióxido de carbono que tem aumentado significativamente devido a actividades antropogénicas. Os constituintes-traço compreendem ozono, metano (CH_4), óxidos de nitrogénio, monóxido de carbono CO e halocarbonos (Admassu e Wubeshet, 2006; Singh, 1988).

2.2. Avaliação da qualidade da água e do ar

O consumo de água tende a crescer com o aumento da população, o desenvolvimento industrial e outras actividades. Para cada uso da água, há uma necessidade de que a mesma tenha a qualidade desejável, como a água para o consumo que deve obedecer aos critérios mais rígidos estabelecidos para a sua qualidade (Paterniani e Pinto, 2001).

O controlo da qualidade da água destinada ao consumo humano tem por objectivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação da água

destinada a este consumo, assegurando a sua salubridade e limpeza. Portanto, esta água é caracterizada por não apresentar microrganismos, parasitas e nem quaisquer substâncias químicas, em quantidades ou concentrações que constituam perigo potencial para a saúde humana (Paulos, 2008).

O ar, assim como a água, necessita de um monitoramento no qual poderá ser verificado se apresenta a qualidade mínima necessária para que não apresente perigo à saúde e ao ambiente. A poluição do ar pode ser definida como a uma condição em que substâncias perigosas no ar, em concentrações que podem causar efeitos indesejáveis ao homem e ao seu ambiente. Considera-se o ar com boa qualidade quando se encontra livre de substâncias perigosas. Estas substâncias compreendem gases (SO_x , NO_x , CO, HCs, Hg no ar, etc), material particulado, material radioactivo, entre outros (Admassu e Wubeshet, 2006; Singh, 1988).

A análise da qualidade da água pode ser feita pela análise de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. Neste estudo pretende-se realizar a análise química da água e do ar quanto à concentração total de mercúrio, resultante do exercício de actividades de mineração.

2.3. Mercúrio

O mercúrio é um metal naturalmente presente na crosta terrestre, na água, na biota e na atmosfera. É um elemento natural, por isso não pode ser criado ou destruído, e a mesma quantidade existente actualmente, existia desde a criação da terra. Pode ser encontrado na forma líquida à temperatura ambiente, em depósitos hidrotermais associados a sulfetos metálicos ou lançado na atmosfera pelas erupções vulcânicas em forma gasosa, ou ligada a partículas de poeira (Senderowitz, 2011).

O mercúrio apresenta o número atómico 80 e a massa atómica 200,59 g/mol, apresentando-se como um metal líquido a temperatura ambiente. A temperatura de ebulição é 357°C a 1 atm e -39°C a 1 atm como temperatura de fusão. O mercúrio é um metal maleável, dúctil, pesado, de cor prateada e, uma de suas importantes características importantes é a sua alta condutividade térmica que o permite se expandir e retrair facilmente, comportamento verificado em termómetros (Lacerda e Malm, 2008). As pesquisas feitas em torno deste elemento indicam

que as actividades naturais podem redistribuí-lo nos ecossistemas terrestres, atmosférico e aquático, com uma combinação complexa de transformações e transporte como indicado na Figura 1. Devido às suas propriedades físico-químicas, o mercúrio é largamente empregue na indústria, e como resultado dos seus usos, a quantidade de mercúrio mobilizada e libertada na atmosfera aumentou em comparação com os níveis observados no início da industrialização (Barcelos, 2015).

Este metal apresenta o número atómico 80, aparência metálica e brilhante e facilmente introduzido na atmosfera em forma de vapores de mercúrio. No ambiente o mercúrio apresenta um ciclo composto da sua forma inorgânica: elementar (Hg^0) metálico, mas é comumente encontrado na forma de vapor, monovalente (Hg_2^{2+}) forma que apresenta baixa estabilidade e a forma bivalente (Hg^{2+}). O mercúrio pode também ser encontrado na forma orgânica como o metilmercúrio (CH_3Hg) e dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) (Barcelos, 2015; Silva *et al.*, 1996).

2.3.1. Ciclo biogeoquímico do mercúrio

Apesar do avanço das leis de ambiente de trabalho, o mercúrio e os seus compostos são muito aplicados em processos e produtos em todo o mundo, tornando assim, difícil o controlo dos vapores que são originados (Branco *et al.*, 2017).

O mercúrio apresenta reações complexas quando libertado no meio ambiente. O seu ciclo biogeoquímico apresenta o comportamento do metal nos três compartimentos naturais nomeadamente: ar, água e solo. O seu comportamento nestes compartimentos pode ser verificado através das reações complexas com várias substâncias, com principal origem em actividades antropogénicas (combustão nas indústrias) e algumas naturais (vulcões ou queima de florestas) (Branco *et al.*, 2017). O destino do mercúrio no meio ambiente é afectado pelos seguintes factores (Lacerda e Malm, 2008)

- ✓ A deposição húmida é o mecanismo preliminar para a transferência de mercúrio e os seus compostos da atmosfera para os receptores aquáticos e terrestres, porem em regiões secas, a deposição de partículas pode ser significativa;

- ✓ Os sedimentos de fundo contaminados em rios, lagos ou no próprio oceano, podem servir como reservatório importante para o mercúrio, com a 'interface' do sedimento podendo actuar como fonte de reciclagem do mercúrio para o ecossistema aquático por décadas;
- ✓ As características físico-químicas do mercúrio influenciam directamente nos mecanismos de transferência para os ecossistemas terrestres e aquáticos;
- ✓ O mercúrio apresenta um tempo de residência longo no solo, em consequência, o mercúrio acumulado pode actuar como fonte contínua para a atmosfera, águas superficiais e outros meios por períodos longos.

O mercúrio apresenta um ciclo biogeoquímico caracterizado por várias rotas nos compartimentos ambientais como se pode visualizar na Figura 1. Nestas rotas se pode verificar a libertação do mercúrio do solo e da água para atmosfera, de seguida se pode verificar uma deposição das espécies de mercúrio de volta para o solo e água. Em contacto com o solo, ocorre a sorção do metal seguida da metilação/demetilação. O ciclo do metal é completado pelas rotas de precipitação e bioconservação em formas solúveis ou voláteis, e de seguida a bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre (Bisinoti e Jardim, 2004).

O processo de bioacumulação inicia com a troca das espécies inorgânicas para as espécies metiladas (Bisinoti e Jardim, 2004; Micaroni *et al.*, 2000). Espécies de Hg podem ser classificadas em: voláteis – mercúrio metálico (Hg^0) e dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$); reactivas e solúveis em água – ião mercúrico Hg^{2+} , HgX_2 , HgX_3^- , HgX_4^{2-} ($\text{X}=\text{OH}^-$, Cl^- ou Br^-), HgO em aerossóis e complexos de Hg^{2+} com compostos orgânicos; compostos não reactivos – CH_3Hg^+ , CH_3HgCl e CH_3HgOH e outros compostos orgânicos de mercúrio, HgS , Hg^{2+} ligado ao enxofre em fragmentos de matéria húmica, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e HgS (Miranda *et al.*, 2007).

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

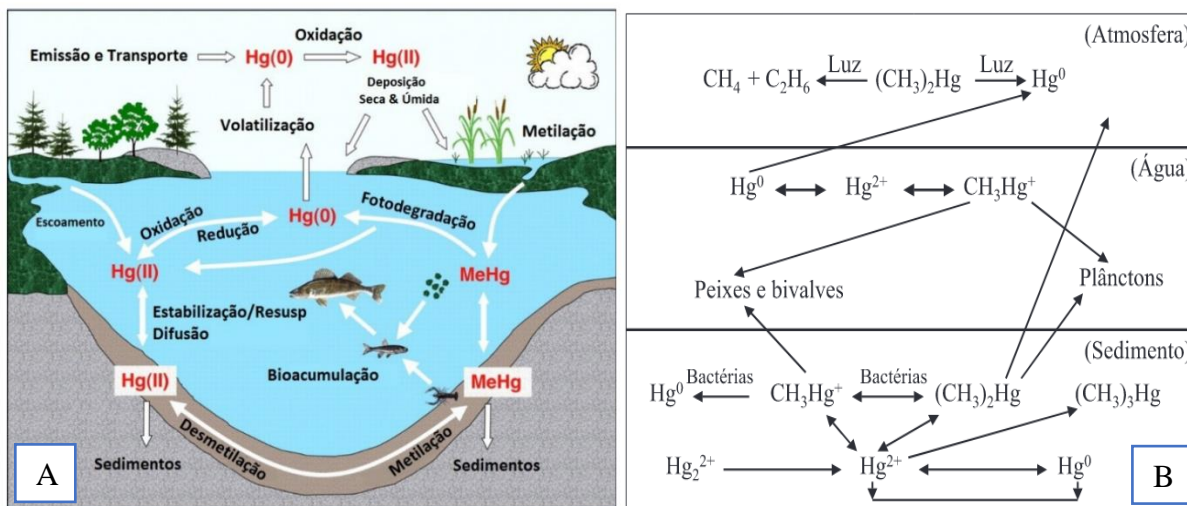


Figura 1: (A) Ciclo biogeoquímico do mercúrio em ambientes naturais; (B) reações das espécies de Hg em ambientes diferentes

Fonte: Bisinoti e Jardim (2004)

2.3.1.1. As fontes de mercúrio

O mercúrio é introduzido no meio ambiente de várias formas como ilustrado na Figura 2, podendo-se destacar três formas diferentes segundo (Bisinoti e Jardim, 2004; Nakatsubo, 2017), sendo:

- Através dos vulcões naturais, intemperismo das rochas, queimadas em florestas, evaporação da água oceânica, e dos solos;
- Por meio de actividades antropogénicas – queima de combustíveis, lixo municipal ou medicinal, processos industriais;
- Reemissão do mercúrio (por meio de processos bióticos e abióticos) depositado na atmosfera pelas actividades naturais e antropogénicas, e esta é considerada uma das maiores fontes que muitas das vezes é negligenciada em estudos ambientais;

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

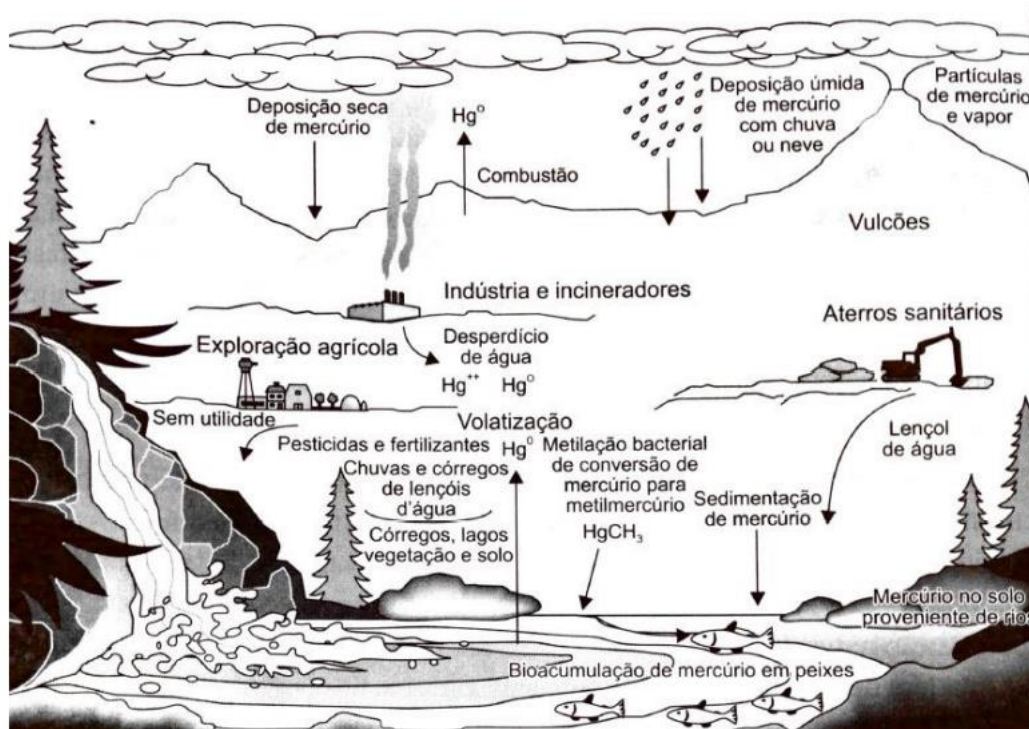


Figura 2: Diferentes fontes de mercúrio no meio ambiente.

Fonte: Nakatsubo (2017)

De entre as fontes antropogénicas de emissão do mercúrio para o ambiente, a EPA considerou num relatório de 2014 que as indústrias de produção de energia a partir da queima de carvão contribuíam com 42% do total da emissão de Hg para o meio ambiente (NHDES, 2019). As actividades de mineração artesanal em pequena escala contribuem para 37% das emissões de Hg, é considerada umas das maiores fontes de poluição de ar e água (WHO, 2013).

2.3.1.2. Mercúrio no ar e na água

A contaminação da água e do ar pelo mercúrio utilizado na mineração artesanal é uma séria preocupação ambiental. O mercúrio é frequentemente utilizado na extracção de ouro e outros minerais em pequena escala, principalmente em países em desenvolvimento (Keane *et al.*, 2023).

Uma vez presente na atmosfera, o Hg percorre longas distâncias através do vento antes de depositar-se no solo. Presente no ar, o mercúrio leva entre 5 à 14 dias, ou até mesmo um ano para depositar-se na superfície (Ebinghaus *et al.*, 1999).

O mercúrio é introduzido no ambiente aquático através da deposição pela chuva, descargas inapropriadas de resíduos pelas indústrias ou por meio de depósitos naturais. Estando neste ambiente, o Hg é convertido para a sua forma mais tóxica – metilmercúrio (CH_3Hg) por microrganismos residentes em solos aquáticos (Ebinghaus *et al.*, 1999; Nakatsubo, 2017).

Consoante a sua forma química, o Hg é transferido para diferentes compartimentos ambientais: água, solo ou ar. O Hg nunca é removido do ambiente, no entanto, transfere-se para diferentes alojamentos, como ar, água ou solo (Ebinghaus *et al.*, 1999; NHDES, 2019). Na biota, o mercúrio é preferencialmente bioacumulado em áreas de remanso (porção de água estagnada), lagos marginais e reservatórios artificiais ou naturais devido à formação de microambientes críticos que funcionam como reactivos (Bastos e Lacerda, 2004).

Através da oxidação do mercúrio metálico (Hg), que ocorre na interface solido-líquido (neblina, gotículas de chuva) e em reações mediadas pelo ozono e os raios ultravioleta, forma-se o ião mercúrico Hg^{2+} . Este ião é arrastado pela chuva para o ambiente aquático e terrestre, onde é adsorvido preferencialmente na superfície do sedimento, ácidos húmicos, material particulado e argilas por processos de co-precipitação e co-reacção (Bastos e Lacerda, 2004). Neste meio, o ião Hg^{2+} é transformado em CH_3Hg^+ na interface água-sedimento. Este processo de metilação do mercúrio é influenciado por vários factores como temperatura, concentração de bactérias, pH e tipo de solo ou sedimento (Alexandre, 2006).

2.3.2. Uso de mercúrio na mineração

A mineração artesanal de ouro de pequena escala é realizada em várias partes do mundo, em cerca de 80 países, sendo responsável por cerca de 20% do ouro produzido mundialmente. Garante uma fonte de renda para cerca de 15 milhões de pessoas, dos quais 4 – 5 milhões são mulheres e crianças, principalmente em zonas rurais onde o acesso a alternativas económicas é

escasso (Keane *et al.*, 2023). Para cada kg de ouro é emitido cerca de 1,3 kg de mercúrio durante o processo de amalgamação (Silva *et al.*, 1996).

No processo de amalgamação, o mercúrio é utilizado para separar o ouro dos concentrados, através da queima da amálgama, e a seguir é arrastado pelo vento pela sua volatilidade e precipitado. Pela falta de conhecimento técnico-operacional do processo e pela ausência de cultura para reciclagem do mercúrio, aliadas ao custo relativamente baixo do metal líquido, grandes quantidades de mercúrio são lançadas ao solo, água e ar. A recuperação do mercúrio poderia ser feita através da condensação dos vapores em retortas, entretanto, a resistência ao uso destes equipamentos é de origem cultural e económica (Ferreira e Santos, 2018; Paula *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 1996).

A queima da amálgama para a volatilização do mercúrio existente, com uma proporção de cerca de 40% em peso - usualmente realizada pelos garimpeiros através do aquecimento com maçaricos alimentados com gás propano-butano a uma temperatura de cerca de 400°C. Entretanto, o ouro obtido depois da purificação ainda apresenta cerca de 3% de mercúrio, que é novamente volatilizado em lojas de venda de ouro numa chama de ar/acetileno (800°C – 900°C), durante o processo de purificação (Silva *et al.*, 1996).

Num estudo feito por GMA (Global Mercury Assessment) 2018, apresentado por Keane *et al.* (2023), foi indicado que o volume total anual de mercúrio utilizado na mineração artesanal foi de 2059 toneladas, e o volume anual de emissão de mercúrio para o ar estimado em cerca de 838 toneladas, o que corresponde a cerca de 38% das emissões atmosféricas de todos os sectores industriais.

2.3.3. Contaminação pelo mercúrio

A exposição do ser humano a níveis elevados de mercúrio pode causar efeitos negativos a saúde, afecta o cérebro, coração, rins e pulmões e o sistema imunológico. A toxicidade do mercúrio varia consoante a sua forma química e tempo de exposição, sendo que a forma considerada mais comum de exposição ao mercúrio é por via da dieta pelo consumo de pescados

contaminados por metilmercúrio (Barcelos, 2015). Entretanto, existe um nível de exposição estabelecido como limite, apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Limites máximos de mercúrio permitido para o Ar e Água para consumo.

| Elemento | Limite máximo | Unidades | Estabelecido por |
|----------|---------------|-------------------|--|
| Mercúrio | 1 | $\mu\text{g/L}$ | Diploma ministerial de Qualidade da Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004 |
| | 1 | $\mu\text{g/m}^3$ | (Organização Mundial da Saúde) |

Embora tenha sido definido o limite de exposição no ar de $1 \mu\text{g/m}^3$, a OMS ainda observou que uma concentração de $30 \mu\text{g/m}^3$ é o mínimo suficiente para que efeitos adversos possam ser verificados pela exposição ao ar, e uma concentração de $100 \mu\text{g/m}^3$ na urina.

A atenção pelo mercúrio elevou-se após o acidente decorrido no Japão, concretamente em Minimata, onde a empresa Chisso, entre 1932 e 1968, descartou os seus resíduos contaminados por metilmercúrio (CH_3Hg) na baía e como consequência, a fauna aquática ficou contaminada, e por meio da cadeia trófica, o homem também foi contaminado, afectando o sistema nervoso e o cérebro, causando dormência nos membros, fraqueza muscular, deficiência visual, dificuldades de fala, paralisia, deformidades e morte. Com isso, foi criada a convenção de Minimata com o objectivo de garantir a protecção, principalmente, das populações consideradas mais vulneráveis ao mercúrio, como os fetos, crianças e gestantes (Branco *et al.*, 2017).

A exposição ao mercúrio pelo homem pode ser por inalação do ar, pelo consumo de alimentos e água ou pelo contacto com a pele. Ultimamente, tem-se registado casos de contaminação através da amálgama dentária (Paula *et al.*, 2006).

A exposição aguda ao mercúrio inorgânico pode levar a danos nos pulmões, que chega por via de inalação. A percentagem de retenção nos pulmões varia de 74% a 76% à concentração ambiental de 100mg/m^3 . Dos pulmões o mercúrio é levado pelo sangue e distribui-se no

organismo, acumulando-se nos rins, no sistema nervoso central, no fígado, na medula óssea, nas áreas superiores, na parede intestinal, na pele, nas glândulas salivares, no coração, nos músculos e na placenta (Paula *et al.*, 2006). O envenenamento crônico é caracterizado por sintomas neurológicos e fisiológicos como tremor, alterações na personalidade, inquietação, ansiedade, distúrbios de sono e depressão. A forma considerada mais tóxica do mercúrio é o metilmercúrio (CH₃Hg), pois a sua estabilidade combinada com a sua lipossolubilidade e propriedades iônicas levam a uma alta penetração de membranas de organismos vivos, sendo inclusive capaz de atravessar a barreira hematoencefálica e placenta (Admassu e Wubeshet, 2006). Alguns sintomas da intoxicação pelo mercúrio, consoante o nível, são indicados na Tabela 2.

Tabela 2: Sinais e sintomas de acordo com o nível de intoxicação pelo mercúrio. Fonte: Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Vigilância Sanitária– Brasília (2010)

| Intoxicação aguda | Intoxicação crônica |
|---|---|
| 1. Aspecto cinza escuro na boca e na faringe; | 1. Transtornos digestivos; |
| 2. Dor intensa; | 2. Transtornos nervosos; |
| 3. Vômitos (Podem ser até sanguíneos) | 3. Caquexia |
| 4. Sangramento nas gengivas; | 4. Estomatite; |
| 5. Sabor metálico na boca; | 5. Salivação; |
| 6. Ardência no aparelho digestivo; | 6. Mau hálito; |
| 7. Diarreia grave ou sanguinolenta; | 7. Inapetência |
| 8. Inflamação na boca (estomatite); | 8. Anemia |
| 9. Queda de dentes ou dentes frouxos; | 9. Hipertensão |
| 10. Glossite | 10. Afrouxamento dos dentes; |
| 11. Tumefação da mucosa da gengiva; | 11. Problemas do sistema nervoso central; |
| 12. Nefrose nos rins; | 12. Transtornos renais leves; |
| 13. Problemas hepáticos graves; | 13. Possibilidade de alteração cromossômica |
| 14. Risco de morte rápida (1 ou 2 dias) | |

Importa perceber que o grau de contaminação do homem pelo mercúrio poderá depender das suas propriedades químicas, pois estas determinarão a absorção, distribuição e excreção no organismo. A maioria das propriedades biológicas deste elemento são condicionadas pelos

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

grupos sulfídricos (SH), pois os torna capazes de inativar enzimas, mesmo em baixas concentrações, podendo interferir no metabolismo celular (Paula *et al.*, 2006).

2.4. Descrição da área de estudo

A província de Tete, com 100 724 km² situa-se no centro de Moçambique, como ilustrado na Figura 3, no corredor de desenvolvimento do vale do Zambeze e faz fronteira com Malawi a nordeste, Zâmbia a noroeste, Zimbabwe a sudoeste, e a sul com as províncias Manica, Sofala e Zambézia. Mais de 2.764.169 habitantes desde 2017, distribuídos em 15 distritos, nomeadamente: Angónia, Changara, Chiúta, Chifunde, Cahora Bassa, Dôa, Marávia, Macanga, Moatize, Mutarara, Mágoé, Tsangamo, Zumbu e cidade de Tete (Ministério da Indústria e Comercio, 2018).

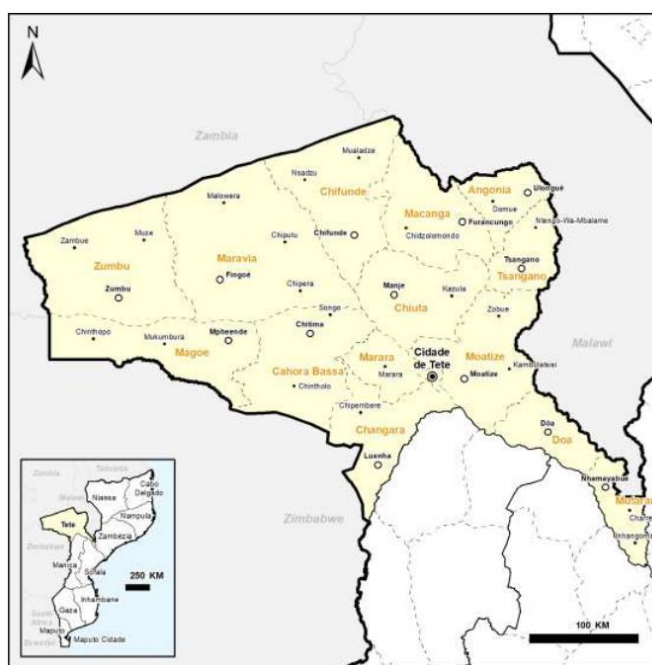


Figura 3: Mapa de localização geográfica da província de Tete.

Fonte: Ministério da Terra e Ambiente (2021)

É uma das províncias ricas em recursos minerais dentre metais, pedras preciosas, recursos energéticos (hidroelétrica de Cahora-Bassa), carvão mineral com mais 23 bilhões em reservas. Pela abundância do ouro nesta região do País, uma das actividades mais desenvolvidas como

fonte de renda para os habitantes é a mineração artesanal do ouro em pequena escala (Ministério da Terra e Ambiente, 2021). O estudo foi realizado nos distritos de Chifunde, Chiúta, Cahora Bassa e Moatize, indicados na Figura 4, na qual o mercúrio é muito utilizado para o processamento do metal.

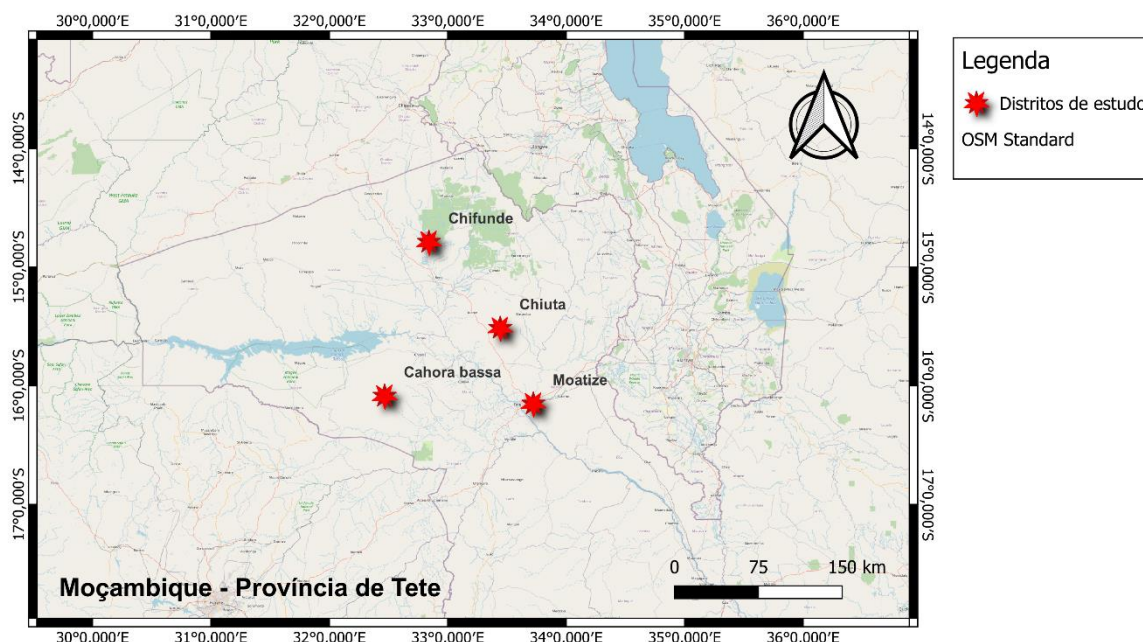


Figura 4: Mapa da província de Tete, com indicação dos distritos em que foi feita a amostragem.

Distrito de Chifunde

O distrito de Chifunde encontra-se localizado na província de Tete, fazendo norte com a república da Zâmbia e do Malawi, sul com o distrito de Chiúta pelo rio Luenha, este com o distrito de Macanga e a oeste com o distrito de Marávia pelo rio Kapoche. No distrito, a Água Rural e o comité americano para refugiados (CAR), construíram ou reabilitaram 28 furos e poços com financiamento do ACNUR. Entretanto, 3 aldeias e a grande parte dos povoados não têm acesso à água potável; para além de as actuais fontes de água serem insuficientes, as bombas sofrem várias avarias (Ministério da Administração Estatal, 2005).

Com esta deficiência no acesso à água para famílias, é necessário assegurar que a quantidade de água utilizada apresente as condições mínimas de potabilidade para não ser um veículo para doenças.

Distrito de Chiúta

O distrito de Chiúta localizado na província de Tete, a norte faz fronteira com o distrito de Macanga, nordeste com o distrito de Chifunde, oeste com Marávia, o rio Zambeze a sudoeste, Moatize a sudeste e Tsangano a este. O distrito apresenta uma grande variedade de recursos minerais metálicos e não metálicos. Nestes destaca-se a existência de jazidas de ferro, titânio, vanádio, ouro, cobre, volfrâmio e caolino, localizadas nas regiões de Massamba, Chidue, Machinga, Cotó, e na via que liga a Kazula e Furancungo. Também se podem encontrar pedras semipreciosas nas zonas de Cansanjica, Chicote, Tamuire e Cadzonje (Ministério da Administração Estatal, 2012a).

Como em vários distritos ao longo do país, a agricultura é dominante e essencialmente de subsistência. A alimentação de base é de milho e representa cerca de 25% das culturas de subsistência. Como alternativa à agricultura e ao prolongamento das actividades são realizadas actividades de pesca, carpintaria e artesanato. Neste distrito foi feita amostragem na localidade de Kazula, em Cotó e Machinga sendo áreas com realização de actividade de mineração do ouro (Ministério da Administração Estatal, 2012a).

Distrito de Cahora Bassa

O distrito de Cahora Bassa encontra-se localizado no centro-sul da província de Tete, fazendo norte com os distritos de Marávia e Chiúta, à este pelo distrito de Changara, a sul encontra-se a República do Zimbabwe e oeste o distrito de Mágoè.

Até à altura em que foi realizado o estudo pelo Ministério da Administração Estatal, em 2012, o distrito apresentava uma rede de abastecimento de água constituída por 121 fontes, sendo na sua maioria, poços e furos. As zonas consideradas mais críticas em termos do acesso à água

são os povoados de Tsatsabango, Calonda e Mereque no posto administrativo de Chintholo. A amostragem foi feita na localidade de Chitima, em Nhamizi.

Distrito de Moatize

O distrito de Moatize localiza-se a 20 km do município de Tete, a norte encontram-se os distritos de Chiúta e Tsangano, a este a República do Malawi, a sul os distritos de Tambara, Guro, Changara e Município de Tete, através do rio Zambeze e Mutarara através do rio Mecombedzi, e a oeste os distritos de Chiúta e Changara. Neste distrito a amostragem foi feita nas localidades de Nhamatula e Cachoende.

Verifica-se a ocorrência de minerais como cobre, ouro, prata, volfrâmio e chumbo em Capanga, nos arredores da vila de Moatize. Na vila de Moatize encontra-se um pequeno sistema de abastecimento de água, por meio de fontanários que abastece os residentes locais. Também foram instalados dois pequenos sistemas de abastecimento de água nos bairros de reassentamento de Cateme e Muaradzi. Nos outros pontos dos distritos, o abastecimento de água é garantido por meio de poços e furos subterrâneos (Ministério da Administração Estatal, 2012b).

3. Metodologia

3.1. Métodos de análise

Vários métodos podem ser utilizados para analisar a qualidade da água, dependendo do parâmetro a ser analisado.

3.2. Métodos para determinação do Hg

O mercúrio, sendo um elemento comum no meio ambiente, apresenta um efeito tóxico no organismo humano até em concentrações baixas. Portanto, é importante a determinação quantitativa e qualitativa deste metal nos vários ambientes em que o homem é exposto

Foi feita uma comparação entre vários métodos para a determinação do mercúrio, os quais são apresentados na

Tabela 3: Métodos para determinação de mercúrio e os seus limites de detecção, adaptado de (Barcelos, 2015)

| Método | Limite de detecção |
|--|---------------------------|
| Método colorimétrico | 0,01 – 0,1 µg/g |
| Espectrometria de absorção atómica | |
| Forno de grafite (GFAAS) | 1 ng/g |
| Vapor a frio (CVAAS) | 0,01 – 1ng/g |
| Espectrometria de fluorescência atómica | |
| Vapor a frio (CVAFS) | 0,001 – 0,01ng/g |
| Análise por activação de neutrões | |
| Instrumental (INAA) | 1 – 10ng/g |
| Radioquímica | 0,01 – 1ng/g |
| Cromatografia gasosa | |
| Detector de captura electrónica | 0,01 – 0,05ng/g |
| Detector de emissão atómica | 0,05ng/g |
| Espectrometria de massa | 0,1ng/g |
| CVAAS /CVAFS | 0,01 – 0,05ng/g |

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

| Cromatografia líquida de alta eficiência | |
|---|----------------|
| Detector de Ultravioleta | 1 ng/mL |
| CVAAS | 0,5 ng/mL |
| CVAFS | 0,08 ng/mL |
| Electroquímico | 0,1 – 1 ng/mL |
| Plasma acoplado indutivamente | |
| Espectrometria de Massa (ICP-MS) | 0,01 ng/mL |
| Espectrometria de Emissão Atómica (ICP AES) | 2 ng/mL |
| Espectrometria de Foto-Acústica | 0,05 ng/g |
| Fluorescência de Raios-X | 0,005 – 1 µg/g |
| Métodos Electroquímicos | 0,1 – 1 µg/g |
| Analizador de filme de Ouro | 0,05 µg/g |

Para este estudo em específico seleccionou-se a metodologia de espectrometria de absorção atómica que será feita com base no equipamento Lumex RA-915M (analizador de mercúrio).

3.2.1. O analisador de mercúrio RA-915M

O analisador de mercúrio RA-915M ilustrado na Figura 5, é um instrumento analítico de alta sensibilidade para determinação de mercúrio, especialmente para detecção em tempo real de vapor de mercúrio no ar, detecção de mercúrio em água, gases naturais e de chaminé, óleo e condensado, sólidos e sedimentos, géneros alimentícios, entre outros (Lumex Instruments, 2019).

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.



Legenda

- 1 – Acessório RP-92, gerador de vapor de Hg;
- 2 – Suporte de tubos de transporte do vapor;
- 3 – Analisador de Hg RA-915M;
- 4 – Computador.

Figura 5: Acessórios do analisador de mercúrio RA-915M

Fonte: Biovera (n.d.)

Trata-se de um espectrómetro de absorção atômica multifuncional portátil com correção do fundo de Zeeman, que elimina o efeito de interferência de impurezas. É combinado com o instrumento RP-92 de vapor frio para água e o acessório PYRO-915 para teste de amostras solidas. Os seus limites de detecção são baixos, como se pode verificar na Tabela 4 segundo (Lumex Instruments, 2019).

Tabela 4: Características analíticas do analisador de mercúrio RA-915M Lumex Instruments (2019).

| Matriz | Limite de detecção | Amostragem | Técnica de análise |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------|--------------------|
| Ar ambiente | 0,5 ng/m ³ | 10 L/min | Directo |
| Amostras sólidas (sedimentos, rochas) | 0,5 µg/kg | 10 – 300 mg | Pirólise |
| Água | 0,1 ng/L | 1 – 20 mL | Vapor frio |

O princípio de operação do analisador de mercúrio RA-915M acoplado ao RP-92 é com base na espectrometria de absorção atómica a 254 nm com correcção de Zeeman para absorção de fundo para medição livre de interferências.

3.2.2. Espectrometria de absorção atómica e princípio de funcionamento do equipamento Lumex RA-915M

Esta técnica envolve a medida de absorção da intensidade da radiação magnética, proveniente de uma fonte primária, por átomos gasosos no estado fundamental como ilustrado na Figura 6. A sua base de funcionamento permite a análise quantitativa de elementos como: metais, semimetais e alguns não metais, numa variedade de amostras, dentre elas, biológicas (tecidos e fluidos), ambientais (água, solo, sedimento e plantas), alimentos, geológicas, tecnológicas (Krug *et al.*, 2004).

Esta técnica baseia-se na quantificação de espectros de linhas finas que surgem da transição eletrónica, envolvendo a camada mais externa do átomo. A amostra em análise é decomposta por intenso calor, produzindo átomos livres capazes de absorver radiação electromagnética em comprimentos de ondas característicos, formando espectros atómicos (Santos, 2009).

A leitura da concentração do Hg no ar é feita pelo analisador de Hg RA-915M por medição directa, e as concentrações dadas em tempo real. Para a leitura do Hg em amostras líquidas é utilizado o analisador de Hg RA-915M acoplado ao acessório RP-92 (Lumex Instruments, 2019), seguindo o princípio de funcionamento a seguir.

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

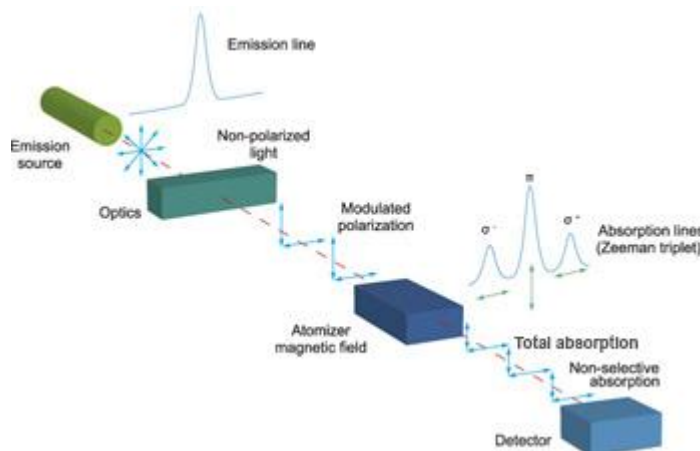


Figura 6: Instrumentação básica da técnica de espectrometria de absorção atômica e princípio de operação do RA-915M, com efeito de correção Zeeman.

Fonte: Lumex Instruments (2019)

Inicialmente uma fonte de radiação, que é uma lâmpada de Hg, é colocada num campo permanente H. E a linha de ressonância de Hg $\lambda = 254$ nm, pelo efeito de correção Zeeman, é dividida em três componentes: σ (sigma), π (pi). Cada componente corresponde a uma orientação diferente do momento magnético em relação ao campo magnético aplicado. O componente σ é paralelo ao campo magnético e o componente π é perpendicular ao campo magnético, como se pode visualizar na Figura 6 (Loos - Vollebregt, 2013).

O efeito de correção Zeeman é crucial porque permite a separação dos sinais de emissão do mercúrio das interferências causadas por outros elementos presentes na amostra, garantindo assim uma medição precisa e confiável do mercúrio. Essa separação é essencial para evitar falsos positivos ou negativos e garantir resultados precisos na análise. A medida em que o mercúrio na amostra vai reduzindo ao longo da análise, reduz proporcionalmente a intensidade dos sinais de emissão observados, essa redução na intensidade dos sinais de emissão é detectada pelo instrumento e utilizada para determinar a concentração de mercúrio na amostra (Loos - Vollebregt, 2013).

4. Parte experimental

Nesta secção é descrito o processo de amostragem seguido para colecta das amostras assim como as etapas da sua análise em laboratório, os materiais, equipamentos e reagentes utilizados.

4.1. Amostragem

O processo de amostragem iniciou com o mapeamento das áreas onde é realizada a mineração artesanal, onde foram identificados os cursos de água à volta e extensão que cobre as plantas de processamento no distrito de Chifunde. Iniciou-se com a medição de mercúrio no ar a cada 50 metros ao longo dos cursos de água numa extensão de cerca de 300 metros do centro, pontos indicados na Figura 7. Com base nos níveis de mercúrio no ar, foram definidos os pontos de colheita de amostras de água ao longo dos rios, considerando-se também o critério de localização em pontos de confluência dos cursos de água indicados na Figura 8.

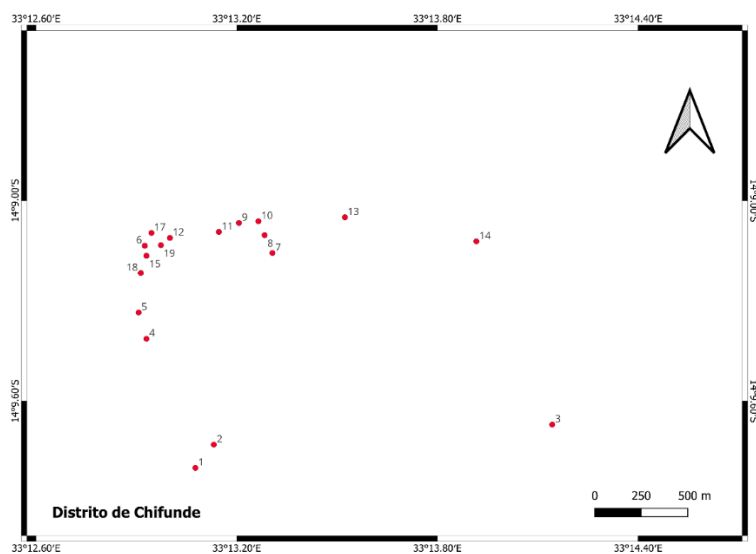


Figura 7: Pontos de leitura da concentração de Hg no ar, no distrito de Chifunde.

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

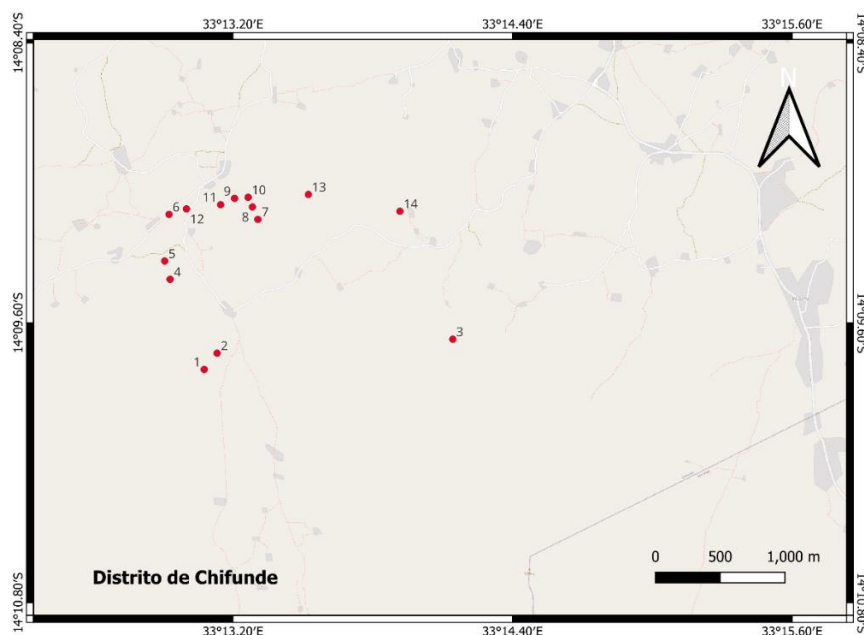


Figura 8: Pontos de colheita de amostras de água do rio no distrito de Chifunde.

A selecção das plantas de processamento para medição de mercúrio no ar e a amostragem das águas do rio Nsengueredzi foi realizada com base numa lista fornecida pela associação de mineiros locais, as imagens de alguns pontos de amostragem são ilustradas na Figura 9.



Figura 9: A - Parte do curso de água do rio Nsengueredzi; B - medição da concentração de Hg no ar em uma das plantas de processamento

Foram colhidas amostras de água dos poços, localizados nas plantas de processamento, em que a água é utilizada para actividades domésticas, e os pontos de amostragem ilustrados na Figura 10. As medições de mercúrio no ar foram feitas também ao longo de uma escola situada a cerca de 1000 metros do centro de processamento.

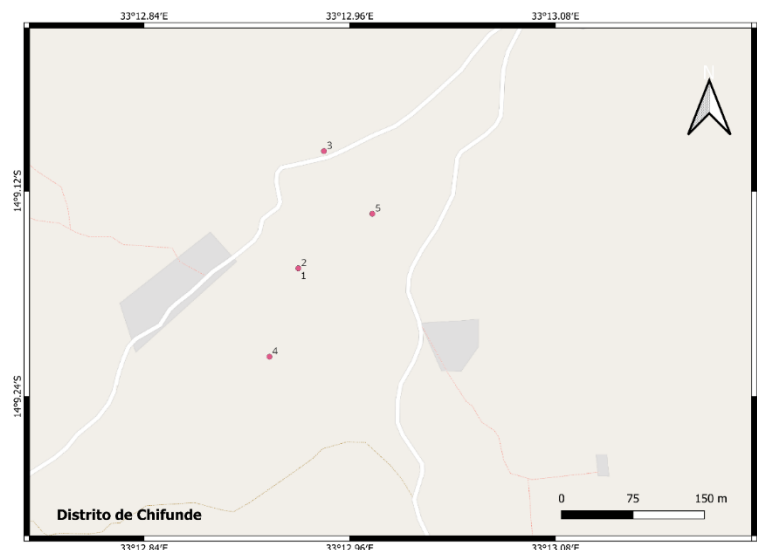


Figura 10: Pontos de recolha de amostras de água do poço no distrito de Chifunde.

No distrito de Chiúta, localidade de Kazula, foi feita a amostragem em Machinga e Cató. Foi observada em Machinga, uma condição de escassez de água, o que contribuiu para um número reduzido de plantas de processamento - uma das plantas apresentadas na Figura 12. A medição de mercúrio no ar e a colheita de amostras de água foi feita nas plantas existentes e em funcionamento, indicadas na Figura 11.

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

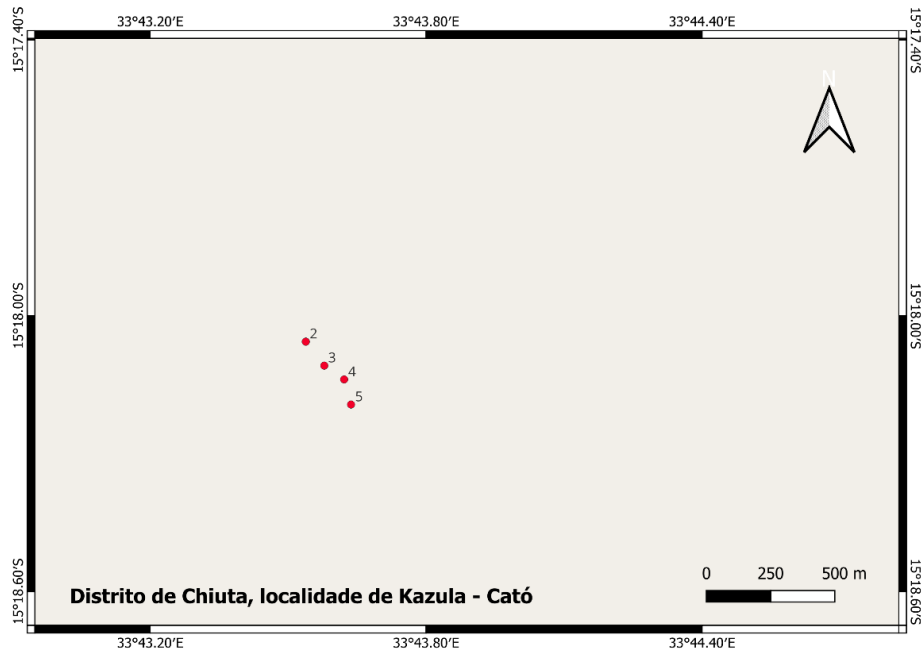


Figura 11: Pontos de recolha de amostras de água do rio Chiúta, localidade de Kazula – Cató.

Identificou-se um riacho (rio Sambuzi) que passa nas proximidades da área de mineração, onde foram colhidas amostras de água a montante (onde é tirada a água para o uso doméstico) e a jusante.



Figura 12: Observação das condições de trabalho em uma das plantas de processamento no distrito de Chiúta

No distrito de Cahora Bassa, na localidade de Chitima, observou-se o segundo maior aglomerado de centros de processamento, localmente designados por praças, que são compartimentos localizados dentro das habitações e muito fechados. Para a amostragem, foi seleccionado um poço de água para consumo doméstico.

No distrito de Moatize, as áreas seleccionadas para amostragem, foram Nhantamula e Kanchoere. Em Nhantamula foram colhidas amostras de água num riacho, a jusante e num poço de água utilizada para actividades domésticas, e procedeu-se com a medição do mercúrio no ar, nos centros de processamento. Em Kanchoere foram colhidas amostras de água em dois centros de processamento. Os pontos de amostragem são indicados na Figura 13 e na Figura 14 uma imagem que ilustra alguns mineiros em plena actividade.

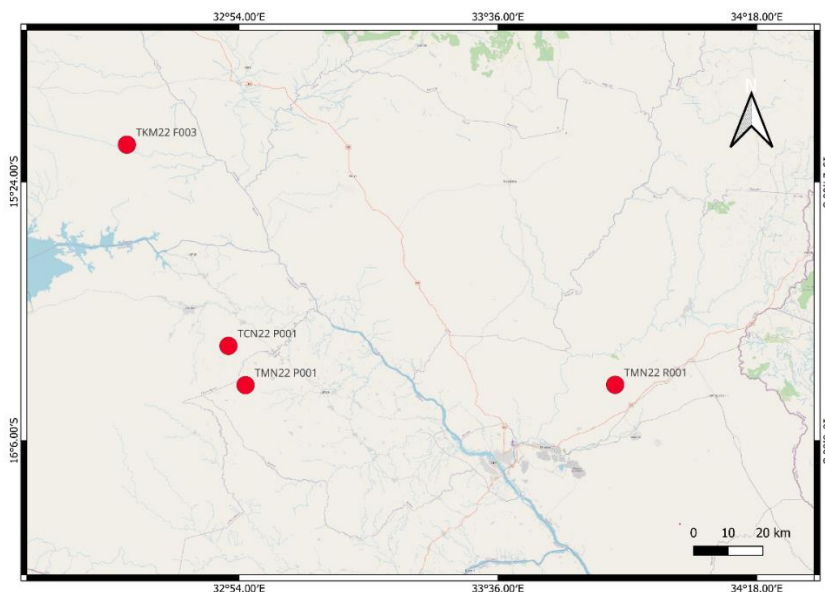


Figura 13: Pontos de leitura de Hg no ar e recolha de amostras de água, sendo: TKM22 F003 – amostra de água de furo do distrito de Moatize – Machinga; TCN22 P001 – amostra de água de poço do distrito de Cahora Bassa – Nhamizi; TMN22 P001 – amostra de água do poço do distrito de Moatize – Nhantamula; TMN22 R001 – amostra de água do rio do distrito de Moatize – Nhantamula



Figura 14: Mineiros em plena actividade de processamento de ouro no distrito de Moatize

As leituras da concentração do Hg no ar foram feitas por medição directa nos pontos de amostragem, através do analisador de mercúrio Zeeman RA-915M – LUMEX.

4.1.1. Pré-tratamento e conservação

As amostras de água foram colhidas e armazenadas em garrafas PET de 500 mL, previamente lavadas. As amostras de água foram preservadas com cerca de 2mL de ácido clorídrico concentrado, e armazenadas a temperatura abaixo de 8°C para determinação de Hg.

A análise do mercúrio nas amostras de água foi realizada no laboratório da Faculdade de Medicina, no Departamento de Bioquímica na Universidade Eduardo Mondlane, segundo os procedimentos de análise apresentados na secção 4.5.2.

4.2. Materiais

- ✓ Erlenmeyers de 50, 100 e 250mL, Normax-Portugal;
- ✓ Copos de Becker, 50mL, Normax-Portugal;
- ✓ Microfiltros de 0,45µm;
- ✓ Tubos de centrifugação de 50mL;
- ✓ Balões de vidro marca Normax de 25, 50, 100, 500 e 1000mL;
- ✓ Seringas de 50mL;

- ✓ Espátula;
- ✓ Proveta Normax de 100 mL com precisão de ± 1 mL
- ✓ Vidro de relógio;
- ✓ Óculos de protecção;
- ✓ Luvas de borracha;

4.3. Equipamentos

- ✓ Balança analítica, Mettler PM1200, Max 1200, $d=\pm 0,001$ g;
- ✓ Analisador de mercúrio (Zeeman RA-915M, LUMEX,);
- ✓ Computador, marca Dell.

4.4. Reagentes

- ✓ Água destilada;
- ✓ Solução de permanganato de potássio (KMnO_4), 99%, Rochelle Chemicals;
- ✓ Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado 98.0-97.0%, Sigma-Aldrich;
- ✓ Solução de ácido nítrico (HNO_3) concentrado 65%, Suprapu;
- ✓ Solução de hidrocloreto de hidroxilamina ($\text{NH}_3\text{OH.HCl}$), 97%, Associated Chemical Interprise;
- ✓ Peroxodissulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 99%, Sigma-Aldrich;
- ✓ Solução de hidróxido de sódio (NaOH), 97%, Dasitgroup;
- ✓ Dircromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 99.98%, Sigma-Aldrich
- ✓ Cloreto de estanho II ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 98%, Sigma-Aldrich.

4.4.1. Padrão de mercúrio

Foi utilizado um padrão de Hg com as características apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Características do padrão de Hg

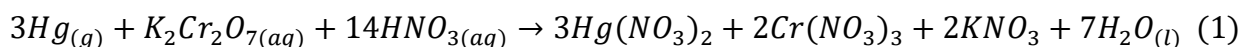
| Referência | Conteúdo | Concentração (Hg) (mg/kg) | Produtor |
|-------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| SRM 1641e | 3% HNO_3 e 2% HCl | $0,1016 \pm 0,0017$ | National Institute of Standards and |

4.5. Procedimentos de análise

Todas as leituras da concentração de Hg no ar foram feitas a partir do analisador de mercúrio (Zeeman RA-915M, LUMEX) nos pontos de amostragem.

4.5.1. Análise de padrões de mercúrio

Foi feita a leitura dos padrões de Hg, preparado conforme o procedimento do guião do equipamento, a partir de uma solução stock com concentração de $0,1016 \pm 0,0017$ mg/kg indicada na Tabela 5. Os padrões foram diluídos com solução de $K_2Cr_2O_7$, descrito (procedimentos de preparação apresentados no Anexo B) pela Equação 1 para concentrações de 10, 100, 200, 500 e 1000ng/L.



Equação 1: Reacção de oxidação de Hg pela solução de diluição de dicromato de potássio

As concentrações preparadas dos padrões são indicadas na Tabela 6.

Tabela 6: Resumo do procedimento de preparação das soluções-padrão

| Padrão de Hg | Concentração teórica (ppt) \pm LC | Volume final (mL) |
|--------------|--|-------------------|
| 1 | 10 | 100 |
| 2 | 100 | 100 |
| 3 | 200 | 50 |
| 4 | 500 | 100 |
| 5 | 1000 | 100 |

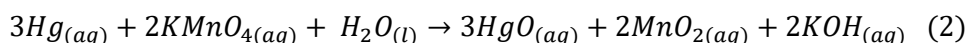
4.5.2. Análise das amostras de água

Todas amostras passaram por um processo de filtração através do microfiltro de seringa com uma porosidade de $0,45\mu m$.

Como qualquer outro método analítico, este não estava isento de possíveis interferentes, dentre estes, os sulfitos, cloretos e cobre. Antes da análise, as amostras de água passaram por um

processo de digestão descrito pela Equação 2, com duração de cerca de 24 horas para completar a Reacção. A digestão consistiu na adição de cerca de 35ml da amostra num tubo de centrifugação de 50mL – os reagentes apresentados na Tabela 7 seguindo as respectivas quantidades indicadas.

O permanganato de potássio ($KMnO_4$) é responsável pela oxidação do mercúrio metálico (Hg) para o ião mercúrico (Hg^{2+}), como se pode visualizar na Equação 2, apresentada por (Guilhen *et al.*, 2010). Nesta reacção, o ácido sulfúrico age apenas como catalisador por forma a manter o meio ácido. Adicionalmente, o permanganato de potássio contribui para eliminação de possíveis interferentes, cloretos e sulfitos, assim como dependendo da matriz, alguns compostos orgânicos, pois estes absorvem na mesma faixa de comprimento de onda com Hg (253,70 nm) (SERAS, 2006).

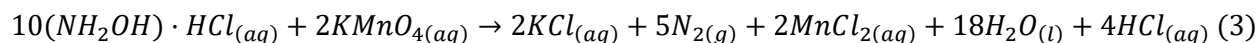


Equação 2: Reacção de digestão Hg com solução de permanganato de potássio

Tabela 7: Sequência de adição de reagentes e as respectivas quantidades para a digestão com permanganato

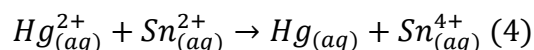
| Reagente | Volume (mL) |
|--------------------------|-------------|
| Amostra de água | 35 |
| Ácido sulfúrico | 3.5 |
| Ácido nítrico | 1.0 |
| Permanganato de potássio | 2.5 |

As gotas de cloreto de hidroxilamina ($NH_2OH \cdot HCl$) são adicionadas à solução para descolorir, o que pode servir para reduzir o excesso de permanganato de potássio, uma vez que a hidroxilamina é um agente redutor como se pode visualizar na Equação 3.



Equação 3: Reacção de redução de permanganato de potássio com a solução de cloreto de hidroxilamina

A solução é por fim introduzida no tubo do equipamento e misturado com a solução de cloreto de estanho II (SnCl_2), onde novamente o ião mercúrico (Hg^{2+}) é reduzido para Hg metálico e enviado para a célula de quantificação, como descrito Equação 4.



Equação 4: Reacção de redução do Hg com solução de cloreto de estanho

A análise quantitativa do mercúrio é realizada por espectrometria de vapor a frio, na qual o vapor de mercúrio é transportado para o instrumento de análise. No interior do equipamento o ar é utilizado como gás de arraste e o vapor do Hg conduzido para um sistema de detecção de Hg (célula de observação e espectrómetro de absorção atómica). Após a interacção do vapor com luz de comprimento de onda específico do Hg no interior da célula de detecção, o vapor é conduzido para um sistema de aprisionamento do Hg, e quanto maior a quantidade de vapor maior é a interacção com a luz.

5. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados da experiência feita e com a respectiva justificação dos mesmos. Os resultados foram divididos consoante o tipo de amostra analisada, nomeadamente: leitura de padrões e material de referência, leitura de Hg no ar e leitura de Hg em amostras de água.

5.1. Análise de padrões para o controlo analítico

Foi feita a leitura dos padrões de modo a verificar a resposta do equipamento relativamente ao conteúdo de mercúrio. A metodologia apresentada no manual do equipamento indicava a diluição da solução stock numa solução de diluição preparada com dicromato de potássio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Equação 1), como descrito na secção de procedimentos experimentais. Fez-se a leitura do branco da solução de diluição para verificar a contribuição desta para a concentração de Hg na mistura, e obteve-se a concentração média de $46,80 \pm 2,15$ ng/L de Hg, como ilustrado na Tabela 8.

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

Tabela 8: Resultados da leitura do branco da solução de diluição.

| Resultado | Leitura em triplicado (ng/L) | | | σ | C média (ng/L) |
|-----------|------------------------------|-------|-------|------------|----------------|
| | 46,80 | 46,00 | 48,50 | | |
| | | | | 46,80±3,17 | 46,80±3,17 |

C_{média} – Concentração de Hg; σ – desvio padrão.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos da leitura dos padrões.

Tabela 9: Resultados da leitura dos padrões preparados com dicromato

| Padrão | C teórica (ng/L) | Padrões preparados com dicromato de potássio | | | C media – Branco* (ng/L) ± LC | σ_{Comb} | ID | %R |
|--------|------------------|--|---------|---------|-------------------------------|-----------------|-------|--------|
| | | Leituras em triplicado (ng/L) | | | | | | |
| 1 | 10 | 61,70 | 64,00 | 59,60 | 14,67±6,32 | 2,54 | 2,60 | 146,67 |
| 2 | 200 | 395,60 | 404,30 | 403,40 | 354,00±12,30 | 4,95 | 39,42 | 177,00 |
| 3 | 500 | 580,80 | 591,20 | 548,60 | 526,43±55,26 | 22,25 | 1,46 | 105,29 |
| 4 | 1000 | 1209,00 | 1198,00 | 1184,00 | 1149,90±31,29 | 12,59 | 14,65 | 114,99 |

%R – Percentagem de recuperação de Hg; σ_{Comb} – desvio padrão combinado; ID – índice de desvio; LC – limite de confiança; * Branco da solução de K₂Cr₂O₇.

Durante o processo de análise dos padrões de mercúrio, inicialmente, seguiram-se as directrizes do guião do método, que recomendava a diluição dos padrões em uma solução de dicromato de potássio. Para análise dos valores obtidos, calculou-se o desvio padrão, o índice de desvio e a percentagem de recuperação do Hg, apresentados na Tabela 9 e no gráfico da Figura 15.

No entanto, os resultados obtidos com essa abordagem demonstraram percentagens de recuperação que estavam significativamente fora da faixa de 85-115%, conforme recomendado pela Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (USEPA, 1994). Especificamente, observaram-se percentagens de recuperação superiores a 115% para padrões de concentração 10 ng/L e 200 ng/L.

A princípio, a recuperação esperada do analito depende da matriz da própria amostra, da sua concentração e a forma de processamento (Guilhen, 2009). A Tabela 10 mostra os valores estimados de intervalo de recuperação em função da concentração do analito.

Tabela 10: Valores estimados de recuperação em função da concentração do analito

| % do analito | Proporção do analito | Unidade | Recuperação média (%) |
|---------------------|-----------------------------|----------------|------------------------------|
| 100 | 1 | 100% | 98 – 102 |
| ≥ 10 | 10^{-1} | 10% | 98 – 102 |
| ≥ 1 | 10^{-2} | 1% | 97 – 103 |
| $\geq 0,1$ | 10^{-3} | 0,1% | 95 – 105 |
| 0,01 | 10^{-4} | 100ppm | 90 – 107 |
| 0,001 | 10^{-5} | 10ppm | 80 – 110 |
| 0,0001 | 10^{-6} | 1ppm | 80 – 110 |
| 0,00001 | 10^{-7} | 100ppb | 80 – 110 |
| 0,000001 | 10^{-8} | 10ppb | 60 – 115 |
| 0,0000001 | 10^{-9} | 1ppb | 40 – 120 |

Como se pode visualizar na Tabela 10, quanto menor a concentração do analito na amostra, menor será a recuperação obtida. Segundo Guilhen (2009), estão mais sujeitas a erros sistemáticos as análises em que a quantidade do analito seja muito pequena. Verifica-se que os valores de intervalo de recuperação dos padrões 3 e 4 na Tabela 9 são maiores que o intervalo proposto na Tabela 10 para a proporção do analito correspondente a 10^{-9} . Portanto, verificando que tanto o intervalo definido pela EPA assim como o indicado por (Guilhen, 2009) não são satisfeitos, calculou-se o ID e o test t-student com nível de confiança de 95% para sustentar a avaliação.

O ID que mede o desempenho do analista (comparando o valor real e a média laboratorial) também apresentou valores fora do intervalo considerado aceitável (todos os valores

de ID maiores que 3 são considerados não satisfatórios, vide Anexo C). Para o teste t-student, apenas para o padrão 3 apresentava o t calculado menor que o tabelado (vide Tabelas C1 e C2 do anexo C).

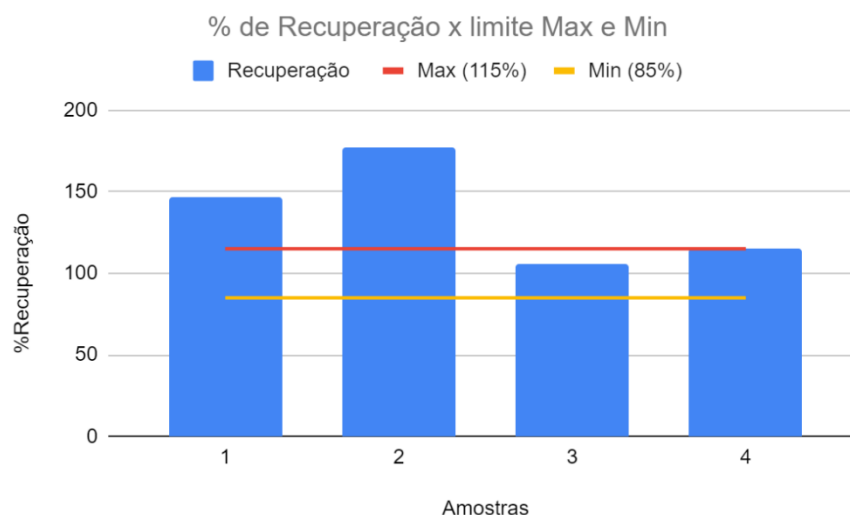


Figura 15: Comparação da % de recuperação de Hg nas amostras preparadas com dicromato com o intervalo proposto pela USEPA

Em face desses resultados, decidiu-se reconsiderar o procedimento de preparação dos padrões optando pela substituição da solução de dicromato de potássio pela água destilada. A água destilada foi antes analisada para observar a concentração de Hg nela contida e os resultados apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados da análise de água destilada

| Resultado | Leitura em triplicado (ng/L) | | | σ | C média (ng/L) |
|-----------|------------------------------|------|------|----------|----------------|
| | 2,20 | 1,10 | 2,10 | | |
| | 2,20 | 1,10 | 2,10 | 0,61 | 2,10±1,51 |

C_{média} – Concentração de Hg; σ – desvio padrão.

Os resultados obtidos com os padrões preparados usando água destilada mostraram-se mais consistentes com as faixas de recuperação ideais como se pode visualizar na

Tabela 12 e na Figura 16, demonstrando uma melhoria significativa na exactidão da análise.

Tabela 12: Resultados da leitura dos padrões sem a digestão

| Padrões sem digestão | | | | | | | | |
|----------------------|------------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|-----------------|------|--------|
| Padrão | C teórica (ng/L) | Leituras em triplicado (ng/L) | | | C media – Branco* (ng/L) ± LC | σ_{Comb} | ID | %R |
| 1 | 10 | 11,10 | 12,00 | 16,60 | 13,23±7,48 | 3,01 | 1,34 | 132,33 |
| 2 | 100 | 70,70 | 91,40 | 89,90 | 84,00±28,71 | 11,56 | 1,70 | 84,00 |
| 3 | 500 | 404,50 | 309,00 | 490,00 | 401,17±224,93 | 90,55 | 1,34 | 80,23 |
| 4 | 1000 | 839,00 | 747,30 | 890,70 | 825,67±99,97 | 72,63 | 2,94 | 82,57 |

%R – Percentagem de recuperação de Hg; σ_{Comb} – desvio padrão combinado; ID – índice de desvio; LC – limite de confiança; * Branco da água destilada

As percentagens de recuperação para os padrões de mercúrio preparados com água destilada ficaram dentro da faixa de 80-132%, os valores de t calculado (Tabela C2 do anexo C) apresentaram-se abaixo do valor t tabelado, assim como para os valores de ID variavam no intervalo de 1.34-2.94 que se encontram na faixa satisfatória, indicando uma análise mais confiável.

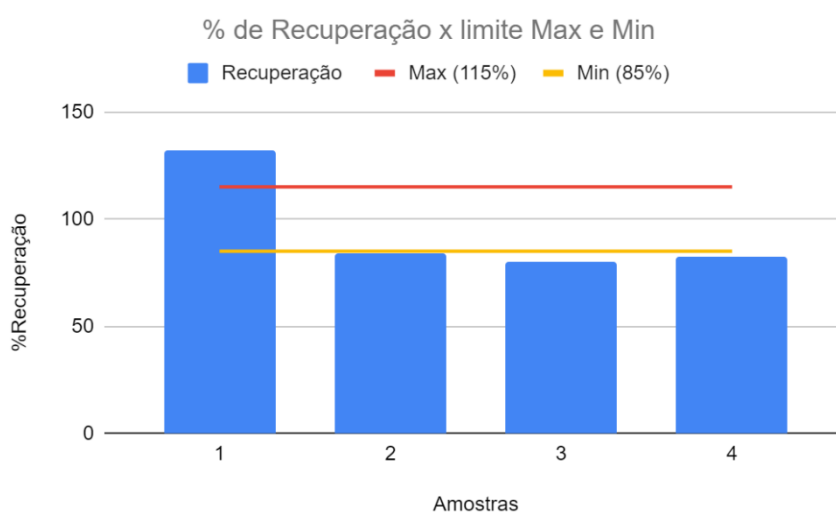


Figura 16: Comparação da % de recuperação de Hg nas amostras não digeridas com o intervalo proposto pela USEPA

Essa escolha foi baseada na necessidade de alcançar resultados precisos e confiáveis em minha pesquisa, alinhando-se com as directrizes da EPA. A substituição da solução de dicromato de potássio pela água destilada reduziu a complexidade da matriz e, conseqüentemente, melhorou a capacidade de quantificar adequadamente o mercúrio em concentrações baixas e elevadas. Para efeitos de controlo analítico ao longo da realização das análises foi utilizado o padrão de 100ng/L de Hg sem diluição.

5.2. Análise das amostras de água

Todas as análises de amostras de água passaram por um processo de digestão e filtração com um filtro de membrana de 0,45µm com o objectivo de remover todo o material suspenso para proteger o equipamento, devido à sua sensibilidade.

As amostras passaram por um processo de digestão feito com solução de permanganato de potássio em meio ácido (com uma mistura dos ácidos nítrico e sulfúrico). Segundo Barcelos (2015), esta solução age como estabilizador do mercúrio por apresentar alta volatilidade. Na Equação 3 o mercúrio elementar (Hg) é oxidado pelo KMnO_4 para o ião mercúrico (Hg^{2+}), que seria posteriormente reduzido novamente ao ião Hg por geração de vapor, pelo SnCl_2 . Antes digestão das amostras com a solução de KMnO_4 , avaliou-se a concentração de mercurio nela presente e os resultados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Concentração de Hg na solução de digestão de KMnO_4

| | Leitura em triplicado (ng/L) | | | σ | C média (ng/L) |
|------------------|------------------------------|------|------|----------|----------------|
| Resultado | 25,6 | 0,61 | 25,1 | 0,25 | 25,3±0,63 |

C_{média} – Concentração de Hg; σ – desvio padrão.

Por forma a avaliar o efeito do processo de digestão na preparação das amostras, fez-se um ensaio de leitura de amostras do rio do distrito de Chifunde sem o processo de digestão e com digestão como indicado na Tabela 12.

Tabela 14: Comparação da concentração de Hg em amostras do rio do distrito de Chifunde, digeridas e não digeridas

| Pontos de amostragem | Concentração de Hg com digestão (ng/L) | Concentração de Hg sem digestão (ng/L) |
|-----------------------------|---|---|
| 1 | 11,63±3,54 | 2,10±1,03 |
| 2 | 52,40±0,70 | 40,6±2,21 |
| 3 | 12,07±1,07 | 5,60±3,14 |
| 4 | 4,30±0,60 | 0,70±1,04 |
| 5 | 23534,70±308,53 | 17780,00±3073,28 |
| 6 | 988,70±24,37 | 121,50±7,95 |
| 7 | N.D | N.D |
| 8 | 5,20±1,30 | 0,40±1,11 |
| 9 | 11,20±0,80 | 2,00±2,86 |
| 10 | 16404,70±862,02 | 8631,00±1058,90 |
| 11 | 1552,70±22,01 | 830,00±40,68 |
| 12 | 684,60±20,96 | 107,20±12,19 |
| 13 | 1766,70±35,69 | 1072,00±136,70 |
| 14 | 157,33±13,34 | 58,60±25,70 |

N.D – não determinado ou abaixo do limite de detecção

A análise da Tabela 14 e o gráfico da Figura 17 permitiu perceber o efeito da digestão nas amostras, pelo que se pôde concluir que este processo possibilita maior quantificação do mercúrio, pelo facto de que algumas amostras apresentavam uma matriz relativamente complexa e com elevada turbidez. Portanto, todas as análises subsequentes foram feitas com amostras de água previamente digeridas. Algumas amostras na Tabela 14 possuem o valor da concentração de Hg menor que o observado para a solução de KMnO_4 ($25,3 \pm 0,63 \text{ ng/L}$), porque nos cálculos esta foi subtraída para obter a concentração final de Hg na amostra.



Figura 17: Análise do efeito da digestão em amostras do rio do distrito de Chifunde.

Após a análise da concentração de Hg nas amostras do rio, do distrito de Chifunde, com os resultados apresentados na Tabela 14 (concentração de Hg com digestão) e no gráfico da Figura 18, verifica-se que 4 pontos de amostragem apresentam a concentração Hg acima do limite estabelecido pelo Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004, sendo especificamente os pontos 5, 10, 11 e 13. No ponto de amostragem 6, embora não esteja com concentração de Hg acima do limite estabelecido, apresenta um nível de alerta, pois o valor é muito próximo do limite ($988,70 \pm 24,37 \text{ ng/L} \sim 1000 \text{ ng/L}$).

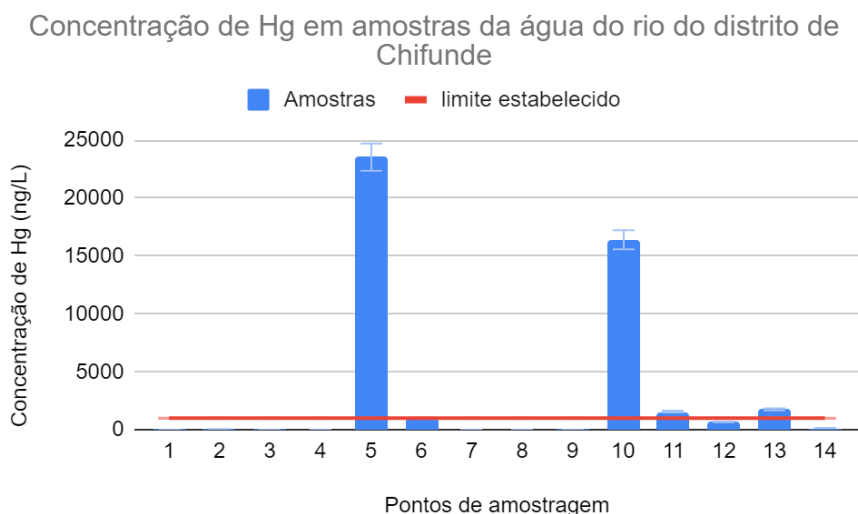


Figura 18: Gráfico de comparação dos níveis de concentração de Hg em amostras da água do rio do distrito de Chifunde, com o limite estabelecido pela legislação Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004.

A análise das amostras do rio do distrito de Chiúta, localidade de Kazula em Cató permitiu obter os resultados apresentados na Tabela 15. Observou-se que todos os pontos de amostragem apresentam concentração de Hg abaixo do limite estabelecido pelo Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004, e inclusive nos pontos 1, 3, 4 e 5 encontravam-se abaixo do limite de detecção do equipamento. Portanto, concluiu-se que embora sejam exercidas actividades de mineração próximo ao rio, este apresenta baixo nível de contaminação.

Tabela 15: Concentração de Hg em amostras de água do rio do distrito de Chiúta, localidade de Kazula – Cató

| Pontos de amostras | Concentração de Hg (ng/L) |
|--------------------|---------------------------|
| 1 | N.D |
| 2 | 10,67±2,75 |
| 3 | N.D |
| 4 | N.D |
| 5 | N.D |

N.D – não determinado ou abaixo do limite de detecção

Os pontos de amostragem 1, 3, 4 e 5 apresentam concentração de Hg abaixo do limite de detecção, pelo que não permitiu a sua quantificação.

Nas amostras das águas dos poços dos pontos de amostragem, do distrito de Chifunde, foi possível detectar Hg, embora esteja à baixo do limite estabelecido como se pode ver a partir Tabela 16. Contudo, importa referir que ainda assim apresentam risco para a saúde humana pelo facto do Hg ter a capacidade de se bioacumular no organismo.

Tabela 16: Concentração de Hg em amostras de água dos poços do distrito de Chifunde

| Pontos de amostras | Concentração de Hg (ng/L) |
|--------------------|---------------------------|
| 1 | 23,10±10,48 |
| 2 | 355,60±8,42 |
| 3 | 224,70±2,79 |
| 4 | 334,90±34,46 |
| 5 | 362,20±14,72 |

Embora os poços estejam localizados a poucos metros de distância dos locais em que é processado o ouro, a água apresenta nível considerável de segurança em relação a concentração de Hg.

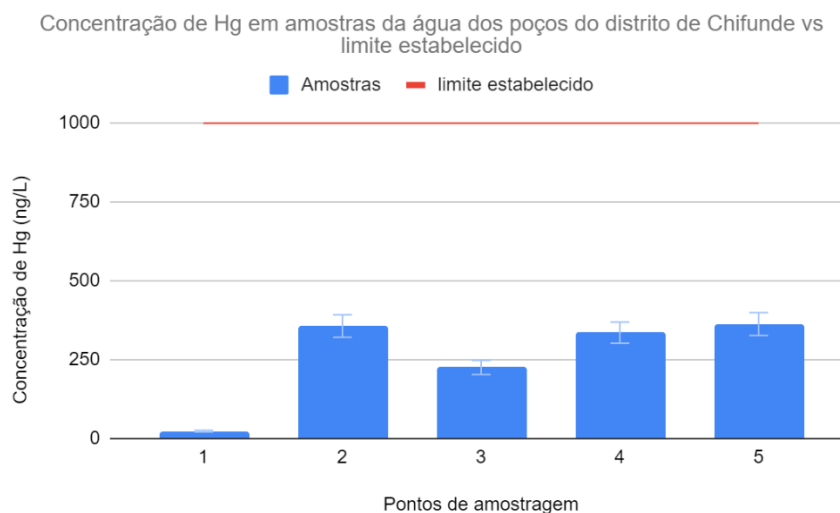


Figura 19: Gráfico de comparação dos níveis de concentração de Hg em amostras da água dos poços do distrito de Chifunde, com o limite estabelecido pela legislação Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004.

A Tabela 17 apresenta os resultados de análise de concentração de Hg em amostras de água em diferentes locais especificados pela legenda das siglas na tabela. Os resultados de análise permitiram observar que os pontos de amostragem apresentam concentração de Hg abaixo do limite estabelecido, como mostra a Figura 20, sendo que o ponto TKM22 F003 que representa amostra de água de um furo no distrito de Chiúta em Machinga, é o que apresentou maior concentração de Hg igual a 316,50±1,73ng/L

Tabela 17: Concentração do Hg em amostras de água dos distritos de Chiúta, Cahora Bassa e Moatize

| Pontos de amostras | Concentração de Hg (ng/L) |
|--------------------|---------------------------|
| TMN22 R001 | 3,30±0,38 |
| TCN22 P001 | N.D |
| TMN22 P001 | N.D |
| TKM22 F003 | 316,50±1,73 |

TMN22 R001 – amostra da água do rio do distrito de Moatize, em Nhantamula; TCN22 P001 – amostra de água do poço do distrito de Cahora Bassa, em Nhamizi; TMN22 P001- amostra de água do poço do distrito de Moatize, em Nhantamula; TKM22 F003 – amostra de água do furo do distrito de Chiúta, em Machinga; **N.D** – não determinado ou abaixo do limite de detecção

Os pontos TCN22 P001 do distrito de Cahora Bassa e TMN22 P001 do distrito de Moatize correspondentes a água de poço apresentaram a concentração de Hg indetectáveis e adicionalmente, abaixo do limite estabelecido, Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004.

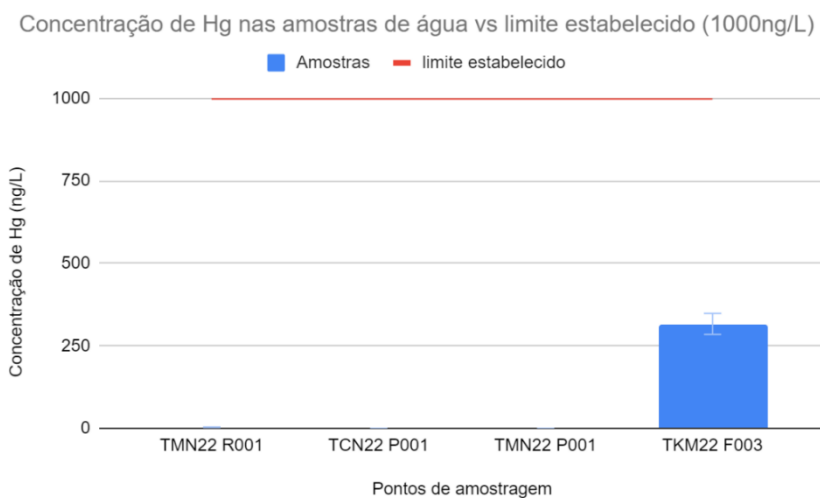


Figura 20: Gráfico de comparação da concentração de Hg nas amostras de água, com o limite estabelecido pelo Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004

Pelo baixo nível de vida da população e a alta procura pelos recursos, o perigo eminente da contaminação pelo Hg ainda é ignorado pelas populações próximas às áreas de exploração,

incluindo ainda situações em que os moradores não têm noção da existência do risco no uso do metal nas actividades de mineração. Embora em algumas áreas o Hg esteja em baixas concentrações como ilustram os resultados, pela sua capacidade de bioacumulação pode armazenar-se no organismo. Segundo OMS (2021) deve ser feita a biomonitorização que reflecte directamente a carga total de Hg resultante de todas as vias de exposição.

5.3. Análise do mercúrio no ar

A leitura da concentração do mercúrio no ar foi feita por análise directa a partir do equipamento analisador de mercúrio (Zeeman RA-915M, LUMEX). O limite de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ estabelecido pela OMS é reconhecido internacionalmente como um padrão de referência para a qualidade do ar em relação à exposição ao mercúrio. Portanto, este foi o limite utilizado como referência para comparação com as concentrações de Hg medidas no ar.

No distrito de Chifunde foi feita a análise dos pontos e obteve-se os valores apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados da leitura de concentração de Hg no ar, no distrito de Chifunde.

| Distrito de Chifunde | | | |
|-----------------------------|--|----------------------------|--|
| Ponto de amostragem | Concentração de Hg (ng/m³) | Ponto de amostragem | Concentração de Hg (ng/m³) |
| 1 | N.D | 11 | 126,00 |
| 2 | N.D | 12 | 320,00 |
| 3 | N.D | 13 | 23,00 |
| 4 | N.D | 14 | N.D |
| 5 | 150,00 | 15 | 40000,00 |
| 6 | 230,00 | 16 | 10070,00 |
| 7 | 13,00 | 17 | 6018,00 |
| 8 | N.D | 18 | 7100,00 |
| 9 | N.D | 19 | 1502,00 |
| 10 | 157,00 | - | - |

N.D – não determinado ou abaixo do limite de detecção

O gráfico apresentado na Figura 21 ilustra a comparação entre os níveis de mercúrio no ar no distrito de Chifunde com o limite máximo estabelecido pela OMS de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Hg no ar.

Portanto, comparado com os valores obtidos pôde-se verificar que os pontos 15, 16, 17, 18 e 19 apresentam concentrações de Hg no ar acima do limite.

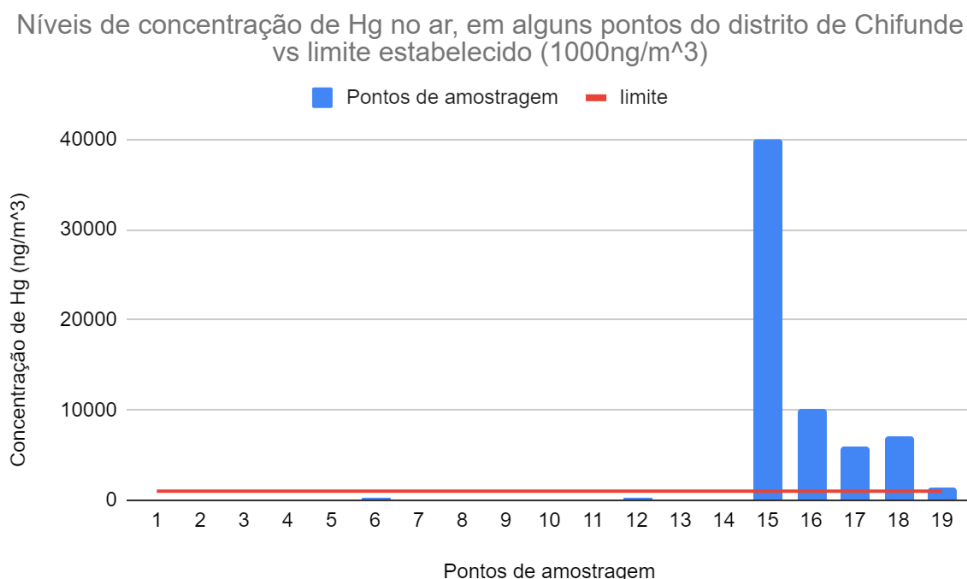


Figura 21: Gráfico de comparação dos níveis de concentração de Hg no ar, em alguns pontos do distrito de Chifunde, com o limite estabelecido pela OMS.

Como também se pode verificar no gráfico na Figura 21, o ponto 15 apresenta um nível extremamente elevado de concentração de Hg, chegando a uma proporção de 40 vezes maior do que o limite estabelecido. A mesma observação é feita para os pontos 16, 17, 18 e 19, onde também existem poços de água nas proximidades, que foram construídos pelos operadores, pois facilita o acesso à água, entretanto propicia maior contaminação pelo mercúrio utilizado durante as actividades.

No distrito de Chiúta, concretamente em Cató foram feitas leituras em 6 pontos de amostragem, 1, 2, 3, 4 e 5. Os resultados foram apresentados na Tabela 19 e verificou-se que apenas os pontos 1 e 2 apresentavam concentrações de Hg no ar acima do limite estabelecido, como se pode observar na Figura 22.

Tabela 19: Resultados da leitura da concentração de Hg no ar, no distrito de Chiúta, localidade de Kazula, em Cató e Machinga.

| Distrito de Chiúta, localidade de Kazula – Cató e Machinga | |
|--|---|
| Ponto de amostragem | Concentração de Hg (ng/m ³) |
| 1 | 1773,00 |
| 2 | 1773,00 |
| 3 | N.D |
| 4 | N.D |
| 5 | N.D |
| 6 | 153,00 |

N.D – não determinado ou abaixo do limite de detecção

Uma observação feita no local de amostragem, é que nestes dois pontos é feita a descarga do efluente de mineração. Em Machinga foi feita uma leitura, no ponto de amostragem 6, onde se verificou a presença do Hg no ar, no valor de 153ng/m³ que se encontra abaixo do limite estabelecido.

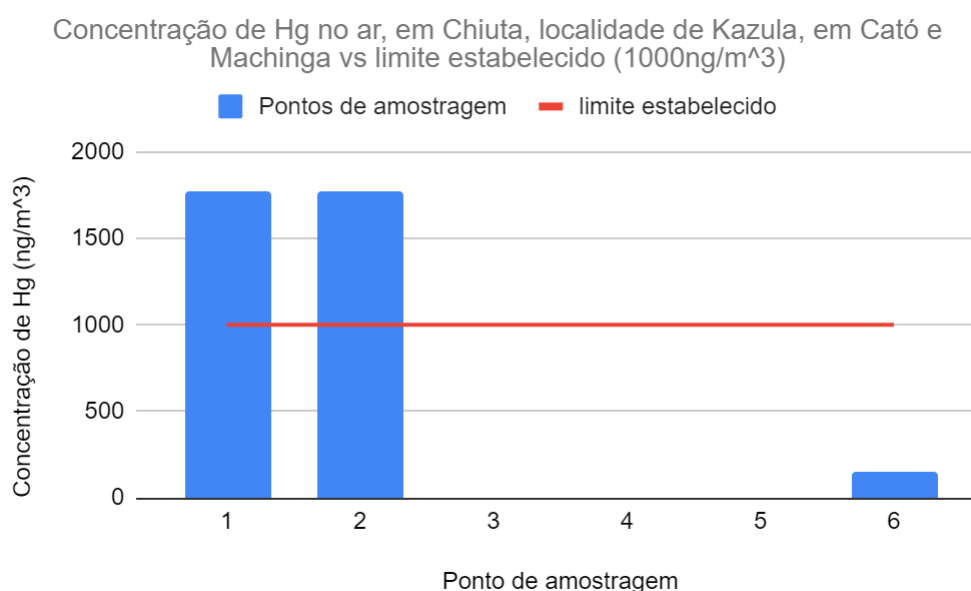


Figura 22: Gráfico de comparação dos níveis de concentração de Hg no ar do distrito de Chiúta, localidade de Kazula, em Cató e Machinga, com o limite estabelecido pela OMS.

No distrito de Cahora Bassa foi feita uma leitura, concretamente em Nhamizi onde se observou cerca de 49200 ng/m³ de Hg no ar em apenas um ponto de amostragem, como se pode ver na Tabela 20, valor que se encontra acima do limite estabelecido. A observação feita em particular para o distrito de Cahora Bassa é de que os mineiros realizam as suas actividades em compartimentos fechados, cobertos de plástico preto à sua volta. Eles justificam que agem desta forma de modo a manter segredo das suas operações para outros mineiros ao redor (em termos de quantidades de ouro obtidas), assim como proteger-se contra o roubo. Esta concentração tão elevada de Hg no ar foi medida no interior de um dos compartimentos de processamento. Neste ponto chamou atenção o facto de os operadores estarem expostos a uma concentração de Hg muito elevada e sem alguma protecção à saúde, tendo em conta a possibilidade de contaminação por via respiratória.

Tabela 20: Resultados da leitura da concentração de Hg no ar, no distrito de Cahora Bassa, em Nhamizi e no distrito de Moatize, em Nhantamula

| Ponto de amostragem | Concentração de Hg (ng/m³) |
|---|--|
| Distrito de Cahora Bassa - Nhamizi | 49200,00 |
| Distrito de Moatize – | 1 |
| Nhantamula | 95,00 |
| | 2 |
| | N.D |

N.D – não determinado ou abaixo do limite de detecção

As duas leituras feitas no distrito de Moatize, concretamente em Nhantamula mostraram que os níveis de Hg no ar nos pontos de amostragem 1 e 2 (Tabela 20) encontram-se abaixo do limite estabelecido pela OMS.

Em geral, das análises da concentração de Hg no ar feitas nos distritos mencionados, observou-se que só três apresentam pontos com o nível acima do limite estabelecido, nomeadamente Chifunde, Chiúta e Cahora Bassa.

Embora não seja notável pela própria população, a consequência da exposição a estes níveis de contaminação pode apresentar efeitos negativos à saúde. Adicionalmente pelo facto da

maior parte da população que exerce a mineração artesanal em pequena escala pertencer às zonas rurais e com um acesso limitado à água potável e serviços básicos de saúde. Segundo a OMS (2021), o limite tolerável de exposição por inalação a longo prazo é $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de vapores de Hg elementar, e indivíduos expostos durante vários anos, podem apresentar sinais subclínicos leves de toxicidade no sistema nervoso central quando expostos a uma concentração de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, que podem variar de tremores, disfunções motoras e cognitivas, dores neuromusculares, perda de memória, incluindo outros indicados na Tabela 2.

5.4. Discussão geral

Após avaliação dos resultados, foi feita uma análise em alguns pontos, especificamente os que apresentaram concentrações elevadas de Hg. Em Cahora Bassa – Nhamize foi feita a medição do Hg no ar e obteve-se $49,20\mu\text{g}/\text{m}^3$, porém a concentração de Hg da amostra de água de um poço no mesmo local apresentou-se indetectável. No distrito de Chifunde, no ponto 15 obteve-se $40,00\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ar) da Tabela 18 e o ponto 1 com $23,10\pm 10,48\text{ng}/\text{L}$ (água do poço) da Tabela 16, a mesma relação foi verificada para os pontos 16, 17, 18 da Tabela 18, em que os seus correspondentes para amostras de poços (Tabela 16) apresentaram concentrações indetectáveis de Hg. Portanto, a tendência que se constatou é que para o mesmo ponto de referência a concentração de Hg era maior no ar em relação à verificada na amostra de água do poço.

Para justificar esse cenário recorreu-se ao argumento apresentado por Mulyadi *et al.*, (2020) em análise de amostras de água, onde apresentou que se mostra difícil a determinação de Hg em água superficial, pois o mercúrio metálico dissolve-se facilmente e altera a sua estabilidade, a partir de carbonato para hidróxido que formam ligações em água e, conseqüentemente, deposita-se para formar lamas. Como consequência do depósito das lamas, maior concentração de Hg pode ser possivelmente encontrada no sedimento, associando ao facto de que o mesmo autor sustenta que os metais pesados facilmente são encontrados em maior concentração no sedimento relativamente a água superficial, pois são acumulados pelo processo de sedimentação. Com estas constatações, suspeita-se que os solos dos pontos em que se verificou estas altas concentrações possam apresentar um nível elevado de Hg.

Em amostras de água foi possível verificar que apenas as do rio apresentavam pontos com concentração de Hg acima do limite estabelecido. As concentrações de Hg para os três tipos de amostras de água variaram em intervalos de N.D – $23534,70 \pm 308,53$ ng/L para amostras de rio, N.D – $362,20 \pm 14,71$ ng/L para amostras dos poços e $316,50 \pm 1,73$ ng/L para amostra do furo. Portanto, as amostras do rio apresentam maior nível de contaminação por Hg em relação às do poço e furo, com um total de 4 pontos acima do limite estabelecido.

Algumas amostras de rio apresentaram concentração de Hg muito elevada em amostras de água, em relação à concentração de Hg no ar para o mesmo ponto. É o caso do ponto 5 com $23534,70 \pm 308,53$ ng/L (Tabela 14), com o seu correspondente ponto 5 com 150 ng/m^3 (Tabela 18), e os pontos 10 com $16404,70 \pm 862,02$ ng/L (Tabela 14) e o seu correspondente ponto 10 com 157 ng/L (Tabela 18). Percebe-se que a introdução de Hg para o ambiente nestes pontos é directamente para a corrente de água, resultante da possível ligação com algumas bacias em que os operadores fazem a lavagem do minério. Como resultado, o Hg na corrente de água poderá acumular-se e transformar-se nas suas formas orgânicas, porém pouca quantidade estará presente no ar.

Verificou-se o total de 9 pontos (ar e amostras de água) com teor de Hg acima do limite no distrito de Chifunde e 1 ponto (apenas ar) em Cahora Bassa, totalizando 10 pontos de análise com concentração de Hg acima do limite estabelecido. Todos os pontos analisados nos distritos de Chiúta e Moatize apresentaram concentração de Hg abaixo do limite estabelecido. Portanto, o distrito de Chifunde apresenta maior nível de contaminação, além de ser o distrito que apresenta mais centros de processamento e vários rios disponíveis para o aproveitamento da água para o processamento.

Embora em algumas áreas o Hg esteja em baixas concentrações como ilustram os resultados apresentados neste trabalho, a capacidade de bioacumulação do Hg pode permitir que este seja absorvido pelo organismo com a consequência de intoxicação, como descrito na secção 2.3.3 onde é abordada a contaminação pelo mercúrio. Segundo a OMS, (2021) deve ser feita a biomonitorização que reflecte directamente a carga total de Hg resultante de todas as vias de exposição. Assim como fundamenta que ações a nível nacional, regional e global são necessárias,

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

imediatas e a longo prazo por forma a reduzir ou eliminar a libertação de Hg e os seus compostos para o meio ambiente.

6. Conclusões e Recomendações

6.1. Conclusões

Este estudo teve como objetivo avaliar o grau de contaminação do ar e da água para consumo humano pelo mercúrio, utilizado na mineração de ouro, em amostras dos distritos de Chifunde, Chiúta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete. Durante a análise, observamos que o mercúrio representa uma ameaça significativa para a saúde humana e o meio ambiente.

Nos pontos de análise do ar, constatamos que 26,3% (5 pontos) em locais de leitura de Hg em Chifunde (no intervalo de 10,07 - 40,00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e um ponto em Cahora Bassa (49,20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) apresentaram concentrações acima do limite estabelecido (1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) pela OMS. Essas concentrações elevadas representam um risco iminente para os mineiros e a população local, dada a capacidade do mercúrio de se acumular no organismo e causar danos aos sistemas nervoso, respiratório, digestivo e urinário. Além disso, a exposição prolongada a esses níveis de mercúrio no ar pode ter impactos negativos nas comunidades locais, resultando em problemas de saúde crónicos e afectando a qualidade de vida.

Nas amostras de água, só as amostras dos rios, especificamente em Chifunde, em 4 pontos observou-se concentrações de Hg (no intervalo de 1552,70 \pm 22,01 - 23534,70 \pm 308,53 ng/L) acima do limite estabelecido (1 $\mu\text{g}/\text{L}$) pelo Diploma ministerial de Qualidade do Água para Consumo Humano (Diploma ministerial nº 180/2004) de 15 de Setembro de 2004. Isso representa uma ameaça significativa para o consumo humano, uma vez que o mercúrio é conhecido por causar danos ao sistema nervoso central, afectando o desenvolvimento cognitivo em crianças e causando problemas neurológicos em adultos. Além disso, a contaminação da água afecta as actividades diárias das comunidades, uma vez que a água é uma necessidade básica para o consumo, agricultura e higiene.

Este estudo destaca a necessidade urgente de abordar a contaminação por mercúrio na região de Tete, implementando medidas de mitigação e conscientização. A protecção da saúde pública e do meio ambiente exige acção imediata para reduzir a exposição ao mercúrio e suas

consequências prejudiciais, que vão desde problemas de saúde graves até o impacto nas actividades diárias das comunidades afectadas.

6.2. Recomendações

Este estudo tinha como objectivo principal a determinação das concentrações do metal Hg no ar e na água nos quatro distritos mencionados, tendo sido constatado que estas amostras estão contaminadas; recomenda-se nos próximos estudos:

- Realizar avaliações de impacto ambiental abrangentes nas áreas de mineração de ouro para entender o impacto total da actividade de mineração no ecossistema local.
- Expandir a análise para outras áreas geográficas e distritos em Moçambique para obter uma visão abrangente da contaminação por mercúrio em todo o país.
- Pesquisas adicionais podem explorar tecnologias de limpeza de mercúrio mais eficazes que possam ser implementadas na mineração de ouro para reduzir a contaminação ambiental.

Referências bibliográficas

1. Admassu, M. e Wubeshet, M. (2006). *Air Pollution: Lecture Notes for Environmental Health Science Students*. University of Gondar Publications. http://www.cartercenter.org/resources/pdfs/health/ephti/library/lecture_notes/env_health_science_students/AirPollution.pdf
2. Alexandre, S. de C. (2006). *Avaliação de área contaminada por mercúrio total em descoberto - Minas Gerais*. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.
3. Barcelos, J. de S. (2015). *Determinação de mercúrio em amostra de tecido de peixe por espectrometria de absorção atômica com geração química de vapor (CVGAAS) e espectrometria de fluorescência atômica (AFS)*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
4. Bastos, W. R. e Lacerda, L. D. (2004). *A contaminação por mercúrio na bacia da Madeira: Uma breve revisão* (Vol. 18, Issue 2). <https://geobrasiliensis.emnuvens.com.br/geobrasiliensis/article/view/215>
5. Biovera. (n.d.). *Analisador de mercúrio Lumex RA-915M*. Retrieved December 8, 2022, from <https://www.biovera.com.br/analizador-de-mercúrio-lumex-ra-915m/>
6. Bisinoti, M. C. e Jardim, W. F. (2004). O comportamento do metilmercúrio (MetilHg) no ambiente. In *Quim. Nova* (Vol. 27, Issue 4). <https://www.scielo.br/j/qn/a/ScRyZnwkDxdqskmpWT8P4Tq/?format=pdf&lang=pt>
7. Bonumá, N. B. (2006). *Avaliação da qualidade da água sob impacto das atividades de implantação de garimpo no município de São Martinho da Serra*. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil.
8. Branco, J. C., Cesar, A., Silva, R. da e Thomaz, S. M. T. (2017). Convenção de Minamata: análise dos impactos socioambientais de uma solução em longo prazo. *Saúde Em Debate*, 41(spe2), 50–62. <https://doi.org/10.1590/0103-11042017s205>
9. Ebinghaus, R., Tripathi, R. M., Wallschlager, D. e Lindberg, S. E. (1999). *Natural and Anthropogenic Mercury Sources and Their Impact on the Air-Surface Exchange of Mercury on Regional and Global Scales*. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/351472>

10. Ferreira, M. e Santos, D. (2018). *Emissões Atmosféricas de Mercúrio – Estudo de Caso: Descoberto / MG* [Dissertação (Mestrado em Práticas em Desenvolvimento Sustentável)]. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - Rio de Janeiro, Brasil.
11. Gomes, A. S. e Clavico, E. (2005). *Propriedades Físico-Químicas da Água*. Universidade Federal Fluminense.
12. Guilhen, S. N. (2009). *Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de urina por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS)* [Dissertação de Mestrado]. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
13. Guilhen, S. N., Aparecida, M., Pires, F., Sonoda, E., Dantas, K. e Xavier, F. V. (2010). Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de urina por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS). In *Química Nova* (Vol. 33, Issue 6, pp. 1285–1290).
14. Keane, S., Bernaudat, L., Davis, K. J., Stylo, M., Mutemeri, N., Singo, P., Twala, P., Mutemeri, I., Nakafeero, A. e Etui, I. D. (2023). Mercury and artisanal and small-scale gold mining: Review of global use estimates and considerations for promoting mercury-free alternatives. In *Ambio*. Springer Science and Business Media B.V. <https://doi.org/10.1007/s13280-023-01843-2>
15. Krug, F. J., Nóbrega, J. A. e Oliveira, P. V. de. (2004). *Espectrometria de Absorção Atômica Parte 1. Fundamentos e atomização com chama*. <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>
16. Lacerda, L. D. de e Malm, O. (2008). *Mercury Contamination in aquatic ecosystems: an analysis of the Critical areas*. 22(63), 173–190.
17. Loos-Vollebregt, M. T. C. de. (2013). Background Correction Methods in Atomic Absorption Spectrometry. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5104.pub2>
18. Lumex Instruments. (2019). *Analisador de mercúrio RA-915M*. <https://www.lumexinstruments.com/br/analizador-de-mercurio/ra-915m.php>

19. Micaroni, R. C. da C. M., Bueno, M. I. M. S. e Jardim, W. de F. (2000). *Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte*. <https://www.scielo.br/j/qn/a/vKlKy7qPxZnKfKhY83FbLTq/?lang=pt&format=pdf>
20. Ministério da Administração Estatal. (2005). *Perfil do Distrito de Chifunde*. <http://www.govnet.gov.mz/>
21. Ministério da Administração Estatal. (2012a). *Perfil do distrito de Chiuta - Província de Tete*. <http://www.portaldogoverno.gov.mz>
22. Ministério da Administração Estatal. (2012b). *Perfil do distrito de Moatize - Província de Tete*. <http://www.portaldogoverno.gov.mz>
23. Ministério da Indústria e Comércio. (2018). *Plano operacional da comercialização agrícola Tete*. <https://www.mic.gov.mz/por/pocas/POCA-PROVINCIA-DE-TETE>
24. Ministério da Terra e Ambiente. (2021). *Avaliação de Impactos Cumulativos de Projectos de Indústrias Extractivas na Província de Tete em Moçambique*.
25. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Vigilância Sanitária– Brasília. (2010). *Gerenciamento de resíduos de mercúrio nos serviços de saúde*. www.jica.go.jp/brazil
26. Miranda, M. R., Coelho-souza, S. A., Remy, J., Guimarães, D., Correia, R. S. e Oliveira, D. (2007). *Mercúrio em sistemas aquáticos: Fatores ambientais que afetam a metilação*. *11(2)*, 240–251.
27. Mulyadi, I., Zaman, B. e Sumiyati, S. (2020). Mercury (Hg) concentration of river water and sediment in Tambang Sawah village due to gold mining without permission. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 202). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202020205021>
28. Nakatsubo, M. A. S. (2017). *Bioacessibilidade de Hg em peixes de diferentes níveis tróficos, originário da Amazônia* [Dissertação de Mestrado]. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
29. NHDES. (2019). *Mercury: Sources, Transport, Deposition and Impacts*. www.des.nh.gov
30. OMS. (2021b). *Exposição ao Mercúrio: Um problema grave a saúde pública*. Organização Mundial da Saúde.

31. Paterniani, J. E. S. e Pinto, J. M. (2001). Qualidade da água. In *Irrigação série Engenharia Agrícola*.
32. Paula, V. G. de, Lamas-Corrêa, R. e Tutunji, V. L. (2006). Garimpo e mercúrio: impactos ambientais e saúde humana. In *Universitas: Ciências da Saúde, Brasil* (Vol. 4, Issue 2, pp. 101–110).
33. Paulos, E. M. dos S. (2008). *Qualidade da água para consumo humano* [Dissertação de Mestrado]. Universidade da Beira Interior, Brasil.
34. Santos, L. M. G. dos. (2009). *Estudos de diferentes técnicas da espectrometria de absorção atômica na determinação de elementos inorgânicos em matrizes de interesse sanitário* [Tese de Doutorado]. Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Brasil.
35. Senderowitz, S. (2011). *Determinação dos teores de mercúrio em solos, sedimentos e águas fluviais em área de mineração de ouro: estudo de caso do município de Paracatu (mg)* [Trabalho de conclusão de curso]. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.
36. Sepe, J. e Salvador, N. N. B. (2021). Impactos da mineração e conflitos pelo uso da água com as atividades agrícolas de pequeno porte. *Mineração, Responsabilidade Sócio-Ambiental e Sustentabilidade*, 401–402. https://www.uniara.com.br/legado/nupedor/nupedor_2018/5/6_Josie_Sepe.pdf
37. SERAS. (2006). *Determination of mercury by cold-vapor atomic absorption (cva) (epa/sw-846 methods 7000a/7470a/7471a)*. <https://clu-in.org/download/ert/1832-r30.pdf>
38. Silva, A. P. da, Volney Camara, Osman da Cruz N. Nascimento, Lazaro J. Olivera, Edinaldo C. Silva, Fatima Piveta, Paulo R. G e Barrocas. (1996). *Emissões de mercúrio na queima de amálgama: estudo da contaminação de ar, solos e poeira em domicílios de Poconé, MT* (13th ed.). MCT, CNPQ, CETEM, Rio de Janeiro, Brasil.
39. Singh, H. B. (1988). *Composition Chemistry, and Climate of the Atmosphere* (John Wiley & Sons, Ed.). Van Nostrand Reinhold, A Division of International Thomson Publishing Inc.
40. USEPA. (1994). *Determination of Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*. www.epa.gov

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

41. WHO. (2013). *Mercury Use in ASGM Mercury Exposure and Health Impacts among Individuals in the Artisanal and Small-Scale Gold Mining (ASGM) Community*. http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/mercury/en/index.html

ANEXOS

Anexo A - Coordenadas geográficas dos locais de amostragem.

Na Tabela A1 são indicadas as coordenadas geográficas dos pontos onde foram colectadas as amostras.

Tabela A1: Coordenadas geográficas dos locais de amostragem

| Ponto | Local | Tipo de amostra | Coordenadas |
|--------------|----------------------|------------------------|---------------------------|
| 1 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.16333 E:33.21794 |
| 2 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.16217 E:33.21886 |
| 3 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.16117 E:33.23572 |
| 4 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15689 E:33.21550 |
| 5 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15558 E:33.21511 |
| 6 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15225 E:33.21542 |
| 7 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15261 E:33.22178 |
| 8 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15172 E:33.22139 |
| 9 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15111 E:33.22011 |
| 10 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15103 E:33.22108 |
| 11 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15156 E:33.21911 |
| 12 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15186 E:33.21667 |
| 13 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15083 E:33.22539 |
| 14 | Distrito de Chifunde | Água do rio e ar | S:-14.15203 E:33.23194 |
| <hr/> | | | |
| 1 | Distrito de Chifunde | Água do poço e ar | S:-14.15275 E:33.21550 |
| 2 | Distrito de Chifunde | Água do poço e ar | S:-14.15275 E:33.21550 |
| 3 | Distrito de Chifunde | Água do poço e ar | S:-14.15161 E:33.21575 |

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

| | | | |
|---|------------------------------------|-------------------|---------------------------|
| 4 | Distrito de Chifunde | Água do poço e ar | S:-14.15361 E:33.21522 |
| 5 | Distrito de Chifunde | Água do poço e ar | S:-14.15222 E:33.21622 |
| | | | |
| 1 | Distrito de Chiúta – Kazula | Água do rio e ar | S:-15.30094 E:33.72564 |
| 2 | Distrito de Chiúta – Kazula | Água do rio e ar | S:-15.30094 E:33.72564 |
| 3 | Distrito de Chiúta – Kazula | Água do rio e ar | S:-15.30181 E:33.72631 |
| 4 | Distrito de Chiúta – Kazula | Água do rio e ar | S:-15.30231 E:33.72703 |
| 5 | Distrito de Chiúta – Kazula | Água do rio e ar | S:-15.30322 E:33.72728 |
| | | | |
| - | Distrito de Moatize - Nhantamula | Água do rio e ar | S:-15.94819 E:33.91706 |
| - | Distrito de Moatize - Nhantamula | Água do poço e ar | S:-15.94914 E:32.91722 |
| - | Distrito de Cahora Bassa - Nhamizi | Água do poço e ar | S:-15.84303 E:32.87100 |
| - | Distrito de Chiúta - Machinga | Água do furo e ar | S:-15.29914 E:32.59628 |

Anexo B - Procedimentos de preparação dos padrões

1. Solução de mercúrio 10ppb

Adicionou-se cerca de 30mL água destilada para um balão de 50mL, e de seguida 5mL da solução da solução stock de mercúrio C(Hg) 100ppb. Por fim completou-se o volume do balão com a água destilada.

2. Solução de mercúrio 1000ppt

Adicionou-se cerca de 30mL água destilada para um balão de 100mL, e de seguida 1mL da solução da solução stock de mercúrio C(Hg) 100ppb. Por fim completou-se o volume do balão com água destilada.

3. Solução de mercúrio 500ppt

Adicionou-se cerca de 30mL de água destilada para um balão de 100mL, e de seguida 5mL da solução da solução stock de mercúrio C(Hg) 10ppb. Por fim completou-se o volume do balão com água destilada.

4. Solução de mercúrio 100ppt

Adicionou-se cerca de 30mL de água destilada para um balão de 100mL, e de seguida 1mL da solução da solução stock de mercúrio C(Hg) 10ppb. Por fim completou-se o volume do balão com a água destilada.

5. Solução de mercúrio 10ppt

Adicionou-se cerca de 30mL de água destilada para um balão de 100mL, e de seguida 1mL da solução da solução stock de mercúrio C(Hg) 1000ppt. Por fim completou-se o volume do balão com a água destilada.

Anexo C - Formulário e tabelas

As Tabelas C1 e C2 apresentam o resultado do teste t-student calculado com nível de confiança de 95% para as análises dos padrões com digestão com dicromato de potássio e com preparação com água destilada para questão de comparação dos dois métodos.

Tabela C1: Valores de teste t-student para os padrões digeridos com solução de dicromato de potássio, para um nível de confiança de 95%.

| Padrões preparados com dicromato de potássio | | | | | |
|--|------------------|----------------------------------|-----------------|------------------------|-----------------------|
| Padrão | C teórica (ng/L) | C media – Branco* (ng/L) ± LC | σ_{Comb} | t-student calculado | t-student tabelado |
| 1 | 10 | 14,67±6,32 | 2,54 | 3,18 | 2,91 |
| 2 | 200 | 354,00±12,30 | 4,95 | 53,89 | 2,91 |
| 3 | 500 | 526,43±55,26 | 22,25 | 2,06 | 2,91 |
| 4 | 1000 | 1149,90±31,29 | 12,59 | 20,62 | 2,91 |

σ_{Comb} – desvio padrão; * Branco da solução de dicromato de potássio

Avaliação do grau de contaminação do ar e da água para consumo, pelo Mercúrio utilizado na mineração do ouro em amostras dos distritos de Chifunde, Chiuta, Cahora Bassa e Moatize, na província de Tete.

Tabela C2: Valores de teste t-student para os padrões preparados com água destilada para um nível de confiança de 95%.

| Padrões preparados com dicromato de potássio | | | | | |
|--|------------------|----------------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|
| Padrão | C teórica (ng/L) | C media – Branco* (ng/L) ± LC | σ _{Comb} | t-student calculado | t-student tabelado |
| 1 | 10 | 13,23±7,48 | 3,01 | 1,86 | 2,91 |
| 2 | 100 | 84,00±28,71 | 11,56 | -2,40 | 2,91 |
| 3 | 500 | 401,17±224,93 | 90,55 | -1,89 | 2,91 |
| 4 | 1000 | 825,67±99,97 | 72,63 | -4,16 | 2,91 |

σ_{Comb} – desvio padrão; * Branco da água destilada

- Formula do cálculo do Índice de Desvio (ID)

$$ID = \frac{x_{\text{verdadeiro}} + \overline{x_{\text{grupo}}}}{\sigma_{\text{grupo}}}$$

Tabela C3: Avaliação do ID em relação aos intervalos

| Valor de ID | Avaliação |
|----------------|------------------|
| 0,5 | Excelente |
| 0,5 < ID ≤ 1,0 | Bom |
| 1,0 < ID ≤ 2,0 | Satisfatório |
| > 3 | Não satisfatório |

- Formula do cálculo de percentagem de recuperação (%R)

$$\%R = \left| \frac{x_{\text{obtido}}}{x_{\text{verdadeiro}}} * 100\% \right|$$