



Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Curso de Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de Licenciatura

Determinação de metais pesados em amostras de solos da zona mineira de tantalite na aldeia de Morrua em Moçambique



Autora: Jéssica Patrícia das Dores Siteo

Maputo, Julho de 2024



Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Curso de Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de Licenciatura

Determinação de metais pesados em amostras de solos da zona mineira de tantalite na aldeia de Morrua em Moçambique.

Autora:

Jéssica Patrícia das Dores Siteo

Supervisor:

Prof. Doutor Eutilério FC Chaúque

Co-Supervisor:

Prof. Doutor Daud Liace Jamal

Maputo, Julho de 2024

Dedicatória

Dedico este trabalho de culminação de curso aos meus pais Inácio Jorge Siteo e Olga da Silva, que foram os meus primeiros professores da vida e sempre incentivaram e investiram nos meus estudos e realização de meus sonhos. Aos meus irmãos Marta Beatriz, Telma Olga, Salvador Catarina e Cailane da Silva que sempre foram um exemplo e motivação para ser uma pessoa melhor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradecer a Deus pelo dom da vida, por sempre segurar na minha mão nos momentos mais difíceis da vida e por fazer de mim uma vencedora.

Ao meu supervisor Prof. Doutor Eutilério Chaúque agradecer pelos ensinamentos ao longo dos anos, pela disponibilidade, paciência e por acreditar em mim na realização desse trabalho.

Agradecer ao Prof. Doutor Jamal pela disponibilização de fundos para a amostragem e análises físico-químicas das amostras de solos que constituem o objecto de estudo deste trabalho.

Ao Eng. João Macuacua seria difícil explicar em palavras o quanto sou grata pelo suporte, pelos conselhos e direccionamentos em momentos críticos durante os anos académicos.

Ao Mestre Silvestre Muiambo e à Lic. Nelda Comé Colbe muito obrigada pela disponibilidade e ensinamentos durante a realização das análises no laboratório.

Aos meus incríveis pais serei eternamente grata pelo suporte incondicional e por sempre serem o meu porto seguro. Aos meus adoráveis irmãos e cunhados por sempre acreditarem e me fazerem acreditar no meu potencial, o meu muito obrigada. As minhas primas Percia e Sheila por sempre estar do meu lado no pior e melhor momento, obrigada.

Às minhas companheiras: Iara, Célia, Artilénia, Leila e Marlene, obrigada pelos momentos únicos no Departamento de Química. Um obrigado em especial à Lic. Lucília Panguene e Maira Bernardo que estiveram muito presentes dando suporte intelectual e emocional na realização deste trabalho.

Aos meus estimados colegas que fizeram com que o Departamento de Química se tornasse um lar acolhedor e alegre, obrigada por partilharem os conhecimentos e ideias sempre, em especial ao Lic. Domingos Macarringue, Lic. Cristóvão Tapa, Lic. Fernando, Lic. Olga Siteo e Cíntia Manheia.

Obrigada a todo o corpo docente da Faculdade de Ciências por partilharem o conhecimento e moldarem o meu intelecto, por sempre instigarem e tirarem o melhor do estudante. Um agradecimento em especial ao Mestre Lucas Tamele pela amizade e disponibilidade sempre em explicar melhor uma matéria.

Declaração de honra

Eu, Jéssica Patrícia das Dores Siteo declaro por minha honra que este trabalho de culminação do curso é da minha autoria, e resulta de pesquisa bibliográfica, experiências laboratoriais e interpretação de dados.

(Jéssica Patrícia das Dores Siteo)

RESUMO

A riqueza mineral em Moçambique nos últimos tempos tem sido mais explorada pelos megaprojetos de mineração, o que conseqüentemente implica no aumento de fontes de libertação de metais pesados. É importante estar atento aos mecanismos de como esses elementos químicos migram das rochas para o solo, água e ar, entrando na cadeia alimentar e afectando assim a nossa saúde. O aumento de metais pesados no nosso ambiente deve ser observado como um possível problema para o país, decorrente do aumento da vulnerabilidade a doenças ligadas à poluição ambiental para a população que vive nas vizinhanças de zonas de mineração.

Os metais pesados foram analisados por ICP-OES, a validação do método foi realizada pelo uso dos materiais de referência SARM 46 e BCSS-1. De acordo com os materiais de referência obteve-se valores com exactidão moderada para Cr, Ni, Cu, Zn, Co de 2,8%, 2,1%, 2,9%, 3,1%, e 3,7%, respectivamente, para o SARM 46 e 4,2%, 4,0%, 3,8%, 3,6%, e 3,8% para o BCSS-1. Adicionalmente, nas amostras de solos, foi possível quantificar os seguintes metais pesados Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Tl, U, V e Zn empregando o mesmo método analítico.

Não havendo em Moçambique uma legislação sobre limites de metais pesados para avaliar o nível de contaminação das amostras da região de estudo, os teores de metais As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn foram comparados com os limites estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Os teores dos metais nas amostras estão no intervalo de 513 a 1549 mg/kg para arsénio, 21 a 159 mg/kg para cádmio, 109 a 347 mg/kg para Crómio, 56 a 348 mg/kg para cobre, 67 a 330 mg/kg para Níquel, 398 a 1570 mg/kg para chumbo e 53 a 197 mg/kg para Zinco. De acordo com os limites prescritos pela OMS, todos os metais pesados analisados nas amostras de solos estão acima do valor limite estabelecido para um solo considerado não poluído. A poluição das águas e do solo compromete a agricultura e a segurança alimentar, causando danos à subsistência das comunidades locais. Esses dados ressaltam a necessidade de monitoramento contínuo e de medidas de mitigação para proteger tanto o meio ambiente quanto a saúde pública das comunidades afectadas pela mineração.

Palavras-chave: Solos, Mineração, Metais pesados, Contaminação.

Índice	Páginas
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1.1. Geral.....	2
1.1.2. Específicos	2
1.2. Justificativa da escolha do tema.....	2
1.3. Metodologia	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Metais Pesados.....	3
2.1.1. Mobilidade dos metais pesados em solos.....	3
2.1.2. Toxicologia dos metais pesados	4
Alumínio (Al).....	4
Arsénio (As).....	5
Cádmio (Cd).....	5
Chumbo (Pb)	5
Crómio (Cr).....	6
Cobre (Cu).....	6
Colbato (Co).....	6
Manganês (Mn)	6
Mercúrio (Hg)	7
Níquel (Ni)	7
Prata (Ag)	7
Talio (Tl)	8
Uranio (U)	8
Vanádio (V).....	8
Zinco (Zn)	8
2.2. Mineração e Poluição em Moçambique.....	9
2.2.1. Mineração de Tantalite.....	9

2.2.2. Descrição da Área de Estudo	10
2.3. Métodos de Análise	11
2.3.1. Digestão da amostra	11
Ácido clorídrico.....	11
Ácido nítrico.....	12
Ácido fluorídrico	12
Ácido perclórico.....	12
2.3.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	13
2.3.3. Princípios do ICP-OES	13
2.4. Validação do Método.....	14
Exactidão.....	14
Selectividade	14
Linearidade.....	14
Limite de Detecção.....	15
Limite de quantificação	15
Desvio padrão relativo	16
Intervalo de confiança (IC)	16
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
3.1. Material.....	17
3.2. Equipamentos.....	17
3.3. Reagentes	18
3.4. Materiais de referência certificados (MRC)	18
3.5. Amostragem.....	19
4. RESULTADOS	21
4.1. Composição das amostras dos solos	21
5. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	24
5.1. Comparação de dados obtidos em Morrua com outras zonas mineiras.....	30

CONCLUSÃO.....	33
RECOMENDAÇÕES.....	34
Referências bibliográficas	35
ANEXOS.....	A1

Índice de Figuras

Figura 1. Fluxograma que ilustra a mobilidade e bioacumulação dos metais pesados.	4
Figura 2. Mina de Morrúa, via satélite do Google Maps.....	11
Figura 3. Ilustração adaptada do funcionamento do ICP-OES.....	13
Figura 4. Fluxograma do resumo do processo de análise das amostras.	19
Figura 5. Comparação do valor de Cd nas amostras de solo com o valor limite da OMS e DEA-SA.	25
Figura 6. Comparação do valor de Zn nas amostras de solo e o valor limite da OMS e DEA-SA...	25
Figura 7. Comparação do valor de Cu nas amostras de solo e o valor limite da OMS e DEA-SA...	26
Figura 8. Comparação do valor de Ni nas amostras de solo e o valor limite da OMS e DEA-SA ...	27
Figura 9. Comparação do valor de Cr nas amostras de solo e o valor limite da OMS e DEA-SA ...	28
Figura 10. comparação de valor do Pb nas amostras de solo e o valor limite da OMS e DEA-SA ..	29
Figura 11. Comparação de valor do As nas amostras de solo e o valor limite da OMS e DEA-SA.	30
Figura 12. Curvas de calibração de Zn e Ni	A1
Figura 13. Curvas de calibração de Tl e V	A2
Figura 14. Curvas de calibração de Ag e As	A2
Figura 15. Curvas de calibração de Cu e Cr	A2
Figura 16. Curvas de calibração de Co e Cd	A3
Figura 17. Curva de calibração de Mn e Pb	A3
Figura 18. Amostras Brutas	A4
Figura 19. Pesagem de amostra na Balança de precisão (A), Amostras antes da digestão (B), Amostra no processo de digestão (C).....	A4
Figura 20. Solução Multi-elemento usado nos padrões (A), Materiais de referência (B).....	A5
Figura 21. Reagentes HNO ₃ (A), HCl a 37% (B), HClO ₄ a 70% (C), HF a 40% (D)	A5
Figura 22. Moinho pulverizador (Departamento de geologia)	A6
Figura 23. Imagem do Espectrómetro de emissão ICP-OES	A6

Índice de Tabelas

Tabela 1. Tabelas de materiais usados nos ensaios	17
Tabela 2. Equipamentos usados nas análises.....	17
Tabela 3. Reagentes usados na parte experimental	18
Tabela 4. Materiais de referência usados para validar o método.....	18
Tabela 5. Valores certificados dos elementos a analisar no material de referência	18
Tabela 6. Comparação do valor experimental (X) do MRC com o valor tabelado (μ)	21
Tabela 7. Médias de teores (mg/Kg) de metais pesados nas amostras do solo de Morrua com os seus intervalos de confiança e %RSD.	22
Tabela 8. Valores de metais pesados encontrados em algumas regiões mineiras em Moçambique e Africa do Sul.....	31
Tabela 9. Equações das rectas de regressão linear dos elementos.....	A1

Abreviaturas

%Er	–	Erro relativo
%RSD	–	Desvio Padrão Relativo
DEA-SA	–	Department of Environmental Affairs. South Africa
IC	–	Intervalo de Confiança
ICP-OES	–	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
LD	–	Limite de Detecção
LQ	–	Limite de Quantificação
M	–	Concentração Molar (Molaridade)
MRC	–	Material de Referência Certificado
OMS	–	Organização Mundial de Saúde
ppb	–	Partes por bilião
ppm	–	Partes por milhão
ROS	–	Espécies activas de oxigénio

1. INTRODUÇÃO

Metais pesados são definidos como aqueles elementos que possuem número atómico maior que 20 e densidade atómica acima de 5 g/cm^3 e devem apresentar propriedades de metal. Os metais pesados podem ser amplamente classificados em duas categorias: metais pesados essenciais e não essenciais (Raychaudhuri *et al.*, 2021).

Os metais pesados são componentes comuns de rochas e minerais da crosta terrestre, que são reciclados no meio ambiente através de processos naturais, como intemperismo e actividades vulcânicas. No entanto, a actividade humana, especialmente a mineração, a queima de combustíveis fósseis e a disposição de resíduos industriais, tem aumentado significativamente a concentração desses metais no ambiente (Okonkwo *et al.*, 2021).

Os metais pesados essenciais desempenham um papel crucial no crescimento e desenvolvimento das plantas, actuando como cofactores que ajudam a estabilizar as estruturas de proteínas e enzimas e a catalisar reacções bioquímicas. Elementos como cobre (Cu), manganês (Mn), cobalto (Co), zinco (Zn) e níquel (Ni) são vitais para a saúde das plantas, mesmo em quantidades minúsculas, conhecidas como micronutrientes. Por outro lado, metais pesados não essenciais, como cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e crómio (Cr), podem ser tóxicos para as plantas e não são necessários para os seus processos metabólicos. A presença desses metais tóxicos no solo pode levar a problemas de contaminação e afectar negativamente a saúde das plantas e dos ecossistemas (Raychaudhuri *et al.*, 2021).

A detecção e quantificação de elementos químicos, principalmente aqueles com alta toxicidade, são aspectos cruciais da análise química (Pastorino *et al.*, 2021). Os métodos tradicionais para determinação das concentrações dos elementos incluem gravimétrico, volumétrico, colorimétrico, e métodos espectroscópicos. Entre estes os métodos de plasma indutivamente acoplado (ICP), como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectroscopia de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), são conhecidos pela sua excepcional exactidão, precisão e pela sua capacidade de detectar concentrações muito baixas de metais (Douvris *et al.*, 2023).

Este trabalho visa determinar metais pesados em amostras de solos de uma zona mineira, os seus impactos na população, que tem a agricultura local como a principal fonte de alimentação e usa as águas dos rios próximos para a irrigação e consumo.

1.1. Objectivos

1.1.1. Geral

- Determinar metais pesados em amostras de solos da zona mineira de tantalite em Morrua.

1.1.2. Específicos

- Validar o método através da comparação dos resultados obtidos empregando materiais de referência (BCSS-1 e SARM 46);
- Quantificar metais pesados em amostras de solos usando o método ICP-OES;
- Comparar o teor dos metais nas amostras de solo com o limite estabelecido pela OMS;
- Comparar o teor de metais nas amostras de solo da região do estudo com os valores obtidos noutras regiões de exploração mineira do país e estrangeiro; e,
- Identificar as possíveis fontes de poluição e o impacto no ambiente e homem.

1.2. Justificativa da escolha do tema

Em Moçambique a indústria mineira desempenha um papel fundamental no desenvolvimento económico, principalmente nas zonas centro e norte do país com maior destaque para a província da Zambézia. A exploração mineira é um dos factores que contribui na alteração do ecossistema ambiental de várias formas, sendo uma delas a libertação dos metais pesados.

A população da aldeia de Morrua tem como a principal actividade económica a agricultura e a principal fonte de abastecimento de água o rio Melela que atravessa a área de mineração de tantalite de Morrua. É sabido que os metais pesados não permanecem fixos na fonte de poluição, eles movem-se dentro do ecossistema (solo, água, ar) e penetram na cadeia alimentar podendo causar consequências negativas para a saúde do Homem. Por isso, torna-se necessário quantificar os metais pesados para avaliar o grau de contaminação do solo da região de mineração.

1.3. Metodologia

O Trabalho foi realizado em três partes: a primeira consistiu na revisão bibliográfica recorrendo a artigos científicos, livros, teses, revistas, que constituiu em recolha de informações e estudos sobre métodos de análises químicas para determinar metais pesados em solos, sobre o impacto da mineração na libertação de metais e a toxicologia de metais pesados na saúde e ambiente. A segunda parte foi experimental que constituiu na preparação dos materiais, equipamentos, reagentes, trituração das amostras, digestão ácida das amostras e análise no ICP-OES. A terceira parte consistiu no processamento de dados (i.e., cálculos do teor dos elementos determinados, cálculos de médias, desvios-padrão, erros relativos, análise e discussão de resultados) e elaboração do relatório final.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais Pesados

Os metais pesados são um grupo de metais e semimetais que possuem densidade relativamente alta e são tóxicos mesmo em níveis de ppb. Esses metais são liberados no meio ambiente por fontes naturais e antropogénicas, como descargas industriais, escapamentos de automóveis e mineração. Ao contrário dos poluentes orgânicos, os metais pesados não são biodegradáveis e têm tendência a acumular-se nos seres vivos (Yadav *et al.*, 2019).

2.1.1. Mobilidade dos metais pesados em solos

Os solos são materiais resultantes do intemperismo ou meteorização das rochas causados por diversos agentes físicos (água, temperatura, vento, etc.) ou químicos. Geralmente, em relação a essa variedade do processo de formação, os solos são divididos em dois grandes grupos: residuais e transportados. O primeiro, quando formado, permanece no próprio local de origem, já o segundo é transportado através de agentes transportadores (De Oliveira, 2019).

A porosidade e a humidade do solo são factores críticos que afectam a velocidade e a direcção do movimento dos solutos. As propriedades físico-químicas dos constituintes do solo, como a capacidade de adsorção, a presença de matéria orgânica, desempenham um papel significativo na retenção e no transporte de compostos. Além disso, as interacções biológicas podem alterar a disponibilidade e o comportamento dos solutos. Portanto, é essencial monitorar essas variáveis para prevenir a contaminação e proteger os recursos hídricos, especialmente em áreas vulneráveis à lixiviação de substâncias nocivas. (Costa *et al.*, 2006).

O solo tem como característica a capacidade de retenção de metais pesados, mas como essa capacidade é limitada, há a possibilidade de que esses metais pesados presentes no solo entrem na cadeia alimentar dos seres vivos ou que sejam lixiviados para os corpos hídricos do local, sejam subterrâneos ou superficiais (De Oliveira, 2019) como mostra a Figura 1.

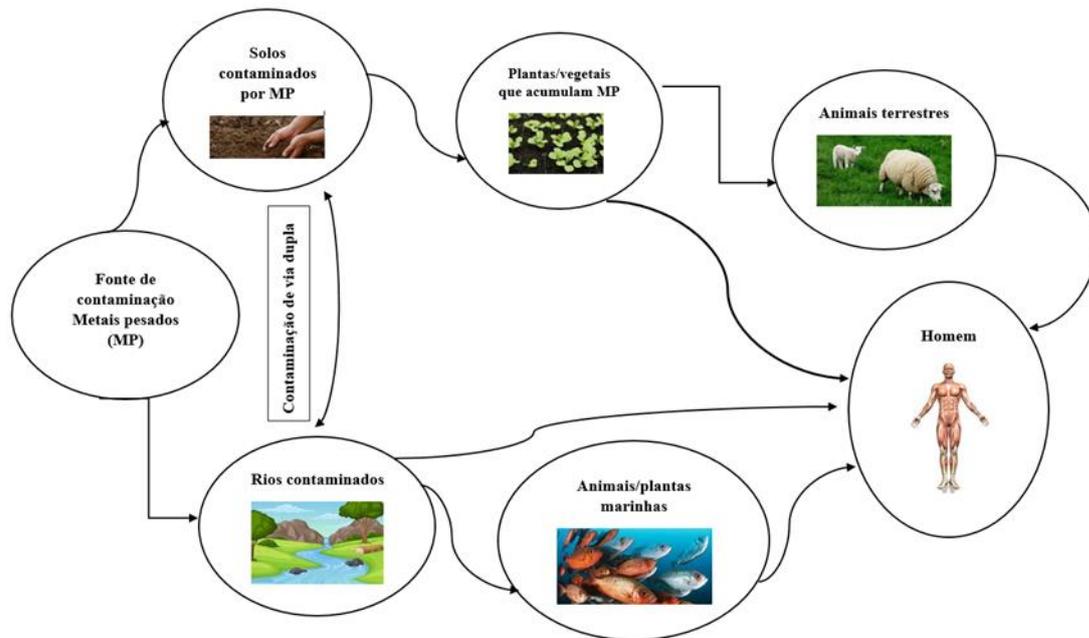


Figura 1. Fluxograma que ilustra a mobilidade e bioacumulação dos metais pesados.

Fonte: Autora (2024)

2.1.2. Toxicologia dos metais pesados

A toxicidade dos metais pesados tem sido estudada extensivamente em todo o mundo, uma vez que a concentração de metais pesados no ambiente aumentou além dos níveis recomendados pelas organizações reguladoras (Schaefer *et al.*, 2023). A exposição humana a metais pesados pode ocorrer de diversas formas, incluindo actividades ocupacionais e hábitos de vida. A mineração, fundição e produção de baterias são exemplos de actividades industriais que podem aumentar o risco de exposição. Além disso, a dieta é uma fonte significativa de metais pesados, devido à contaminação ambiental (Khan *et al.*, 2022).

Os princípios tóxicos dos metais pesados são conhecidos há décadas. A maioria deles é conhecida por ser potencialmente cancerígena. Investigações experimentais recentes mostram que alguns metais pesados, incluindo o níquel, o cobre e o zinco, são vitais para os seres humanos e estão difundidos na natureza. Alguns dos metais pesados mais frequentes que contaminam o meio ambiente incluem mercúrio, cádmio, arsénio, crómio, níquel, cobre e chumbo (Mitra *et al.*, 2022).

Alumínio (Al)

Alumínio não é um elemento essencial para a nossa vida. Estudos indicam que o alumínio pode interferir em funções cognitivas importantes, como a memória de trabalho e a velocidade de processamento, além de contribuir para condições como osteoporose e distrofias ósseas. Há

evidências de que a exposição ao alumínio pode afectar negativamente o sistema gastrointestinal, levando a disfunções intestinais. A reprodução humana também pode ser afectada negativamente pela exposição ao Alumínio estudos recentes descobriram que pacientes com baixa quantidade de espermatozoides no sémen tinham concentrações significativamente mais altas de Al no sémen (*Li et al.*, 2024).

Arsénio (As)

O arsénio é um semimetal natural que existe em praticamente todos os meios ambientais, como ar, solo e água. A exposição ao arsénio leva a várias doenças malignas humanas (*Hernández-Aquino & Muriel*, 2017). A exposição ao arsénio pode ocorrer através da ingestão de água e alimentos contaminados, inalação de poeira e fumaça. O arsénio é conhecido pelas suas propriedades cancerígenas, neurotóxicas, mutagénicas, perturbação do sistema endócrino e acção inflamatória. A fonte, tipo e concentração de arsénio afectam o limite de toxicidade (*Aljerf et al.*, 2021).

Cádmio (Cd)

O Cd é um metal pesado altamente tóxico, não essencial e não biodegradável, com meia-vida de 20 anos. O Cd entra no corpo humano através da inalação em pessoas que vivem em áreas poluídas, enquanto aquelas que vivem longe dessas áreas o obtêm principalmente através da dieta e do fumo. Além disso, altos teores de Cd são acumulados em culturas como trigo, arroz, batata e vegetais (*Khan et al.*, 2022).

Estudos epidemiológicos observaram uma associação entre a exposição materna ao Cd e resultados adversos na gravidez. A exposição a este metal pode levar à redução do tamanho e peso do bebé ao nascer. Além disso, há evidências que sugerem uma relação entre a exposição ao cádmio e o aumento do risco de parto prematuro (*Zhang et al.*, 2023).

Chumbo (Pb)

A exposição ao Pb pode causar vários graus de danos aos sistemas respiratório, circulatório, imunológico, reprodutivo, endócrino e músculo-esquelético humano. Está associada à incidência de câncer de pulmão humano, câncer gástrico e tumores cerebrais. Em crianças, os efeitos são particularmente graves, podendo resultar em redução do quociente de inteligência, problemas de atenção e aprendizado, e aumento do risco de problemas comportamentais. Uma revisão recente mostrou que o sangue e o sistema nervoso humanos são particularmente sensíveis aos efeitos da exposição ao Pb. (*Cui et al.*, 2023).

Crómio (Cr)

Humanos submetidos ao Cr por vias que incluem administração oral, contacto cutâneo e inalação. A exposição ao crómio (Cr) pode ter efeitos adversos significativos na saúde humana, especialmente quando acumulado em órgãos vitais como o fígado, rins e coração. O Cr é conhecido por induzir a produção de radicais livres e espécies reactivas de oxigénio (ROS), que podem causar danos oxidativos a componentes celulares críticos, incluindo lipídios, proteínas e ácidos nucleicos. Por outro lado, o Cr trivalente é considerado um oligoelemento essencial, com um papel importante no metabolismo de macronutrientes e na modulação da acção da insulina (Iyer *et al.*, 2023).

Cobre (Cu)

O cobre (Cu) é um micronutriente vital para todos os vertebrados, incluindo os peixes, desempenhando um papel crucial em várias funções biológicas. A deficiência de cobre pode resultar em problemas de crescimento, imunodeficiências e disfunções neurológicas. Em contraste, a toxicidade do cobre pode levar a danos celulares significativos, estresse oxidativo e alterações patológicas, especialmente em órgãos como o fígado e as brânquias, que são cruciais para a desintoxicação e a respiração dos peixes, respectivamente (Guengerich, 2018).

Colbato (Co)

Indivíduos expostos a baixos níveis de colbato ao longo do tempo podem desenvolver condições crônicas, como doenças respiratórias ou neurodegenerativas, dependendo da via de exposição. A exposição ao colbato pode ocorrer através da inalação, ingestão ou contato dérmico. Ele pode se bioacumular em organismos, especialmente em cadeias alimentares, afetando a saúde dos seres vivos. A exposição a altos níveis de colbato pode afetar o sistema nervoso central, levando a sintomas como confusão, dificuldades de concentração, irritabilidade e até tremores. O colbato pode afetar a função endócrina, resultando em desequilíbrios hormonais que podem impactar o crescimento, desenvolvimento e reprodução. Há evidências de que a exposição ao colbato pode causar danos ao material genético, aumentando o risco de mutações e, potencialmente cancer (Cámara-Martos & Moreno-Rojas, 2016).

Manganês (Mn)

A susceptibilidade individual e a intensidade da exposição são factores determinantes para o início dos sintomas, que podem aparecer de 1 a 2 meses ou até 20 anos após a exposição. A toxicidade do manganês é uma condição que pode surgir devido à exposição excessiva a este mineral, seja por

ingestão, inalação ou absorção pela pele. Os primeiros sinais, como anorexia, apatia, sonolência e dores de cabeça, podem evoluir para condições mais graves, como irritabilidade, labilidade emocional, psicose e distúrbios da fala. Sintomas motores, como bradicinesia, tremores e movimentos rítmicos involuntários, também são característicos e podem assemelhar-se aos da doença de Parkinson ou da doença de Wilson (Cadet & Bolla, 2007).

Mercúrio (Hg)

O mercúrio (Hg) é reconhecido como um dos metais mais tóxicos, com efeitos adversos significativos tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. A sua alta volatilidade e capacidade de bioacumulação permitem que ele entre na cadeia alimentar e cause danos extensivos aos ecossistemas. A exposição ao mercúrio pode resultar em graves problemas de saúde, incluindo danos ao sistema nervoso, rins e sistema cardiovascular. Além disso, actividades humanas como a mineração de ouro e a queima de combustíveis fósseis contribuem para a libertação de mercúrio no ambiente, exacerbando a sua presença e os riscos associados (Teng e Altaf, 2022).

Níquel (Ni)

O contacto com o níquel pode ter vários impactos negativos à saúde das pessoas, incluindo alergias, problemas renais e cardíacos, fibrose pulmonar e câncer de pulmão e nasal. Embora os mecanismos moleculares exactos que causam a toxicidade do níquel ainda não sejam conhecidos, acredita-se que o mau funcionamento mitocondrial e o estresse oxidativo desempenhem um papel fundamental e essencial na toxicidade deste metal (Ugulu, 2015).

Prata (Ag)

A prata e seus compostos, como o nitrato de prata (AgNO_3), têm uma longa história de uso em diversas aplicações, incluindo medicina e eletrônica, devido às suas propriedades antimicrobianas e condutivas. No entanto, a toxicidade da prata é um assunto de preocupação, especialmente quando consideramos a exposição a longo prazo e em altas doses. Estudos indicam que a prata pode causar efeitos adversos, como genotoxicidade, estresse oxidativo devido à produção de espécies reativas de oxigênio e alterações na expressão gênica, que podem levar a deformações morfológicas. É importante notar que, embora a prata tenha baixa toxicidade em baixas concentrações, a ingestão ou inalação de altas doses pode levar a condições como argiria, uma descoloração azulada da pele causada pela deposição de prata (Demir & Turna Demir, 2024).

Talio (Tl)

O Talio é um elemento não essencial, um dos metais mais tóxicos e seu uso histórico em homicídios o levou a ser conhecido como "o veneno do envenenador". O Talio é um metal pesado que, embora ocorra naturalmente em pequenas quantidades no ambiente, pode ser altamente tóxico quando as concentrações excedem os níveis seguros. As concentrações de Talio em sedimentos não contaminados, que variam de 0,22 a 0,55 mg/kg, são consideradas seguras. No entanto, a exposição a níveis mais altos pode levar a efeitos neurotóxicos significativos, pois o Talio tem a capacidade de atravessar a barreira hematoencefálica, afetando diretamente o sistema nervoso central. Os sintomas de intoxicação por tálio podem começar com problemas gastrointestinais e progredir para disfunção neurológica grave. A alopecia, ou perda de cabelo, e as linhas de Mees, que são linhas brancas transversais nas unhas, são sinais visíveis de toxicidade crônica (Fujihara & Nishimoto, 2024).

Uranio (U)

O urânio é um elemento natural encontrado na crosta terrestre, utilizado principalmente como combustível em reatores nucleares devido à sua radioatividade. A contaminação do solo por urânio pode afectar a qualidade da água e dos alimentos, aumentando o risco de exposição indireta para as populações locais. A exposição prolongada ao urânio pode levar a diversos problemas de saúde, incluindo danos renais devido à sua toxicidade química, efeitos adversos no sistema reprodutivo, pode levar a doenças graves, como câncer nos ossos e no fígado devido à sua radioatividade (Anke et al., 2009).

Vanádio (V)

O vanádio é um elemento natural que pode ser encontrado em várias formas no meio ambiente, sendo uma delas o pentóxido de vanádio, que é conhecido por causar danos pulmonares quando inalado em níveis elevados. A ingestão de vanádio pode resultar em náuseas e vômitos, e em animais, observou-se que pode levar à diminuição dos glóbulos vermelhos e ao aumento da pressão arterial. Embora algumas formas de vanádio sejam utilizadas como suplementos alimentares, é importante considerar os potenciais efeitos adversos, especialmente em relação à neurotoxicidade e ao estresse oxidativo que podem ser induzidos pela bioacumulação deste elemento (Tulcan *et al.*, 2021).

Zinco (Zn)

O zinco pertence ao grupo de metais essenciais, atuando como um cofator para várias enzimas importantes e desempenhando um papel na expressão genética. No entanto, o excesso de zinco pode

ser prejudicial. Sintomas de toxicidade por zinco incluem náuseas, vômitos, dor abdominal, diarreia e dores de cabeça. A exposição crônica a altas doses pode levar a complicações mais graves, como anemia e problemas no sistema imunológico. Em plantas o excesso de zinco pode resultar em sintomas como clorose, que é o amarelecimento das folhas devido à inibição da síntese de clorofila, e o crescimento atrofiado das plantas. Além disso, o zinco em excesso pode competir com outros minerais essenciais, como ferro e manganês, afetando negativamente a absorção desses nutrientes (Natasha *et al.*, 2022).

2.2. Mineração e Poluição em Moçambique

Segundo o economista Castel-Branco (2010) a economia de Moçambique é marcada por uma forte dependência da extração de recursos naturais. O país está determinado por meio de concessões, em facilitar a extração e exportação de suas riquezas naturais o mais rápido possível, supondo que essa exploração irá contribuir positivamente para o crescimento económico e redução da pobreza no país (Viriato *et al.*, 2016)

A indústria mineira em Moçambique, embora em desenvolvimento, enfrenta desafios significativos em termos de impacto ambiental. No entanto, existem certamente problemas e também haverá potenciais impactos ambientais associados ao arranque de novas operações mineiras (IMPACTO e Swedish Geological AB, 2003).

A mineração é uma atividade econômica vital, mas que acarreta significativos impactos ambientais. Pode causar a degradação da paisagem, desmatamento, poluição e contaminação dos recursos hídricos, do solo e do ar. Na prática, a monitoria dos impactos da mineração concentra-se normalmente na avaliação dos impactos das descargas sólidas e líquidas. A contaminação originada pelas actuais actividades mineiras em Moçambique inclui: drenagem ácida de rochas, sólidos suspensos, metais tóxicos e uma variedade de contaminantes à base de petróleo (IMPACTO e Swedish Geological AB, 2003).

2.2.1. Mineração de Tantalite

Na natureza o tântalo (Ta) coexiste com o nióbio (Nb) como óxidos associados a óxidos de ferro e manganês. A associação pode incluir estanho, titânio, lítio, vestígios de urânio e tório em rochas pegmatites e outras litologias relacionadas (Habinshuti *et al.*, 2021).

A extração e processamento de minérios de tantalite para a obtenção de tântalo puro é um processo complexo que envolve múltiplas etapas e tecnologias variadas. O sucesso dessa transformação

depende do entendimento profundo das propriedades físicas e químicas dos minerais. Conhecimentos específicos sobre as características dos minérios de tântalo-estanho são essenciais para o desenvolvimento de métodos de processamento que sejam não apenas eficazes, mas também sustentáveis. As etapas de beneficiamento podem variar significativamente, incluindo técnicas como pré-concentração e separação por gravidade, dependendo da composição do minério. A remoção de materiais magnéticos e radioativos é crucial para garantir a pureza e segurança do tântalo processado (Rajak *et al.*, 2022).

A indústria do tântalo em África enfrenta desafios significativos, principalmente devido à falta de infraestrutura local para o processamento do mineral. Isso resulta na venda de tântalo e nióbio como concentrados minerais mistos, com o valor pago reflectindo apenas o conteúdo de Ta_2O_5 (Habinshuti *et al.*, 2021).

2.2.2. Descrição da Área de Estudo

A mina de Morrua é uma grande mina localizada na parte centro de Moçambique, na província da Zambézia. Morrua representa uma das maiores reservas de tântalo em Moçambique, com reservas estimadas em 7,5 milhões de toneladas de minério com teor de 0,07% de tântalo. A Morrua Mine esta localizada a $16^{\circ} 16' 13''$ Sul, $37^{\circ} 51' 56''$ Leste. A jazida de Morrua cobre uma área de $0,8 \text{ km}^2$ próxima ao rio Melela. Os pegmatitos hospedados em anfíbolitos são explorados na mineração em grande escala de tantalite e minerais preciosos (Fetherston, 2004). A Figura 2 mostra a mina de Morrua via satélite.



Figura 2. Mina de Morrua, via satélite do Google Maps

2.3. Métodos de Análise

O conhecimento da composição química e isotópica das amostras é um pré-requisito para a compreensão das suas características. Para a determinação de metais pesados nas amostras de solos foi usado o método de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Para tal, as amostras foram sujeitas ao pré-tratamento e digestão ácida.

2.3.1. Digestão da amostra

A digestão de amostras é um processo crucial na preparação para análises químicas, permitindo que os componentes de interesse sejam isolados em uma solução homogênea. Esta homogeneidade é essencial para garantir que as medições sejam representativas da composição original da amostra mesmo em volumes muito pequenos. O uso de ácidos minerais fortes e moderados (HNO_3 , HCl , HF , HClO_4 , H_2SO_4 e H_3PO_4), seja individualmente ou em combinações específicas, facilita a dissolução de uma ampla gama de amostras geológicas, tornando possível a análise detalhada de rochas, minerais, solos, sedimentos e minérios (Hu & Qi, 2013). No presente trabalho foram usados os ácidos descritos abaixo:

Ácido clorídrico

O ácido clorídrico concentrado (HCl) é um reagente químico muito utilizado em geoquímica para a dissolução de amostras minerais. Ao contrário do HNO_3 , o HCl é um ácido redutor fraco e geralmente não é usado para digerir materiais orgânicos. Embora não seja eficaz na digestão de matéria orgânica, a sua utilização em conjunto com ácidos como o HF e o HNO_3 permite a decomposição de uma ampla

gama de minerais silicatados, facilitando o estudo detalhado da composição química de solos e rochas (Hu & Qi, 2013).

Ácido nítrico

O ácido nítrico (HNO_3) é um reagente químico altamente corrosivo e oxidante, amplamente utilizado em processos químicos e industriais devido à sua capacidade de ionização em solução aquosa. O HNO_3 quente e concentrado (16 M e pureza de 68%) é um forte agente oxidante que liberta oligoelementos de muitos materiais, como sais de nitrato altamente solúveis. A aplicação mais importante do HNO_3 na análise de rochas é a decomposição de minerais carbonáticos e sulfetados, geralmente em associação com HCl (Hu & Qi, 2013).

Ácido fluorídrico

O ácido fluorídrico (HF) é notável pela sua capacidade de dissolver silicatos, uma propriedade que o torna essencial em aplicações como a análise geoquímica e a preparação de amostras para microscopia. A reacção do HF com silicatos forma hexafluorosilicato (SiF_6^{2-}) e tetrafluoreto de silício volátil (SiF_4), que pode ser removido por evaporação. O HF por si só é mais eficaz na digestão de minerais de rocha de silicato do que quando misturado com outro ácido. No entanto, o HF raramente é usado como único reagente porque alguns sais são pouco solúveis neste ácido. O HF é quase sempre misturado com outros ácidos oxidantes, como HNO_3 e/ou HClO_4 , para garantir a dissolução completa e produzir estados de oxidação uniformemente elevados nas soluções finais (Potts & Robinson, 2003).

Ácido perclórico

O ácido perclórico (HClO_4) é um dos ácidos minerais mais fortes. O ácido perclórico quente e concentrado tem poderosas propriedades oxidantes e desidratantes e reage explosivamente com compostos orgânicos. Por esta razão, é melhor pré-tratar amostras geológicas contendo material orgânico ou amostras orgânicas com HNO_3 ou uma mistura de HNO_3 - HClO_4 . Os sais de perclorato são geralmente altamente solúveis e estáveis em soluções aquosas, mas alguns percloratos alcalinos (K, Rb e Cs) são exceções a esta regra geral. O alto ponto de ebulição do ácido garante um ataque mais eficiente aos minerais refractários, melhorando a eficiência do HF e a remoção mais completa do HF durante as etapas de evaporação (Potts & Robinson, 2003).

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

O ICP-OES é uma técnica de detecção multi-elementar, que utiliza uma fonte de plasma extremamente quente para excitar os átomos ao ponto de emitirem fotões de luz de comprimento de onda característicos e específicos de um determinado elemento. O número de fotões produzidos está directamente relacionado à concentração desse elemento na amostra. O plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado onde coexistem electrões livres e iões positivos em movimento, em um processo onde ocorre transferência de energia por radiação, condução entre outros. Para transformar um gás em plasma, é necessário fornecer energia para produzir iões. O mecanismo de ionização pode ser térmico, por radiação ou por descarga eléctrica (Gine-Rosias, 1998).

2.3.3. Princípios do ICP-OES

O processamento de amostras líquidas para análise em plasma é um procedimento complexo que envolve múltiplas etapas críticas, cada uma com requisitos específicos de energia. A amostra líquida é transformada em aerossol em um nebulizador. Na câmara de nebulização separam-se as gotículas maiores, as quais são drenadas e uma pequena fração mais homogénea do aerossol é conduzida para o plasma. No transporte pela tocha, ocorre o processo de dessolvatação e a amostra na forma de partículas sólidas, é arrastada por argón para o plasma. No plasma, a energia recebida permite a dissociação das moléculas. Nas etapas seguintes ocorrem os processos de atomização e excitação dos átomos, com a conseqüente emissão do espectro atómico. Na sequência, têm-se a ionização simples e a excitação dos iões, com a formação do espectro dos iões (Douvris *et al.*, 2023). A Figura 3 ilustra o funcionamento do ICP.

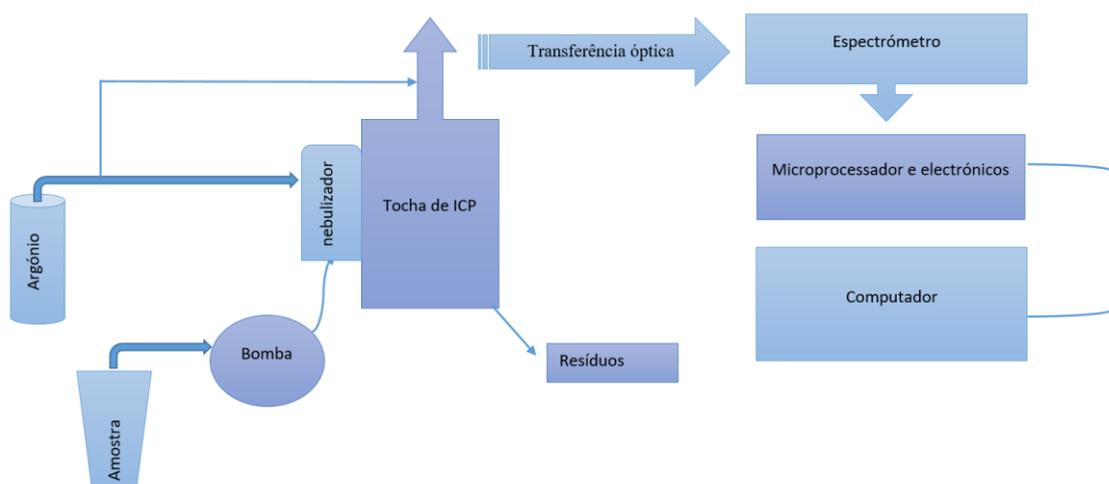


Figura 3. Ilustração adaptada do funcionamento do ICP-OES

Fonte: Autora (2024)

2.4. Validação do Método

A validação de um método analítico confere uma garantia de qualidade operacional e de desempenho analítico. Através deste processo procura-se demonstrar que o método analítico em causa é adequado para a análise da amostra a que vai ser sujeito.

Exactidão

A exactidão é um conceito fundamental que reflecte a proximidade entre um valor medido e um valor de referência considerado correcto. Uma medição exacta é idealmente aquela que não apresenta desvio algum do valor verdadeiro, mas na prática, toda a medição está sujeita a algum grau de erro. O erro absoluto é uma medida directa desse desvio, expressando a diferença numérica entre o valor medido e o valor de referência. Já o erro relativo, expresso frequentemente em termos percentuais, oferece uma perspectiva da magnitude do erro em relação ao valor verdadeiro. Ambos são ferramentas cruciais para avaliar a confiabilidade de resultados experimentais e para aprimorar métodos analíticos em química.

$$\%E_r = \frac{\mu - \bar{x}}{u} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

sendo:

$\%E_r$ = erro relativo

μ = valor verdadeiro

\bar{x} = média do valor obtido

Os processos mais utilizados para avaliar a exactidão de um método envolvem o emprego de materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação, adição padrão e ensaios inter-laboratoriais (Faustino, 2015).

Selectividade

A selectividade é a capacidade de um método identificar e distinguir um anólito em particular numa mistura complexa sem interferência dos outros componentes.

Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados directamente proporcionais à concentração da substância em estudo, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Embora somente dois pontos definam uma recta, na prática as linhas devem ser definidas por no

mínimo cinco pontos que não incluam o ponto zero na curva, devido aos possíveis erros associados (Passos, 2011). A curva analítica, é nos dada pela na equação 2.

$$y = bx + a \quad \text{equação (2)}$$

sendo:

y = resposta medida (intensidade, absorvância, área, etc.);

x = concentração;

a = intersecção com eixo y, quando x = 0

b = inclinação da curva analítica = sensibilidade

Além do cálculo para encontrar os coeficientes de regressão a (intersecção) e b (inclinação) da curva analítica, também é possível calcular o coeficiente de correlação (r), o qual permite estimar uma qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 menor a dispersão no conjunto de pontos da curva analítica (Faustino, 2015).

Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) é utilizado, durante a validação, para estabelecer o limite inferior da faixa de operação prática do método. Equivale normalmente ao padrão de calibração de menor concentração, sem considerar o branco. O limite de detecção pode variar conforme o tipo de amostra. O limite de detecção é obtido através da equação 3.

$$LD = \frac{3s_{x/y}}{b} \quad \text{equação (3)}$$

sendo:

LD = limite de detecção

$s_{x/y}$ = desvio padrão do resíduo

b = declive da linha de regressão

Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) é a quantidade mínima de um anólito que é quantificada com um nível aceitável de precisão e exactidão no método desenvolvido, obtido através da equação 4.

$$LQ = \frac{10s_{x/y}}{b} \quad \text{equação (4)}$$

sendo:

LQ = limite de quantificação

$s_{x/y}$ = desvio padrão do resíduo

b = declive da linha de regressão

Desvio padrão relativo

O desvio-padrão é uma medida de dispersão que indica quão homogêneos são os dados de um conjunto. Quanto menor for o desvio-padrão, menos dispersos são os dados.

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{equação (5)}$$

sendo:

%RSD = Desvio Padrão Relativo

s = Desvio padrão

\bar{x} = Média do valor obtido

Intervalo de confiança (IC)

É uma estimativa intervalar, para que seja possível ter-se uma ideia do valor do parâmetro, de forma a tomar decisões acerca deste parâmetro e em que medida os erros ocorrem. Assim são construídos a partir de amostras de tamanho n , intervalos com limites inferior e superior, de modo que o real valor do parâmetro esteja contido em $(1-\alpha)$ destes intervalos. Portanto, é importante definir-se o nível de significância (α) para que se obtenha o nível de confiança ou coeficiente de confiança $(1-\alpha)$ (Faustino, 2015).

$$IC = \bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação (6)}$$

sendo:

s = Desvio padrão

n = Número de medições

\bar{x} = Média do valor obtido

t = teste t de Student é o parâmetro estatístico que depende do nível de confiança usado e os valores de t encontram-se tabelados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Material

Os materiais usados para a parte experimental e armazenamento das amostras foram lavados previamente com detergentes, depois deixados em imersão em balde com HNO₃ 10% durante 24 horas e depois deixados no balde com água destilada por mais 24 horas. A Tabela 1 apresenta os materiais usados no decorrer da parte experimental.

Tabela 1. Tabelas de materiais usados nos ensaios

Materiais	
Funil de Vidro	Vidro de relógio
Balões volumétricos de 25 mL	Copo de precipitação
Esguichos	Vareta de Vidro
Proveta de vidro e plástica (10 mL e 5 mL)	Espátula
Papel de filtro	Conta-gotas
Copo de Teflon	Tubos centrífugos 15 mL, 50 mL
Luvas	Máscaras

3.2. Equipamentos

A Tabela 2 apresenta os equipamentos usados na preparação das amostras e nas análises físico-químicas.

Tabela 2. Equipamentos usados nas análises

Equipamentos	Marca	Modelo
Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	SHIMADZU	9800
Placa digestora		
Balança de precisão	METTLER	AE 200
Capela de exaustão		
Moinho pulverizador	HERZOG	HSM 250H

3.3. Reagentes

Foram usados os reagentes listados na Tabela 3.

Tabela 3. Reagentes usados na parte experimental

Reagentes	Marca
Ácido nítrico (HNO ₃) 70%	Glassword
Ácido fluorídrico (HF) 40%	Minema Chemicals
Ácido perclórico (HClO ₄) 70%	-
Ácido clorídrico (HCl) 37%	Glassword
Solução Multi-Elemento 100 µg/ml	Ultraspec

3.4. Materiais de referência certificados (MRC)

Os materiais de referência certificados (MRC) servem para demonstrar a equivalência de métodos, permitindo aos laboratórios acompanhar o desenvolvimento de nova instrumentação analítica sem a necessidade de participar de estudos laboratoriais. Os MRC são produtos de altíssimo valor agregado. A sua produção e certificação são muito dispendiosas, portanto, estes materiais não são recomendados para uso em testes de controlo de qualidade diários (Quevauviller, 2005). Foram usados os materiais de referência apresentados na Tabela 4 para a validação do método. A Tabela 5 ilustra os valores tabelados dos elementos a serem analisados para a validação do método.

Tabela 4. Materiais de referência usados para validar o método.

Material de Referência	Designação	Marca
Stream Sediment	SARM 46	MINTEK
Marine Sediment	BCSS-1	Institute of environmental chemistry, Ottawa, Canada

Tabela 5. Valores certificados dos elementos a analisar no material de referência

	Cr(mg/kg)	Al(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Pb(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Co(mg/kg)	Ni(mg/kg)
SARM	559	35500	566	1.3*	5900	9400	125*
46							
BCSS-1	123	62600	185	227	119	114	553

*- valores propostos, não certificados.

3.5. Amostragem

Colectou-se 9 amostras de solo na aldeia de Morrua na área de mineração de tantalite. As amostras foram colectadas na superfície e entre 20-30 cm de profundidade, depois foram conservadas em sacos plásticos devidamente rotulados conforme ilustra a Figura 18 dos anexos.

As amostras de solo brutas foram levadas para o Departamento de Geologia onde foi realizada a moagem das mesmas, para aumentar a superfície de contacto e melhorar o processo da digestão ácida destas.

Para a moagem das amostras foi usado o moinho pulverizador de bolas (HERZOG). Durante as trocas das amostras os discos eram devidamente higienizados com ajuda de álcool etílico para evitar que houvesse contaminação entre as amostras.

3.6. Análises laboratoriais

Todas as análises laboratoriais das amostras foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane em duplicado. A Figura 5 ilustra o fluxograma do processo de preparação e análise.

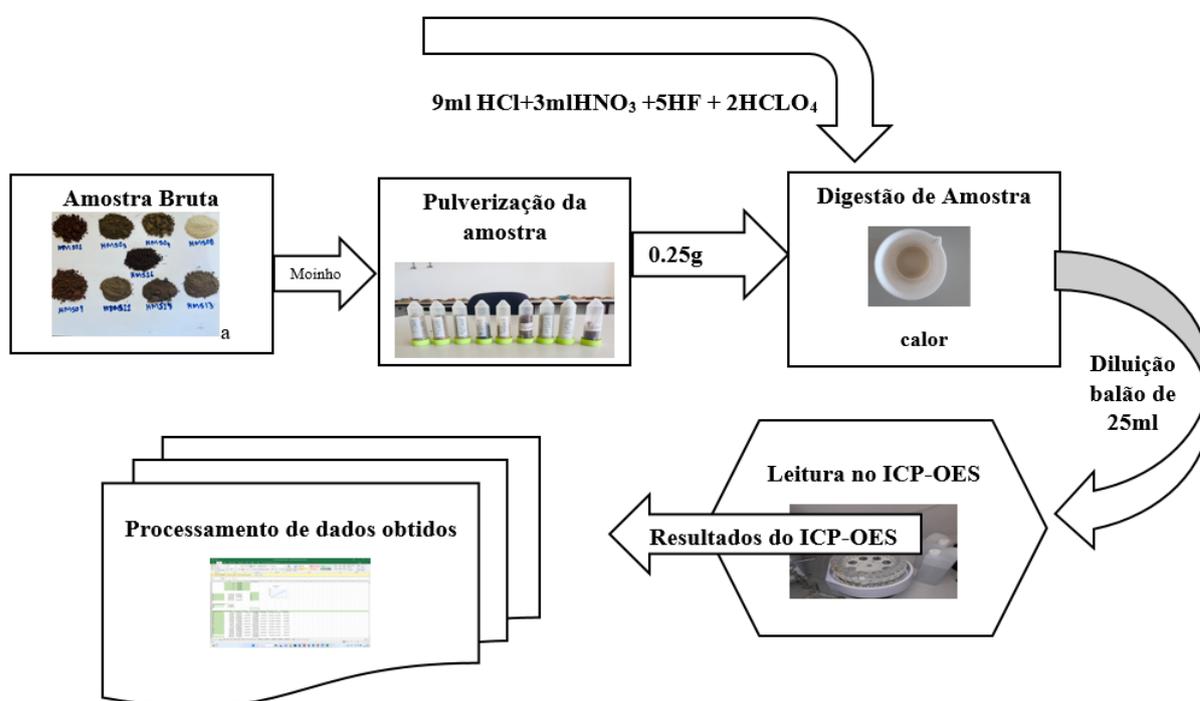


Figura 4. Fluxograma do resumo do processo de preparação e análise das amostras.

Fonte: Autora (2024)

a) Digestão da Amostra

Pesou-se cerca de 0,25 g das amostras e materiais de referência em uma balança analítica, depois transferiu-se essas amostras para copo de teflon e humedeceu-se as amostras com algumas gotas de água bidestilada.

Em seguida adicionou-se 9 mL de HCl e 3 mL de HNO₃, colocou-se na placa de aquecimento para aquecer lentamente. Após reduzir o volume a quase 90%, retirou-se e deixou-se arrefecer. Depois de arrefecido adicionou-se 5 mL HF e 2 mL HClO₄ e levou-se novamente à placa de aquecimento. Repetiu-se esses processos até completa digestão.

Após a solubilização adicionou-se um pouco de água bidestilada e realizou-se a filtração com papel de filtro para garantir a separação de material suspenso e a solução. Transferiu-se as amostras para um balão volumétrico de 25 ml e perpez-se o volume com água Milli-Q. Por fim transferiu-se para tubos centrífugos de 15 mL para a leitura no ICP-OES que foi realizada nos dias seguintes.

b) Curva de Calibração do ICP-OES

Para a curva de calibração do ICP-OES preparou-se as soluções padrões de 0,5 mg/L, 1 mg/L, 1,5 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L e 4 mg/L a partir da solução multi-elemento de 100 mg/L. Em 6 tubos centrífugos de 50 mL pipetou-se 0,25 mL (padrão 0,5 mg/L), 0,5 mL (padrão 1 mg/L), 0,75 mL (padrão 1,5 mg/L), 1 mL (padrão 2 mg/L), 1,5 mL (padrão 3 mg/L), 2 mL (padrão 4 mg/L) da solução multi-elemento com a matriz 5% HNO₃ e adicionou-se 0,5% dos ácidos usados na digestão (HNO₃ e HClO₄) e perpez-se o volume com água Milli-Q. As curvas de calibração e equações das rectas dos elementos lidos pelo ICP-OES podem ser observadas nos anexos.

4. RESULTADOS

Os parâmetros determinados neste capítulo são apresentados no intervalo de confiança de 95% e todos os cálculos foram realizados empregando o Microsoft Excel. As concentrações dos metais nas amostras foram calculadas através das equações das rectas de regressão linear apresentadas na tabela 9 nos anexos. Para validar os resultados experimentais comparou-se os valores obtidos na experiência com os valores certificados. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos para o material certificado na experiência, o valor tabelado e o erro relativo.

A exactidão varia de 2,1% a 4,2% podendo-se afirmar que a exactidão foi moderada.

Tabela 6. Comparação do valor experimental (\bar{X}) do MRC com o valor tabelado (μ)

Material de referência Stream (SARM 46)					
Elemento	Cr(mg/kg)	Ni(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Co(mg/kg)
μ	559	125	566	5900	56
\bar{X}	543,3	122,4	549,8	5716	54
%Er	2,80	2,10	2,90	<u>3,11</u>	3,70
Material de referência Marine (BCSS-1)					
Elemento	Cr(mg/kg)	Ni(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Co(mg/kg)
μ	123	553	185	119	114
\bar{X}	117,79	530,65	178,05	114,68	109,71
%Er	4,23	4,04	3,76	3,63	3,76
LQ	0,27	0,38	0,31	0,74	0,29
LD	0,08	0,11	0,09	0,22	0,09

4.1. Composição das amostras dos solos

A Tabela 7 apresenta as médias do teor (mg/kg) de metais pesados nas 9 amostras de solos analisadas pelo método ICP-OES com os respectivos intervalos de confiança a 95% e %RSD.

Tabela 7. Médias de teores (mg/Kg) de metais pesados nas amostras do solo de Morrua com os seus intervalos de confiança e %RSD.

Meta is	Amostras								
	SO1	SO3	SO4	SO8	SO9	S11	S13	S14	S16
Ag	1281,9 ± 43,4	639,4 ± 7,5	484,4 ± 4,0	182,0 ± 6,0	1434,1 ± 21,8	366,4 ± 4,9	557,9 ± 7,7	692,4 ± 20,8	2213,3 ± 16,9
%RSD	2,45	0,84	0,58	2,38	1,09	0,96	0,99	2,16	0,55
As	1548,8 ± 18,7	628,5 ± 8,1	604,3 ± 14,4	513,9 ± 6,2	767,9 ± 14,9	319,5 ± 9,1	624,0 ± 10,3	818,0 ± 23,8	1117,8 ± 22,8
%RSD	0,86	0,93	1,72	0,86	1,39	2,06	1,19	2,10	1,47
Cd	128,6 ± 0,7	46,3 ± 2,2	39,4 ± 3,1	21,4 ± 1,4	76,4 ± 0,4	22,0 ± 1,9	38,4 ± 0,7	47,4 ± 2,3	159,0 ± 1,9
%RSD	0,38	3,34	5,70	4,71	0,36	5,08	1,31	3,51	0,87
Co	157,1 ± 3,7	41,6 ± 2,2	38,7 ± 1,0	28,4 ± 0,8	80,7 ± 1,3	26,1 ± 2,9	37,8 ± 0,8	45,8 ± 3,6	142,4 ± 7,3
%RSD	1,55	3,74	1,76	1,92	1,20	7,92	1,26	5,63	3,71
Cr	414,2 ± 4,0	273,1 ± 1,2	241,5 ± 8,9	279,3 ± 5,0	109,1 ± 3,2	347,0 ± 12,5	276,5 ± 1,4	268,1 ± 5,7	242,4 ± 7,6
%RSD	0,70	0,31	2,66	1,28	2,13	2,59	0,36	1,53	2,25
Cu	347,6 ± 8,3	94,8 ± 6,4	86,7 ± 3,7	70,8 ± 2,7	183,2 ± 3,6	56,3 ± 3,8	75,9 ± 3,4	114,5 ± 3,4	268,4 ± 11,4
%RSD	1,71	4,86	3,06	2,79	1,40	4,85	3,2	2,14	3,05
Mn	1057,8 ± 14,5	322,4 ± 12,4	205,6 ± 7,1	648,6 ± 16,6	450,4 ± 4,2	232,8 ± 13,2	482,6 ± 13,8	177,6 ± 9,0	556,8 ± 15,6
%RSD	0,98	2,76	2,48	1,84	0,67	4,07	2,06	3,66	2,02
Ni	329,6 ± 16,3	84,8 ± 5,7	169,8 ± 8,3	84,0 ± 3,9	151,3 ± 4,0	66,6 ± 3,4	79,4 ± 1,4	88,9 ± 9,0	251,0 ± 18,9
%RSD	3,56	4,81	3,54	3,33	1,92	3,69	1,31	7,26	5,02
Pb	1999,3 ± 7,1	649,4 ± 2,2	598,4 ± 13,6	575,1 ± 19,4	1017,7 ± 1,9	397,9 ± 7,7	553,2 ± 18,1	706,8 ± 8,0	1570,4 ± 26,6
%RSD	0,25	0,23	1,64	2,42	0,13	1,39	2,36	0,81	1,22

Meta is	Amostras								
	SO1	SO3	SO4	SO8	SO9	S11	S13	S14	S16
Tl	1634,2 ± 15,0	787,2 ± 5,0	728,5 ± 9,9	413,2 ± 7,0	1204,4 ± 11,7	285,0 ± 14,4	609,6 ± 5,3	854,7 ± 9,5	2960,9 ± 11,2
%RSD	0,66	0,46	0,97	1,22	0,69	3,65	0,63	0,79	0,27
U	563,4 ± 10,0	248,6 ± 3,3	242,7 ± 9,2	177,9 ± 9,8	424,0 ± 2,6	165,8 ± 7,0	210,1 ± 2,0	252,2 ± 10,0	720,5 ± 4,5
%RSD	1,28	0,96	2,72	3,97	0,44	3,06	0,69	2,85	0,45
V	308,4 ± 5,8	51,0 ± 0,3	48,0 ± 2,9	19,2 ± 0,7	144,5 ± 5,0	25,9 ± 1,2	33,2 ± 0,5	44,3 ± 0,8	245,2 ± 6,4
%RSD	1,36	0,39	4,30	2,49	2,48	3,23	1,01	1,27	1,86
Zn	128,2 ± 6,9	161,2 ± 3,2	98,4 ± 0,7	116,1 ± 1,7	109,0 ± 6,8	53,3 ± 7,68	92,0 ± 8,0	197,4 ± 10,0	145,3 ± 13,3
%RSD	3,86	1,41	0,41	1,06	4,50	<u>10,39</u>	<u>6,20</u>	3,66	<u>6,58</u>

5. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

A Lei de Minas de 2002 em Moçambique representou um marco significativo na integração das preocupações ambientais na legislação mineira do país. Antes da sua implementação, a consciência ambiental era um conceito ainda em formação, muitas vezes ofuscado-os por prioridades económicas. A lei enfatiza a necessidade de um uso e aproveitamento racional dos recursos minerais, respeitando o meio ambiente.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) estima que factores ambientais estão na origem de 23% das mortes globais. Então, deve-se ter muita atenção a qualquer matéria que possa causar um desequilíbrio ecológico do ambiente ou que afecte negativamente a qualidade de vida dos habitantes. Moçambique não tem uma lei específica que aborde sobre a contaminação do solo por metais pesados ou os seus limites aceites. Por isso, neste trabalho foram empregues as directrizes prescritas pela OMS para a avaliação da poluição de solos por metais pesados. Entretanto, nem todos os metais pesados determinados neste trabalho têm o limite máximo estabelecido pela OMS. Tais são os casos de Ag, Co, Tl, U, V, mas é sabido que não podem ser encontrados em grandes quantidades no ambiente devido ao potencial impacto negativo no ecossistema.

De um modo geral, o teor de metais pesados nas 9 amostras de solo excede os limites considerados seguros pela OMS. A seguir apresentam-se os metais pesados e os seus limites de acordo com as directrizes da OMS e os seus impactos no meio ambiente e no homem.

Cadmio (Cd)

As amostras dos solos da zona de mineração de tantalite apresentam concentrações de Cd de 21,4 a 158.9 mg/kg estando acima do valor considerado aceitável pela OMS (0,8 mg/kg). Todas as amostras excederam o limite para a aplicação de medidas interventivas estabelecidas pela OMS (12 mg/kg). O Cd nas amostras encontra-se também elevado em relação a limites estabelecidos pelo Departamento de Assuntos Ambientais da África do Sul (DEA-SA) para um solo contaminado que é de 7,5 mg/kg.

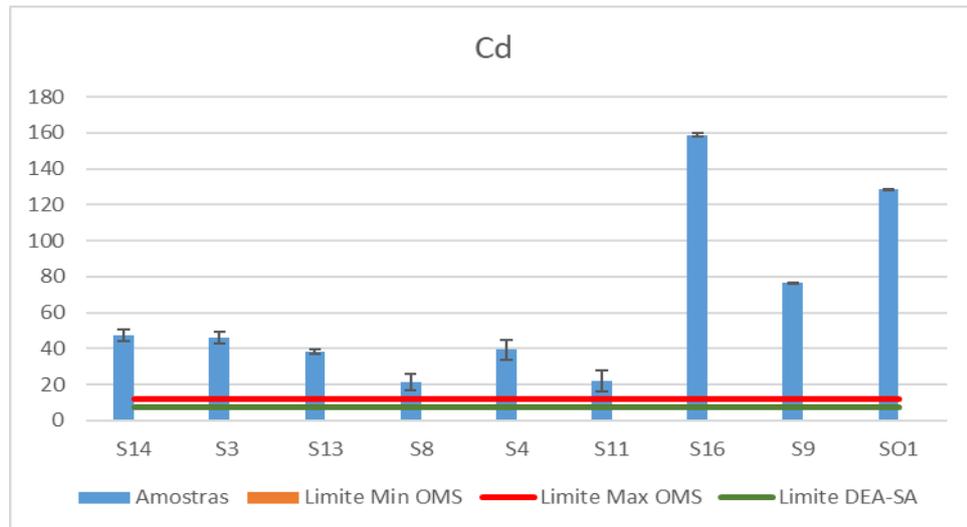


Figura 5. Comparação do valor de Cd nas amostras de solo com o valor limite da OMS e DEA-SA.

O cádmio é considerado um dos microelementos mais tóxicos, ele tem sido repetidamente discutido como um causador de sérios problemas de saúde em seres humanos, animais e vegetação. O Cd não tem função biológica, mas é altamente tóxico para a maioria dos organismos vivos. O Cd tem uma meia-vida biológica excepcionalmente longa e pode ser retido de forma eficiente nos rins humanos por 10 a 30 anos resultando no acúmulo de cádmio no corpo (Yan *et al.*, 2023).

Zinco (Zn)

As amostras dos solos da região de mineração de tantalite de Morrua apresentam concentrações de Zn entre 53,3-197,4 mg/kg que se encontram acima do limite das quantidades aceitáveis de um solo não contaminado pela OMS (50 mg/kg). Todas as amostras estão abaixo do limite de intervenção estabelecido pela OMS (300 mg/kg).

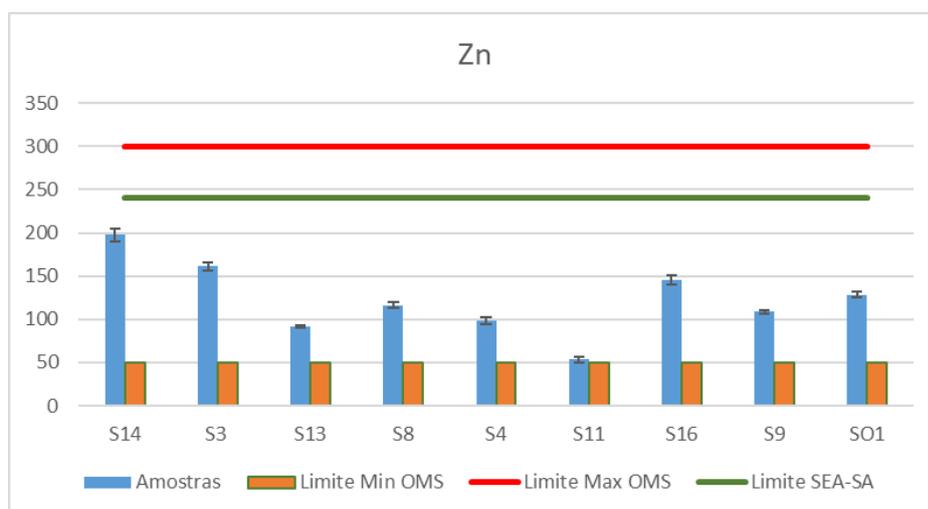


Figura 6. Comparação do valor de Zn nas amostras de solo com o valor limite da OMS e DEA-SA

O Zn nas amostras encontra-se abaixo dos limites estabelecidos pelo departamento de assuntos ambientais da África do Sul (DEA-SA) para solos contaminados que é de 240 mg/kg.

O zinco é um micronutriente essencial para o crescimento das plantas, mas níveis excessivos de Zn no solo podem levar a problemas ambientais. Altas concentrações de Zn no solo afecta negativamente as actividades microbianas e enzimáticas do solo, prejudicando o crescimento das plantas, diminuindo o rendimento das culturas e representando um alto risco para a saúde humana (El-Naggar *et al.*, 2023).

Cobre (Cu)

As amostras de solo da região de mineração de tantalite de Morrua apresentam concentrações de Cu entre 56,3-347,6 mg/kg, que estão acima do limite estabelecido pela OMS (36 mg/kg) para um solo não contaminado. Todas as amostras estão abaixo do limite estabelecido pela OMS para intervenção (190 mg/kg) com a excepção das amostras S16 e SO1.

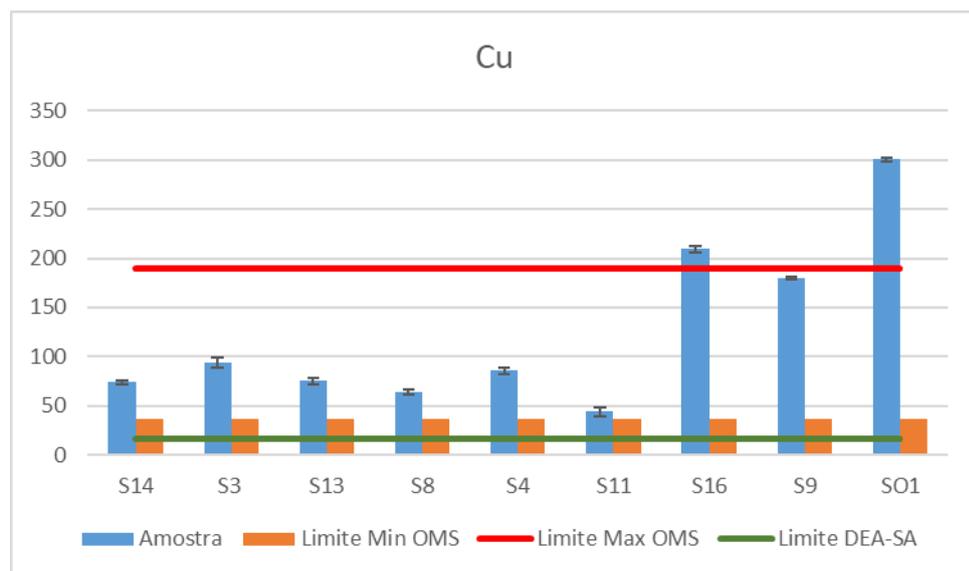


Figura 7. Comparação do valor de Cu nas amostras de solo com o valor limite da OMS e DEA-SA

O Cu nas amostras encontra-se elevado de acordo com limites estabelecidos pelo departamento de assuntos ambientais da África do Sul (DEA-SA) para solos contaminados que é de 16 mg/kg.

Em casos de ingestão intencional ou acidental de elevadas concentrações de sais de cobre, foi observada uma progressão de sintomas que incluíam dor abdominal, náuseas, vômitos, tonturas, diarreia, taquicardia, dificuldade respiratória, anemia hemolítica, insuficiência hepática e renal e morte (Barcelos, 2008).

Níquel (Ni)

As amostras de solos da região de mineração de tantalite de Morrua apresentam concentrações de Ni entre 67,0-329,6 mg/kg, estes estão acima do limite estabelecido pela OMS (35 mg/kg) para um solo não contaminado. Todas as amostras estão abaixo do limite máximo para intervenção (210 mg/Kg) com a excepção do SO1.

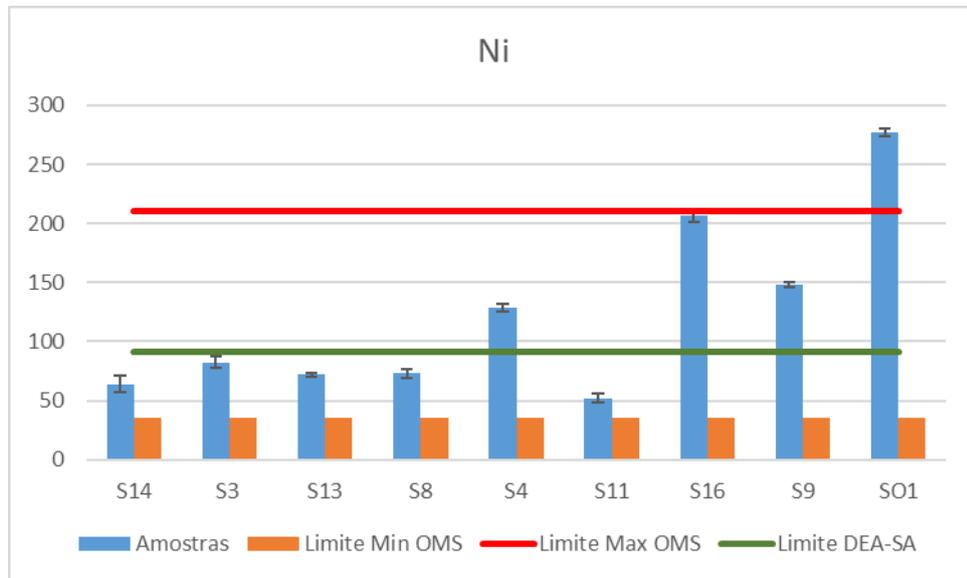


Figura 8. Comparação do valor de Ni nas amostras de solo com o valor limite da OMS e DEA-SA

O Ni nas amostras encontra-se abaixo dos limites estabelecidos pelo departamento de assuntos ambientais da África do Sul (DEA-SA) para solos contaminados que é de 91 mg/kg, excepto as amostras S4, S16, S9, SO1.

O níquel é o poluente ambiental importante do mundo. Foi confirmado que o Ni é carcinogénico em múltiplos órgãos. Recentemente descobriu-se que o Ni também pode prejudicar o sistema reprodutor masculino, porém o seu mecanismo ainda não foi esclarecido (Guo *et al.*, 2023).

O Ni é essencial na fisiologia das plantas, pois uma parte vital da enzima requer que pequenas quantidades de iões de níquel sejam transportadas para os tecidos relevantes. Mas o excesso do níquel pode aumentar a quantidade de ROS e causar danos oxidativos (Warren *et al.*, 2022).

Crómio (Cr)

As amostras de solos da região de mineração de tantalite de Morrua apresentam concentrações de Cr entre 109,1-347,0 mg/kg que se encontram acima do limite estabelecido pela OMS (100 mg/kg) para um solo não contaminado. Todas as amostras estão abaixo do limite para uma intervenção estabelecido pela OMS (360 mg/kg).

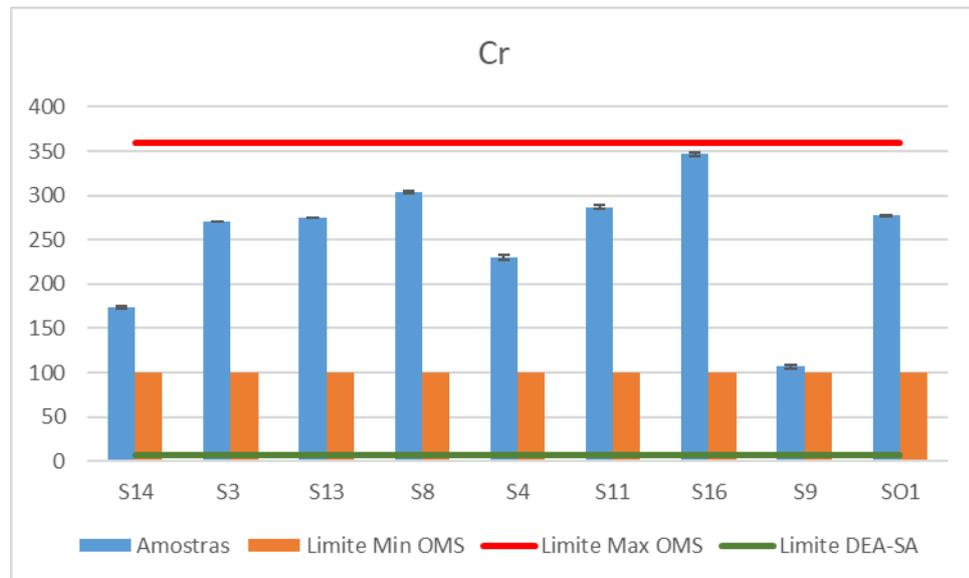


Figura 9. Comparação do valor de Cr nas amostras de solo com o valor limite da OMS e DEA-SA

O Cr nas amostras encontra-se elevado de acordo com os limites estabelecidos pelo departamento de assuntos ambientais da África do Sul (DEA-SA) para solos contaminados que é de 6,5 mg/kg.

O crómio é um metal pesado que traz consequências mais graves quando entra em contacto com o organismo humano. Os seus efeitos podem levar a quadros graves de dermatites e induzir acção cancerígena. A absorção do crómio pode ocorrer via gástrica, através da água, solo e alimentos, via respiratória, através de pó, fumaça e poeira, e via dérmica ocasionando irritações e reacções alérgicas graves pela pele, sendo altamente influenciado pelo retículo endoplasmático e pela hemoglobina (Simonetti *et al.*, 2019).

Chumbo (Pb)

As amostras de solo da região de mineração de tantalite de Morrua apresentam concentrações de Pb entre 397,9-1999,3 mg/kg estando acima do limite estabelecido pela OMS (85 mg/kg) estabelecido para um solo não contaminado. Todas as amostras estão acima do limite para intervenção proposto pela OMS (530 mg/kg) excepto a amostra S11.

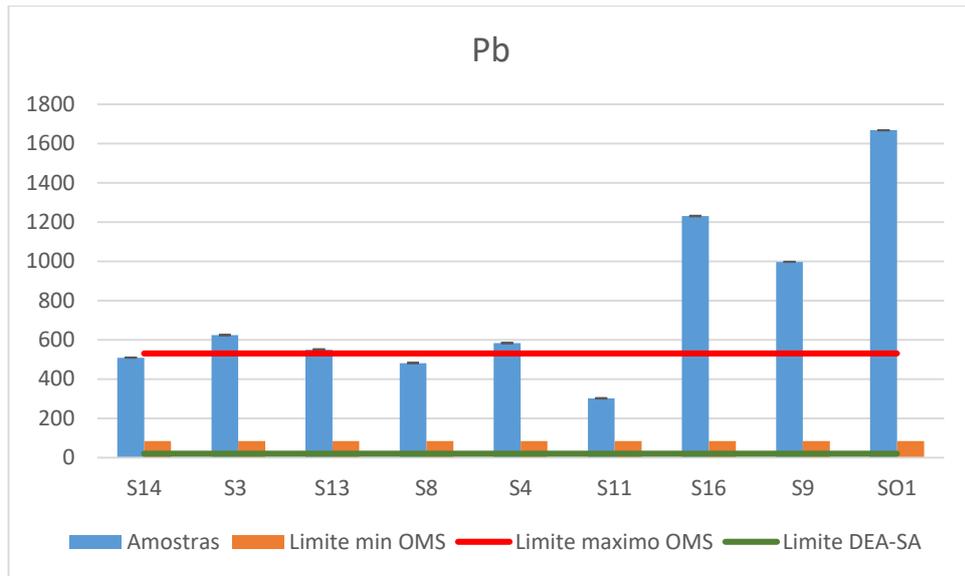


Figura 10. comparação do valor de Pb nas amostras de solo com o valor limite da OMS e DEA-SA

O Pb nas amostras encontra-se elevado de acordo com o limite estabelecido pelo departamento de assuntos ambientais da África do Sul (DEA-SA) para solos contaminados que é de 20 mg/kg.

Segundo Needleman *et al.* (1991) há evidências que o chumbo em concentrações relativamente baixas no sangue pode afectar o desenvolvimento mental das crianças um efeito que persiste na idade adulta. O envenenamento por chumbo causa distúrbios neurológicos, de desenvolvimento e comportamentais permanentes, especialmente em crianças (Nabulo *et al.*, 2006).

Arsénio (As)

As amostras de solo da região de mineração de tantalita de Morrúa apresentam as concentrações do arsénio entre 513-1548,9. Todas as amostras excederam o limite de arsénio de um solo não contaminado de acordo com a OMS (20 mg/kg).

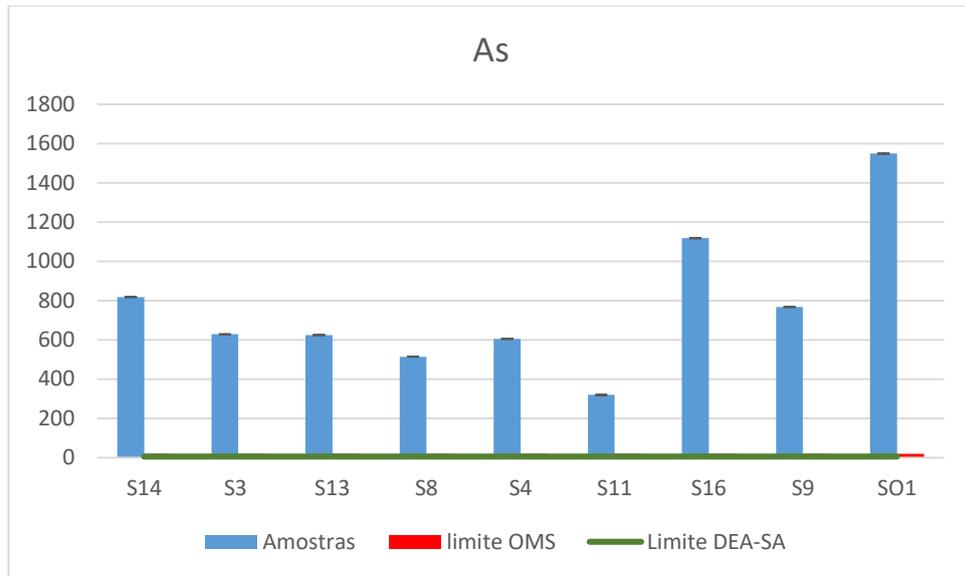


Figura 11. Comparação de valor do As nas amostras de solo com o valor limite da OMS e DEA-SA

O As nas amostras encontra-se elevado de acordo com o limite estabelecido pelo departamento de assuntos ambientais da África do Sul (DEA-SA) para solos contaminados que é de 5,8 mg/kg.

Câncer de pele e ceratose são características específicas das lesões cutâneas da toxicidade crónica por arsénio. O arsénio também está associado a várias manifestações sistémicas além das lesões cutâneas, sendo as mais importantes doenças pulmonares crónicas, como bronquite, doença pulmonar obstrutiva, hipertensão e diabetes mellitus, fraqueza e anemia, congestão ocular. Podem causar câncer no pulmão e bexiga urinária (Guha Mazumder, 2015).

5.1. Comparação de dados obtidos em Morrua com outras zonas mineiras.

A mineração é uma actividade que tem um impacto profundo nas comunidades locais. Estudos têm mostrado que as comunidades afectadas pela mineração podem enfrentar problemas como deslocamento, degradação ambiental e alterações no modo de vida tradicional.

Na Tabela 8 podemos observar teores (mg/kg) obtidos em estudos de contaminação de solos por metais pesados realizados em regiões mineiras em Moçambique e África do Sul.

Tabela 8. Valores de metais pesados encontrados em algumas regiões mineiras em Moçambique e Africa do Sul.

Metais	Solos de zonas mineiras analisadas em outros estudos				
	Moatize	Benga	Sussundenga	Krugersdorp	Morrua
As	-	-	-	155,5	513-1548,9
Co	-	-	80	-	26,1-157,1
Cu	15	444,5	32	119,1	56,3-347,6
Cr	-	254,8	1400	147	109,1-347
Mn	569	3727,7	-	-	177,6-1057,8
Ni	31	-	680	168,9	67-329,6
Pb	2,6	-	8,8	82,5	397,9-1570,4
V	104	-	86		19,2-308,4
Zn	78	353,8	30	641	53,3-197,4

A comparação de dados de contaminação por metais pesados em diferentes regiões de mineração revela um cenário preocupante pelo facto de todas apresentarem elevados níveis de contaminação por metais pesados, embora haja algumas diferenciações.

A região de mineração de ouro de Krugersdorp em Joanesburgo apresenta níveis de As, Cu, Cr, Ni e Pb menores com a excepção de Zn em comparação com a região de mineração de Morrua. Entretanto, o conteúdo de metais de ambas as regiões de mineração ultrapassam os valores do limite para os solos não poluídos quer para a norma Sul Africana assim como outros regulamentos internacionais incluindo a OMS (Mkhize, 2020).

O estudo de Marove e colaboradores (2022). na zona de mineração de carvão mineral a céu aberto em Moatize, indicou níveis elevados de Cu, Ni, V, Mn, Pb e Zn em comparação com os limites estabelecidos pela OMS. No entanto o nível desses metais é baixo comparando com os resultados de Morrua.

Na região de mineração de carvão em Benga, os níveis de Cu, Mn e Zn superam os encontrados no nosso estudo em Morrua. No mesmo estudo foi aplicado um inquérito à população local onde se verificou que depois do início da exploração mineira, 47% da população teve uma redução na qualidade e no volume da sua produção agrícola (Chandamela, 2023).

O estudo realizado na região de mineração de ouro em Sussundenga aponta níveis de Cr e Ni maiores que os encontrados no nosso estudo em Morrua. Análises realizadas nessas regiões indicam que a exploração de recursos naturais tem levado à contaminação dos solos e rios por mercúrio, um subproduto da mineração artesanal de ouro, o que tem afectado negativamente a saúde da população e o meio ambiente (Pereira & Esteves da Silva, 2023).

A mineração em Manica tem sido uma fonte de conflito e preocupação ambiental; a situação é um lembrete da necessidade de práticas de mineração responsáveis e sustentáveis que protejam tanto as comunidades quanto o ambiente.

A poluição das águas e do solo compromete a segurança alimentar das comunidades. As comunidades afectadas pela mineração em Moçambique na sua maioria vive á base da agricultura e a presença de metais pesados nos solos pode afectar negativamente a produtividade agrícola.

Metais como chumbo, cádmio e arsénio são tóxicos para as plantas, mesmo em baixas concentrações, e podem inibir o crescimento e o desenvolvimento das culturas. Além disso, esses contaminantes podem persistir por longos períodos nos solos prejudicando a fonte de sustento da população local.

CONCLUSÃO

Os metais pesados que incluem o Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Tl, U, V, Zn em amostras de solo da região de mineração de Morrua foram identificados e quantificados usando o ICP-OES. O método empregue no estudo foi validado pela análise de materiais de referência BCSS-1 e SARM 46 que teve uma exactidão abaixo de 5%.

Com os dados das análises dos solos constatou-se que estes estão contaminados por metais pesados, sendo a possível fonte desta contaminação a actividade mineira na região de estudo. A mineração é um causador de aumento de metais nos solos já que esses metais são encontrados em rochas que são exploradas durante a mineração libertando de uma forma excessiva os metais nos solos.

Comparando os valores dos metais As, Cd, Zn, Ni, Cu, Cr, Co, e Pb das amostras de solos com os limites de metais pesados de solos não poluídos estabelecidos pela OMS e DEA-SA, pode-se constatar que os solos da zona mineira de Morrua estão com valores acima do tabelado, constituindo um perigo ao ecossistema e ao homem. Para o caso de Cd e Pb além de passar do limite considerado poluído também passou do limite para a realização de uma intervenção para a sua redução no solo.

Ao longo do trabalho foram considerados outros estudos de metais pesados feitos em outras regiões mineiras nomeadamente, Moatize, Benga, Sussundenga e Krugersdorp (África do Sul) para efeitos de comparação dos seus resultados com os obtidos neste trabalho. Constatou-se igualmente que os solos destas áreas de mineração também excedem os limites de metais pesados considerados seguros pela OMS.

RECOMENDAÇÕES

- Recomenda-se que análises contínuas de metais pesados sejam realizadas nos sedimentos e na água do Rio Melela, considerando que este encontra-se próximo da zona mineração e é usada para o consumo pela população.
- Recomenda-se que sejam realizados estudos com objectivos de estabelecer relação entre a exploração mineira e o surgimento de doenças na comunidade com referência a períodos antes da exploração e durante a exploração.
- Aos órgãos competentes na regulamentação da exploração mineira e seu impacto na contaminação dos solos, conduzir um processo de elaboração, aprovação e entrada em vigor de documentos normativos para regular esta actividade abordando aspectos críticos para mitigação do impacto da contaminação dos solos por metais pesados e outros.

Referências bibliográficas

- Aljerf, L., Williams, M., Ajong, A. B., Onyidinma, U. P., Dehmchi, F., Pham, T. Y., Bhatnagar, S., e Belboukhari, N. (2021). Comparative Study of the Biochemical Response Behavior of Some Highly Toxic Minerals on Selenosis in Rats. *Revista Chimie*, 72(2), 9–18. <https://doi.org/10.37358/Rev.Chim.1949>
- Barcelos, T. D. de J. (2008). *Cobre: Vital ou prejudicial para a saúde humana*. Dissertação de mestrado em Medicina - Universidade de Beira Interior, Covilhã. 85PP https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/747/1/Cobre_Vital%2520ou%2520Prejudicial%2520para%2520a%2520Sa%25C3%25BAde%2520Humana%2520-%2520T%25C3%25A2nia%2520Barce.pdf
- Cadet, J. L., & Bolla, K. I. (2007). Environmental toxins and disorders of the nervous system. *Neurology and Clinical Neuroscience: Text with CD-ROM*, pag. 1477–1488. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-03354-1.50115-2>
- Castel-Branco, C. N. (2010). Economia Extractiva e Desafios de Industrialização em Moçambique. Instituto de Estudos Sociais e Económicos (IESE), Maputo. www.iese.ac.mz.
- Cámara-Martos, F., & Moreno-Rojas, R. (2016). Cobalt: Toxicology. *Encyclopedia of Food and Health*, 172–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00176-8>
- Chandamela, M. (2023). “*Antes de as mineradoras chegarem, produzíamos muito...agora, já não*”: Impacto da mineração do carvão na produção agrícola das comunidades circunvizinhas as minas em Moatize. Acedido em 09 de Abril de 2024 em: www.omrmz.org
- Costa, C. T., Dantas, A. C., André, A., & Netto, M. (2006). Ensaio de Deslocamento de Líquido Miscível na Determinação dos Parâmetros Hidrodispersivos de um Solo Aluvial. *RBRH-Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 11(2), 111–122. https://abrh.s3.sa-east-1.amazonaws.com/Sumarios/24/371353b825deb401364d6c9fd9d78826_90d9efbb907ed971b93c5a01140281e3.pdf
- Cui, Q., Li, L., Cao, Y., Yang, B., Liu, L., Dong, X., Cha, Y., Ruan, H., Tang, S., & Wang, Q. (2023). Trends in elemental Pb concentrations within atmospheric PM_{2.5} and

- associated risk to human health in major cities of China. *Environmental Pollution*, 320, 121036. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2023.121036>
- Demir, E., & Turna Demir, F. (2024). Genotoxicity responses of single and mixed exposure to heavy metals (cadmium, silver, and copper) as environmental pollutants in *Drosophila melanogaster*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 106, 104390. <https://doi.org/10.1016/J.ETAP.2024.104390>
- De Oliveira, H. B. (2019). *Retenção e mobilidade de metais pesados num solo aluvionar do alto do Capibaribe*. Tese de Mestrado em engenharia civil e ambiental - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru. 81pp <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/33506/1/DISSERTA%20c3%87%20c3%83O%20Vitor%20Hugo%20de%20Oliveira%20Barros.pdf>
- Douvrís, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., & Thomas, R. (2023). How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science of The Total Environment*, 905, 167242. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.167242>
- El-Naggar, A., Jiang, W., Tang, R., Cai, Y., & Chang, S. X. (2023). Biochar and soil properties affect remediation of Zn contamination by biochar: A global meta-analysis. *Chemosphere*, 349, 140983. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.140983>
- Faustino, M. G. (2015). *Development and validation of methodology for determination of metals in water samples by optical emission with argon plasma spectrometry (ICP-OES)*. Dissertação de mestrado em Tecnologia Nuclear - Universidade de São Paulo, São Paulo 150pp <https://www.researchgate.net/publication/319939960>
- Fetherston, J. M. (2004), *Tantalum western Australia mineral resources bulletin 22*. Department of Industry and Resources, Perth. pp. 71–76 <http://www.commerceresources.com/i/pdf/09-Chap10.pdf>
- Fujihara, J., & Nishimoto, N. (2024). Thallium - poisoner's poison: An overview and review of current knowledge on the toxicological effects and mechanisms. *Current Research in Toxicology*, 6, 100157. <https://doi.org/10.1016/J.CRTOX.2024.100157>
- Gine-Rosias, M. F. (1998). *Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES): Vol. 3* (L. F. Gandra, I. Ruffini, & J. G. Brancalion, Eds.;

- 1 edição). Piracicaba: CENA. https://www.google.com/url?client=internal-element-cse&cx=be08018e12cd74925&q=https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/7898034/mod_folder/content/0/5%2520-%2520Livro%2520ICP%2520OES%2520Maria%2520Gin%25C3%25A9%2520%2528CENA%2529.pdf%3Fforcedownload%3D1&sa=U&ved=2ahUKEwitkoOkorKCAxUAUaQEhcPMAqgQFnoECAYQAQ&usg=AOvVaw3ueKUsQlwSW5E9Y0G8YE5y&arm=e
- Guha Mazumder, D. N. (2015). Health Effects Chronic Arsenic Toxicity. *Handbook of Arsenic Toxicology*, 1st Edition, Academic Press. London pag. 137–177. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-418688-0.00006-X>
- Guo, H., Yang, Y., Lou, Y., Zuo, Z., Cui, H., Deng, H., Zhu, Y., & Fang, J. (2023). Apoptosis and DNA damage mediated by ROS involved in male reproductive toxicity in mice induced by Nickel. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 268, 115679. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2023.115679>
- Habinshuti, J. B., Munganyinka, J. P., Adetunji, A. R., Mishra, B., Ofori-Sarpong, G., Komadja, G. C., Tanvar, H., Mukiza, J., & Onwualu, A. P. (2021). Mineralogical and physical studies of low-grade tantalum-tin ores from selected areas of Rwanda. *Results in Engineering*, 11, 100248. <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2021.100248>
- Hernández-Aquino, E., & Muriel, P. (2017). Naringenin and the Liver. In *Liver Pathophysiology: Therapies and Antioxidants*. 1st Edition, Academic Press, London. Pag. 633–651. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804274-8.00046-1>
- Hu, Z., & Qi, L. (2013). Sample Digestion Methods. In *Treatise on Geochemistry*. 2st Edition, Elsevier Inc. New Haven Vol. 15, pp. 87–109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01406-6>
- IMPACTO e Swedish Geological AB (2003). Mining Sector Environmental and Social Assessment, Mozambique Final Report Mining Sector Environmental and Social Assessment, Mozambique. Acedido em 08 de Novembro de 2023 em. <https://documents1.worldbank.org/curated/ar/983901468774591352/pdf/E1030.pdf>
- Iyer, M., Anand, U., Thiruvankataswamy, S., Babu, H. W. S., Narayanasamy, A., Prajapati, V. K., Tiwari, C. K., Gopalakrishnan, A. V., Bontempi, E., Sonne, C., Barceló, D., & Vellingiri, B. (2023). A review of chromium (Cr) epigenetic toxicity and health

- hazards. *Science of The Total Environment*, 882, 163483. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.163483>
- Khan, Z., Elahi, A., Bukhari, D. A., & Rehman, A. (2022). Cadmium sources, toxicity, resistance and removal by microorganisms - A potential strategy for cadmium eradication. *Journal of Saudi Chemical Society*, 26(6), 101569. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2022.101569>
- Li, H., Liu, J., Nong, W., Shen, M., Dou, S., Sun, S., & Wang, J. (2024). Aluminum exposure impairs oocyte quality via subcellular structure disruption and DNA damage-related apoptosis in mice. *Journal of Environmental Sciences*, 139, 308–319. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2023.04.007>
- Marove, C. A., Sotozono, R., Tangviroon, P., Tabelin, C. B., & Igarashi, T. (2022). Assessment of soil, sediment and water contaminations around open-pit coal mines in Moatize, Tete province, Mozambique. *Environmental Advances*, 8, 100215. <https://doi.org/10.1016/J.ENVADV.2022.100215>
- Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. Bin, Nainu, F., Khusro, A., Idris, A. M., Khandaker, M. U., Osman, H., Alhumaydhi, F. A., & Simal-Gandara, J. (2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University - Science*, 34(3), 101865. <https://doi.org/10.1016/J.JKSUS.2022.101865>
- Mkhize, T. A. (2020). *Assessment of heavy metal contamination in soils around Krugersdorp mining area*. Master degree - University of Kwazulu Natal, Durban, 89pp.
- Nabulo, G., Oryem-Origa, H., & Diamond, M. (2006). Assessment of lead, cadmium, and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala City, Uganda. *Environmental Research*, 101(1), 42–52. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2005.12.016>
- Natasha, N., Shahid, M., Bibi, I., Iqbal, J., Khalid, S., Murtaza, B., Bakhat, H. F., Farooq, A. B. U., Amjad, M., Hammad, H. M., Niazi, N. K., & Arshad, M. (2022). Zinc in soil-plant-human system: A data-analysis review. *Science of The Total Environment*, 808, 152024. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.152024>

- Needleman, H. L., & Bellinger, D. (1991). The Health Effects of Low Level Exposure to Lead. *Annual Review of Public Health*, vol. 12, 111–140, Cambridge. <https://doi.org/10.1146/annurev.pu.12.050191.000551>
- Okonkwo, S. I., Idakwo, S. O., & Ameh, E. G. (2021). Heavy metal contamination and ecological risk assessment of soils around the pegmatite mining sites at Olode area, Ibadan southwestern Nigeria. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15, 100424. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2020.100424>
- Passos, E. de A. (2011). Métodos Instrumentais de Análise. In *Universidade Federal de Sergipe*. Biblioteca Central. São Cristóvão [https://cesad.ufs.br/ORBI/public/uploadCatalogo/18024916022012Metodos_Instrumentais_de_Analise - Aula 01.pdf](https://cesad.ufs.br/ORBI/public/uploadCatalogo/18024916022012Metodos_Instrumentais_de_Analise_-_Aula_01.pdf)
- Pastorino, P., Pizzul, E., Barceló, D., Abete, M. C., Magara, G., Brizio, P., Avolio, R., Bertoli, M., Dondo, A., Prearo, M., & Elia, A. C. (2021). Ecology of oxidative stress in the Danube barbel (*Barbus balcanicus*) from a winegrowing district: Effects of water parameters, trace and rare earth elements on biochemical biomarkers. *Science of The Total Environment*. Elsevier, London. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.145034>
- Pereira, M. J. S. L., e Esteves da Silva, J. (2023). Assessment of the Quality of Agricultural Soils in Manica Province (Mozambique). *Environments*, 11(4), 67. <https://doi.org/10.3390/environments11040067>
- Guengerich, P. F. (2018). Introduction to Metals in Biology 2018: Copper homeostasis and utilization in redox enzymes. *Journal of Biological Chemistry*, 293(13), 4603–4605. <https://doi.org/10.1074/JBC.TM118.002255>
- Potts, P. J., & Robinson, P. (2003). Sample preparation of geological samples, soils and sediments. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 41, 723–763. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(03\)41024-6](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(03)41024-6)
- Quevauviller, P. (2005). Quality Assurance| Reference Materials. *Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition*, Elsevier. Coventry Pag. 458–462. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00509-4>

- Rajak, D. K., Jordaan, R., Gómez-Arias, A., & Purcell, W. (2022). Extractive metallurgy of columbite-tantalite ore: A detailed review. *Minerals Engineering*, *190*, 107917. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2022.107917>
- Raychaudhuri, S. Sen, Pramanick, P., Talukder, P., & Basak, A. (2021). Polyamines, metallothioneins, and phytochelatins—Natural defense of plants to mitigate heavy metals. *Studies in Natural Products Chemistry*, *69*, 227–261. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819487-4.00006-9>
- Schaefer, K., Bansal, B., Singhal, S., Gill, J. S., & Singhal, S. (2023, January 1). *High content predictive models and new alternative methods (NAMs) in the context of adverse outcome pathways (AOPs) to assess arsenic toxicology*. Handbook of Arsenic Toxicology; Academic Press. London <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89847-8.00027-4>
- Simonetti B., J., Schäfer, M. G., Negrete, B. B., Heringer, T. A., & Horn, R. C. (2019, November 7). Intoxicacao por cromo e seus efeitos no organismo. *XXIV Seminario Interinstitucional De ensino, Pesquisa e Extensao*. <https://home.unicruz.edu.br/seminario/anais/anais-2019/XXIV%20SEMINARIO%20INTERINSTITUCIONAL/Mostra%20de%20Iniciacao%20Cientifica/Ciencias%20Biologicas%20e%20da%20saude/RESUMO%20EXPANDIDO/INTOXICA%C3%87%C3%83O%20POR%20CROMO%20E%20SEUS%20EFEITOS%20NO%20ORGANISMO%20-%208538.pdf>
- Teng, H., & Altaf, A. R. (2022). Elemental mercury (Hg⁰) emission, hazards, and control: A brief review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, *5*, 100049. <https://doi.org/10.1016/J.HAZADV.2022.100049>
- Tulcan, R. X. S., Ouyang, W., Lin, C., He, M., & Wang, B. (2021). Vanadium pollution and health risks in marine ecosystems: Anthropogenic sources over natural contributions. *Water Research*, *207*, 117838. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2021.117838>
- Ugulu, I. (2015). Determination of heavy metal accumulation in plant samples by spectrometric techniques in Turkey. In *Applied Spectroscopy Reviews* (Vol. 50, Issue 2, pp. 113–151). Bellwether Publishing, Ltd. Columbia. <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.935981>

- Viriato, V., Frei, M., Felício, E., Professor, C., Iesa, A., Ufg, & Macaringue, E. J. (2016, July 30). Mineração e apropriação da terra em Moçambique: algumas reflexões sobre o processo de expropriação das comunidades locais. *XVIII Encontro Nacional de Geografos*. Nampula. https://www.eng2016.gb.org.br/resources/anais/7/1467493031_ARQUIVO_VANIT_OFREI_ARTIGO_ENG_2016.pdf
- Warren, A., Michael, P., & Nkongolo, K. (2022). Nickel translocation, toxicity, and its effect on the expression of genes associated with nickel resistance in red pine (*Pinus resinosa*). *Ecological Genetics and Genomics*, 25, 100148. <https://doi.org/10.1016/J.EGG.2022.100148>
- Yadav, M., Gupta, R., & Sharma, R. K. (2019). Green and Sustainable Pathways for Wastewater Purification. *Advances in Water Purification Techniques: Meeting the Needs of Developed and Developing Countries*, 355–383. Elsevier; London <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814790-0.00014-4>
- Yan, J., Wu, X., Li, T., Fan, W., Abbas, M., Qin, M., Li, R., Liu, Z., & Liu, P. (2023). Effect and mechanism of nano-materials on plant resistance to cadmium toxicity: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 266, 115576. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2023.115576>
- Zhang, R., Walker, L., Wen, X., Doherty, C., Gorczyca, L., Buckley, B., Barrett, E. S., & Aleksunes, L. M. (2023). Placental BCRP transporter reduces cadmium accumulation and toxicity in immortalized human trophoblasts. *Reproductive Toxicology*, 121, 108466. <https://doi.org/10.1016/J.REPROTOX.2023.108466>

ANEXOS

Anexo A: Curvas de Calibração do ICP-OES

Tabela 9. Equações das rectas de regressão linear dos elementos.

Elementos	Equação da Recta	R ²
Ag	$y=154,43x + 194,06$	0,9988
As	$y = 14,608x + 1,9172$	0,9914
Cd	$y = 783,29x + 61,826$	0,9994
Co	$y = 501,07x + 46,306$	0,9997
Cr	$y = 684,75x + 65,715$	0,9998
Cu	$y = 163,27x + 33,551$	0,9997
Mn	$y= 7869,7x + 454,04$	0,997
Ni	$y = 327,49x + 40,956$	0,9996
Pb	$y = 53,293x + 24,042$	0,9985
Tl	$y = 127,66x + 102,66$	0,9996
U	$y = 188,71x + 213,41$	0,9997
V	$y = 1100,8x + 93,444$	0,9994
Zn	$y = 591,49x + 80,404$	0,9982

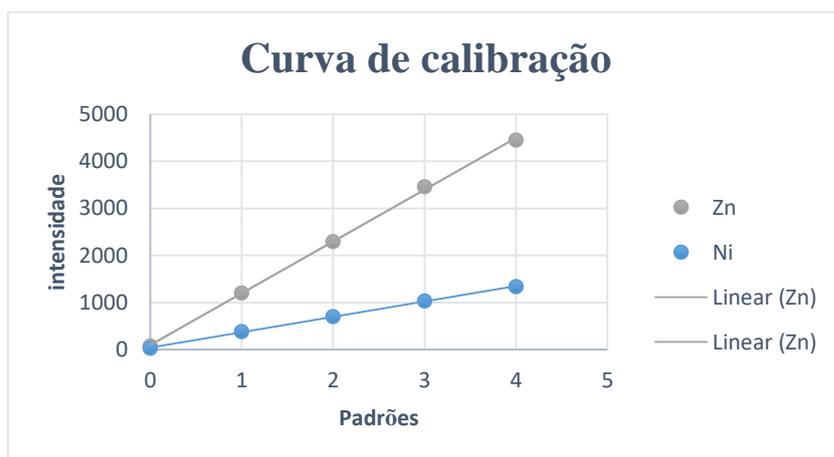


Figura 12. Curvas de calibração de Zn e Ni



Figura 13. Curvas de calibração de Tl e V

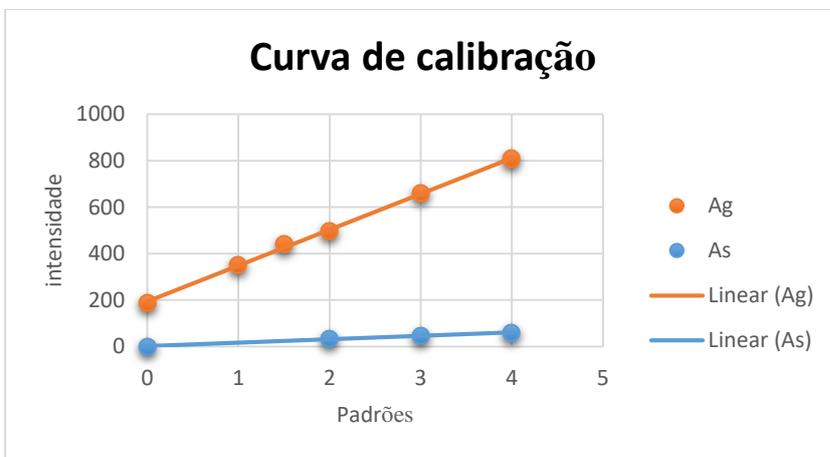


Figura 14. Curvas de calibração de Ag e As

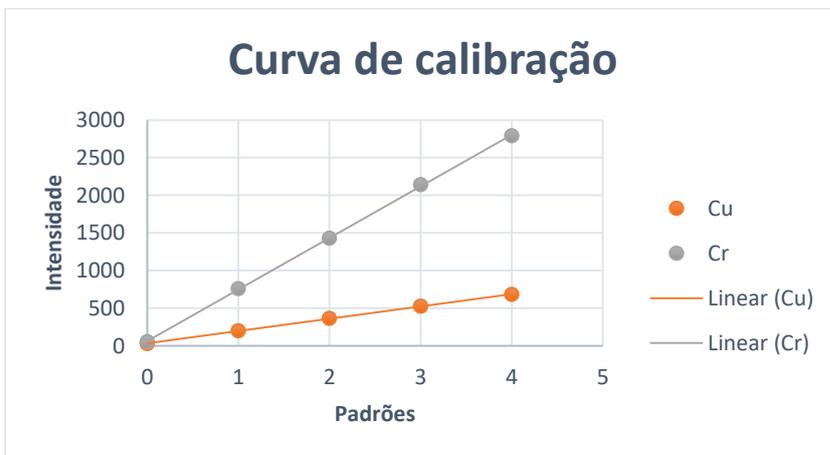


Figura 15. Curvas de calibração de Cu e Cr

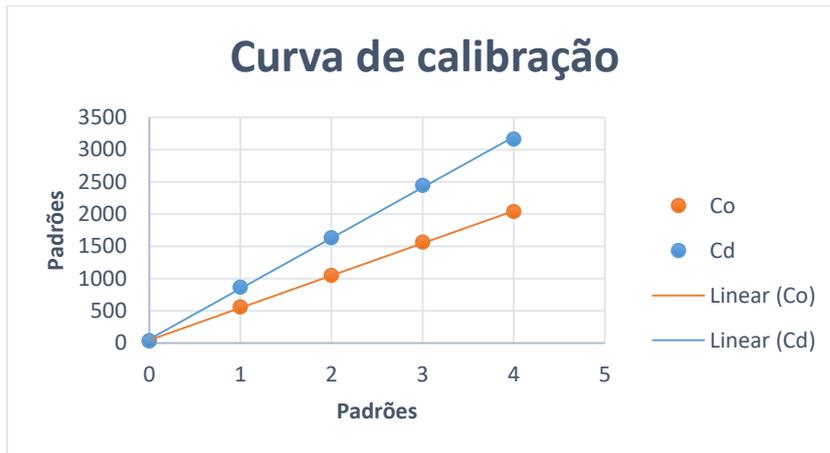
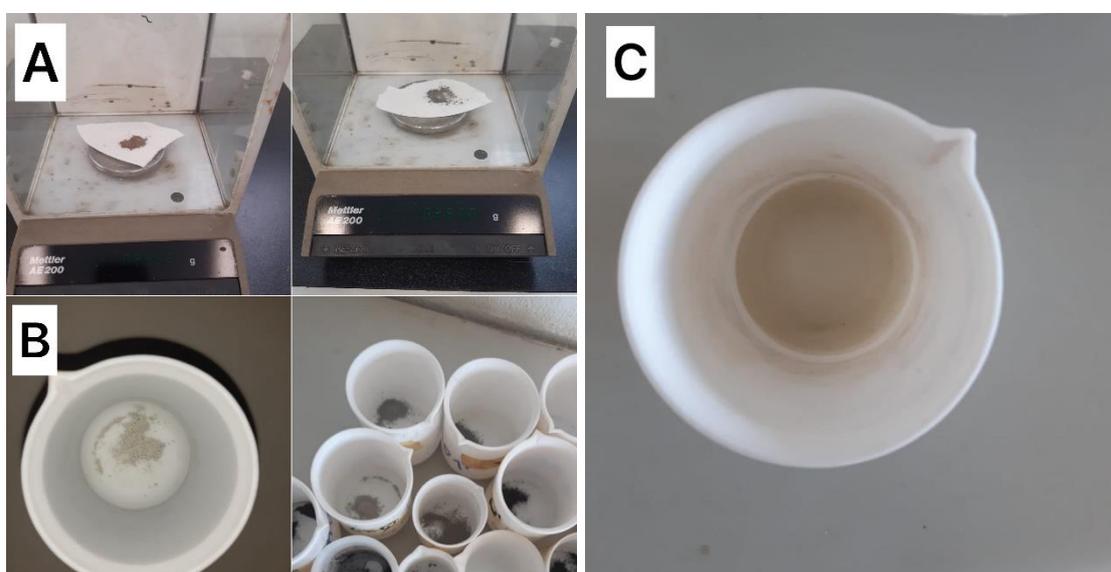


Figura 16. Curvas de calibração de Co e Cd



Figura 17. Curva de calibração de Mn e Pb

ANEXOS B: Imagens de reagentes, Materiais de referência e amostras usadas na parte experimental**Figura 18.** Amostras Brutas**Figura 19.** Pesagem de amostra na Balança de precisão (A), Amostras antes da digestão (B), Amostra no processo de digestão (C)

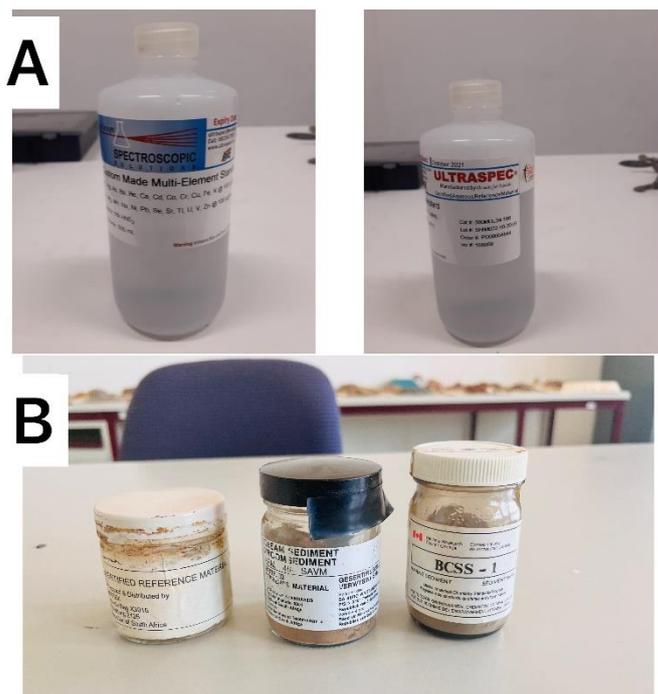


Figura 20. Solução Multi-elemento usado nos padrões (A), Materiais de referência (B)



Figura 21. Reagentes HNO_3 (A), HCl a 37% (B), HClO_4 a 70% (C), HF a 40% (D)



Figura 22. Moinho pulverizador (Departamento de geologia)



Figura 23. Imagem do Espectrómetro de emissão ICP-OES