



UNIVERSIDADE
E D U A R D O
MONDLANE

FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ENGENHARIA QUÍMICA

Trabalho de Licenciatura

Avaliação do impacto ambiental da mineração artesanal: Contaminação por metais pesados em sedimentos do Distrito de Chifunde

Autor: Francisco Adriano Timana

Supervisores: Prof. Dr. António Cumbane, Eng^o

Co-supervisores: Dra Noor Gulamussen

dr. Sérgio Chibute, Msc

Maputo, Maio de 2024



UNIVERSIDADE
E D U A R D O
MONDLANE

FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ENGENHARIA QUÍMICA

Trabalho de Licenciatura

Avaliação do impacto ambiental da mineração artesanal: Contaminação por metais pesados em sedimentos do Distrito de Chifunde

Autor: Francisco Adriano Timana

Supervisores: Prof. Dr. António Cumbane, Eng^o

Co-supervisores: Dra Noor Gulamussen

dr. Sérgio Chibute, Msc

Maputo, Maio de 2024

TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DE TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que o estudante Francisco Adriano Timana entregou no dia ____/____/20____
as ____ cópias do relatório do seu Trabalho de Licenciatura intitulado:

Avaliação do impacto ambiental da mineração artesanal: Contaminação por metais pesados em sedimentos do Distrito de Chifunde

Maputo, ____ de _____ de 20 ____

O Chefe de Secretaria

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Eu, Francisco Adriano Timana, declaro por minha honra que o presente trabalho foi realizado inteiramente por mim, no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane, no âmbito da conclusão do curso de Licenciatura em Engenharia Química.

Maputo, _____ de _____ de 20_____

(Francisco Adriano Timana)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à busca incessante de conhecimento e à paixão pela preservação do nosso planeta. Àqueles que partilham o compromisso de compreender os desafios ambientais que enfrentamos e procuram soluções para um futuro sustentável. Que este trabalho contribua de alguma forma para a proteção do nosso ambiente e para a sensibilização acerca dos perigos da contaminação por mercúrio e metais pesados em áreas de mineração.

AGRADECIMENTOS

Neste momento de conclusão e celebração, quero expressar a minha profunda gratidão a todas as pessoas e entidades que desempenharam papéis fundamentais ao longo deste percurso de pesquisa. Agradeço a Deus, cuja graça e orientação me sustentaram durante todo o caminho, dando-me força e determinação para superar desafios.

Aos meus pais e tios a minha gratidão é infinita. O amor incondicional, apoio constante e sacrifícios fizeram desta jornada possível. Sem o encorajamento, não teria chegado a este momento. Obrigado por serem os pilares da minha vida.

À minha irmã, Célia que sempre foi a minha confidente e força motriz, agradeço por ser um apoio inabalável, mesmo nos momentos mais desafiadores.

Aos meus colegas de estudo e também amigos, Stela, Daniela, Jéssica, Ébe, Alex, Chris, José, Yunus e Diocréssio, agradeço pela partilha do conhecimento, da camaradagem e das experiências que moldaram o meu percurso académico. As vossas contribuições foram inestimáveis.

Aos meus amigos, Andrade e Vinício que estiveram ao meu lado, partilhando risos, conselhos e momentos inesquecíveis, o meu apreço por cada um de vocês é imenso. As vossas amizades tornaram esta jornada mais rica e significativa.

Aos meus supervisores, em especial ao Prof. Dr. António Cumbane cuja orientação sábia e apoio dedicado foram cruciais para o sucesso deste trabalho, expresso a minha sincera gratidão. A vossa experiência e liderança foram fundamentais.

Por fim, a todos os que de alguma forma contribuíram para este projecto, o meu apreço é profundo. Este trabalho é o resultado de uma rede de apoio, composta por amigos, familiares, colegas e mentores, e é dedicado a todos vocês.

Que este trabalho possa, de alguma forma, contribuir para o avanço do conhecimento e para o bem da humanidade. Obrigado a todos por fazerem parte desta jornada.

RESUMO

Os sedimentos podem se originar de diversas fontes, incluindo a decomposição de rochas, solo, detritos orgânicos, restos de plantas e animais, e também de actividades humanas, como construção civil, agricultura e mineração. Quando a água carrega essas partículas, pode depositá-las em locais diferentes, criando camadas de sedimentos ao longo do tempo. O propósito deste estudo é analisar as concentrações e comportamentos dos metais pesados no solo, destacando casos de contaminação na Província de Tete, concretamente no distrito de Chifunde, provenientes de actividades mineiras artesanais.

O estudo também aborda as principais tecnologias e técnicas (*in-situ* e *ex-situ*) para remediar solos contaminados. A análise é realizada em um caso de contaminação de sedimentos por arsénio (As), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) em sedimentos provenientes de bacias sedimentos e de rio localizado no distrito de Chifunde e na Localidade de Luia. A comparação dos resultados obtidos com os níveis naturais e os limites estabelecidos é essencial para distinguir entre concentrações elevadas de origem antrópica e aquelas naturalmente mais elevadas.

Foram empregues duas técnicas de análise, das quais foram usadas a fluorescência raios-X disponível no Instituto Nacional de Minas e o analisador de mercúrio disponível no laboratório da Faculdade de Medicina da Universidade Eduardo Mondlane. Os resultados revelaram concentrações máximas, de 942,43mg/kg de As, 1mg/kg de Cd, 249,75mg/kg de Cr, 3802,61mg/kg de Cu, 4,33mg/kg de Hg, 235,74mg/kg de Ni, 249,57 mg/kg de Pb e 120,51mg/kg de Zn. Não foi detectada a presença de Cd nas amostras em estudo. Não foi verificada a contaminação em Zn, visto que todas as amostras apresentam concentrações abaixo de 200 mg/Kg. Nas determinações de Ni, Cu, Cr foram determinadas concentrações acima dos limites admissíveis, constituindo deste modo um risco para os ecossistemas assim como para a saúde do Homem.

Palavras-chave: Chifunde, contaminação, metais pesados, mineração, sedimentos.

Índice

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1. Objectivos..... | 2 |
| 1.2. Justificativa..... | 2 |
| 1.3. Metodologia..... | 3 |
| 2. Revisão bibliográfica..... | 4 |
| 2.1. Mineração artesanal..... | 4 |
| 2.2. Metais pesados..... | 4 |
| 2.3. Métodos de análises..... | 17 |
| 2.3.1. Aparelho fluorescência de raio-x..... | 17 |
| 2.3.2. Analisador de mercúrio versátil com pirolisador..... | 19 |
| 2.4. Tecnologias de descontaminação de solos..... | 20 |
| 2.4.1. Principais tecnologias <i>in-situ</i> | 21 |
| 2.4.2. Principais tecnologias <i>ex-situ</i> | 24 |
| 3. Parte experimental..... | 27 |
| 3.1. Área de estudo..... | 27 |
| 3.2. Materiais e equipamentos..... | 28 |
| 3.3. Procedimentos experimentais..... | 28 |
| 3.3.1. Determinação no aparelho de fluorescência de raios-x..... | 28 |
| 3.3.2. Determinação no aparelho de medição de mercúrio..... | 34 |
| 4. Resultados e discussão..... | 35 |
| 5. Medidas de remediação..... | 46 |
| 6. Conclusões e recomendações..... | 47 |
| 6.1. Conclusões..... | 47 |
| 6.2. Recomendações..... | 48 |
| 7. Bibliografia..... | 49 |
| 7.1. Referências bibliográficas..... | 49 |
| 7.2. Bibliografia consultada..... | 52 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Operação de extracção de ouro usando Hg..... | 4 |
| Figura 2: Ionização fotoeléctrica de um electrão de camada interna. | 18 |
| Figura 3: Remoção de impurezas da amostra..... | 29 |
| Figura 4: Pesagem da amostra | 29 |
| Figura 5: Pulverizador | 30 |
| Figura 6: Pesagem da amostra para os discos fundidos..... | 30 |
| Figura 7: Pesagem do fundente | 31 |
| Figura 8: Vibrador automático na mistura de amostra e fundente..... | 31 |
| Figura 9: Processo de formação dos discos fundidos na máquina de fusão..... | 32 |
| Figura 10: Discos fundidos devidamente rotulados..... | 32 |
| Figura 11: Aparelho de fluorescência de raios-X..... | 33 |
| Figura 12: Carvão activado. | 34 |
| Figura 13: Analisador de mercúrio versátil com pirolisador..... | 34 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 1: Potenciais efeitos adversos dos diferentes metais pesados na saúde..... | 15 |
| Quadro 2: Elementos abordados na lista das substâncias perigosas Erro! Indicador não definido. | |
| Quadro 3: Concentrações admissíveis de metais pesados em sedimentos | 16 |
| Quadro 4: Técnicas mais vantajosas na reabilitação de solos contaminados | 27 |
| Quadro 5: Materiais e equipamentos usados durante os ensaios laboratoriais. | 28 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|---|----|
| Gráfico 1: Concentração do As nas amostras de sedimentos de bacia. | 35 |
| Gráfico 2: Concentração do As nas amostras de sedimentos de corrente (rio). | 36 |
| Gráfico 3: Concentração do Cr nas amostras de sde bacia da Localidade de Luia..... | 37 |
| Gráfico 4: Concentração do Cr nas amostras de sedimentos de bacia. | 38 |
| Gráfico 5: Concentração do Cr nas amostras de sedimentos de rio. | 38 |
| Gráfico 6: Concentração de Pb em sedimentos de bacia. | 39 |
| Gráfico 7: Concentração de Cu em sedimentos da localidade de Luia. | 40 |
| Gráfico 8: Concentração de Cu nos sedimentos de bacia. | 40 |
| Gráfico 9: Concentração de Cu em sedimentos de rio. | 41 |
| Gráfico 10: Concentração de Ni em sedimentos de bacia. | 42 |
| Gráfico 11: Concentração de Ni em sedimentos de Rio. | 42 |
| Gráfico 12: Concentração de Zn em sedimentos de bacia. | 43 |
| Gráfico 13: Concentração de Zn em sedimentos de corrente (rio). | 43 |
| Gráfico 14: Concentração de Hg em amostras retiradas da localidade de Luia. | 44 |
| Gráfico 15: Concentração de Hg em sedimentos de bacia. | 45 |
| Gráfico 16: Concentração de Hg em sedimentos de rio. | 45 |

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

AAS: Atomic Absorption Spectroscopy

APA: Agência de Protecção Ambiental

As: Arsénio

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry

Cd: Cádmió

cm: Centímetro

Cr: Crómio

Cu: Cobre

EPA: Environmental Protection Agency

FacMed: Faculdade de Medicina

FAO: Food and Agriculture Organization

Hg: Mercúrio

INAMI: Instituto Nacional de Minas

m: Metro

mg/Kg: Miligrama por quilograma

Ni: Níquel

OMS: Organização Mundial da Saúde

ONU: Organização das Nações Unidas

Pb: Chumbo

ppb: Partes por bilhão

ppm: Partes por milhão

Se: Selénio

TCF 22 SB 01: Tete, Chifunde, ano de 2022, sedimento de bacia, amostra 01

TCF 22 SR 01: Tete, Chifunde, ano de 2022, sedimento de rio, amostra 01

TCL 22 SR 01: Tete, Chifunde, Luia, ano de 2022, sedimento de rio, amostra 01

UNESCO: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization

US: United States

XRF: X-Ray Fluorescence

Zn: Zinco

1. INTRODUÇÃO

Em Moçambique a mineração artesanal é uma actividade que desempenha um papel importante na subsistência de comunidades locais, especialmente em regiões com depósitos minerais. No entanto, a prática desta actividade envolve muitas vezes o sector informal o que leva a uma série de preocupações sócio-ambientais. Conforme afirmado por Smith *et al.* (2018) as emissões substanciais de mercúrio no ambiente estão frequentemente ligadas às operações mineiras, particularmente aquelas que envolvem a extracção de ouro. Além disso, a investigação conduzida por Silva *et al.* (2019) mostrou como os efeitos duradouros na saúde humana que podem resultar devido a contaminação por metais pesados em áreas mineiras.

A análise específica da contaminação por mercúrio em regiões africanas, como a Província de Tete, é discutida em detalhes por Ndung'u *et al.* (2020), que destacam a necessidade de estudos abrangentes para entender a magnitude do problema e desenvolver estratégias de mitigação eficazes adaptadas à realidade local.

Na Província de Tete, especificamente no distrito de Chifunde, a presença de mercúrio e outros metais pesados tem despertado a atenção da comunidade científica e das autoridades locais, exigindo uma avaliação rigorosa para compreender a extensão do problema e desenvolver estratégias eficazes de mitigação.

A mineração, actividade económica proeminente na região, é frequentemente associada à libertação de metais pesados no ambiente. O mercúrio, em particular, é comumente utilizado na extracção artesanal de ouro, contribuindo significativamente para a contaminação do solo e da água. Além do mercúrio, outros metais pesados, como chumbo, cádmio, cobre, zinco, níquel e arsénio, podem ser encontrados em concentrações prejudiciais, impactando não apenas a saúde humana, mas também ecossistemas aquáticos e terrestres.

Este trabalho surge na medida de avaliar de forma abrangente a contaminação causada pelos metais pesados devido a prática da mineração artesanal na Província de Tete com foco no Distrito de Chifunde.

1.1. OBJECTIVOS

O presente trabalho foi realizado com os seguintes objectivos:

1.1.1. Geral

- Avaliar o nível de contaminação por metais pesados em sedimentos do Distrito de Chifunde, Província de Tete.

1.1.2. Específicos

- Determinar as concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn nas amostras de sedimentos pelo método XRF;
- Determinar a concentração de Hg nas amostras de sedimentos com recurso ao analisador versátil de Hg com pirolizador;
- Comparar os valores dos parâmetros experimentais determinados com os valores estabelecidos US-EPA e pela APA;
- Propor um método de remediação com base nos resultados obtidos.

1.2. JUSTIFICATIVA

A mineração artesanal de ouro envolve frequentemente a utilização de mercúrio na extração do minério, o que pode levar a uma grave poluição ambiental. A acumulação de metais pesados nos sedimentos é um indicador chave do impacto ambiental desta actividade, particularmente em áreas como a região de Chifunde, onde a mineração artesanal de ouro é generalizada e de grande importância económica para as comunidades locais. A investigação nesta área é, portanto, crítica para compreender e mitigar os impactos ambientais e sociais associados.

Esta investigação procura fornecer uma base científica sólida para a tomada de decisões informadas, a gestão responsável dos recursos naturais e a protecção da saúde das comunidades locais, contribuindo assim para o avanço da ciência e a promoção da sustentabilidade ambiental.

1.3. METODOLOGIA

A metodologia usada para a realização do presente trabalho foi:

- Pesquisa bibliográfica: consistiu na recolha de informações em fontes credíveis (artigos, livros e teses) relacionadas com o tema em estudo;
- Parte experimental: tratamento da amostra, determinação quantitativa do Hg usando o analisador versátil disponível na FacMed-UEM e determinação quantitativa dos outros metais pesados usando aparelho de fluorescência de raios-X disponível no INAMI;
- Tratamento dos resultados: tratamento estatístico dos dados, interpretação e discussão dos resultados;
- Apresentação das conclusões e recomendações para pesquisas futuras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MINERAÇÃO ARTESANAL

A mineração artesanal é um termo usado para descrever operações de mineração em pequena escala frequentemente conduzidas por indivíduos ou pequenos grupos, utilizando ferramentas e técnicas básicas. A mineração artesanal é caracterizada pelo trabalho manual, por uma mínima ou nenhuma mecanização, conhecimento geológico limitado e um capital inicial reduzido ou inexistente. A mineração artesanal é um sector socioeconómico importante para os pobres em áreas rurais de muitas Países em via de desenvolvimento, muitas das quais têm poucas opções para sustentar suas famílias. No entanto, as condições de trabalho costumam ser precárias e as técnicas agressivas utilizadas têm um impacto prejudicial no meio ambiente (Gontijo, 2021). Segundo a ONU, a extracção artesanal do ouro é responsável por 40% das emissões de Hg em todo o Mundo.



Figura 1: Operação de extracção de ouro usando Hg. (Fonte: ONU-NEWS)

2.2. METAIS PESADOS

O metal pesado refere-se a qualquer elemento químico metálico cuja densidade é relativamente alta, geralmente acima de $3,5 \text{ g/cm}^3$, altamente tóxico ou venenoso em baixas concentrações, como por exemplo mercúrio(Hg), cádmio (Cd), arsénio (As), crómio (Cr), tálio (Tl), chumbo (Pb), entre outros. (Routhier, 2000).

2.2.1. Contaminação por metais pesados

A contaminação ambiental por mercúrio e outros metais pesados é uma questão preocupante, que causa preocupações tanto na esfera científica quanto na gestão ambiental global. Esses elementos têm sido objecto de estudos abrangentes, o que causa a necessidade de compreender as fontes, os mecanismos de transporte e os impactos associados a essa poluição ambiental.

A contaminação por metais pesados está intrinsecamente ligada a impactos na saúde humana. A exposição crónica a esses elementos pode resultar em uma variedade de doenças, incluindo distúrbios neurológicos, cardiovasculares e carcinogénicos. Segundo a revisão de Grandjean e Landrigan (2006), a exposição fetal a metais pesados está associada a atrasos no desenvolvimento neurológico e cognitivo, ressaltando a vulnerabilidade de populações em desenvolvimento.

O mercúrio, em suas diversas formas, é conhecido por apresentar sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente. A mineração, especialmente a extração de ouro, é uma fonte significativa de libertação de mercúrio no ambiente. Conforme destacado por Clarkson *et al.* (2003), a exposição ao metilmercúrio, presente em algumas áreas de mineração, pode ter efeitos neurológicos graves, particularmente em comunidades que dependem de recursos hídricos contaminados.

Além do mercúrio, outros metais pesados como chumbo, cádmio e arsénio têm sido objecto de preocupação devido às suas propriedades tóxicas. Os estudos feitos por Li *et al.* (2019) indicam que a queima de combustíveis fósseis e as actividades industriais são fontes significativas de libertação desses metais na atmosfera, contribuindo para a contaminação do solo e da água.

A mitigação eficaz da contaminação por mercúrio e metais pesados requer uma abordagem completa. As pesquisas feitas por Zhang *et al.* (2021) destacam a importância da implementação de práticas sustentáveis na indústria, métodos de remediação do solo e água, bem como políticas regulatórias rigorosas para controlar as emissões.

2.2.2. Metais pesados abordados na investigação

2.2.2.1. Arsénio

O arsénio (As) é um elemento com características de semi-metal que ocorre naturalmente em toda a crosta terrestre, sendo encontrado em mais de 200 minerais, sendo a arsenopirita (FeAsS) o mineral mais prevalente. A sua obtenção ocorre como subproduto do processamento de minérios de cobre, chumbo, cobalto, ouro, níquel e zinco. O arsénio metálico é empregue na produção de ligas não-ferrosas, frequentemente em conjunto com metais como cobre e chumbo, para a fabricação de componentes microelectrónicos, semicondutores, díodos emissores de luz infravermelha, díodos lasers, circuitos integrados e células solares. No contexto das células solares, a inclusão de arseneto de gálio aumenta sua resistência a danos causados por radiação e calor, comparativamente às células fabricadas com silício. Além disso, o arsénio metálico é utilizado na produção de cerâmica, vidro e pigmentos (Ficha de Informação Toxicológica [FIT], 2012).

O ácido arsénico e o trióxido de arsénio são aplicados como agentes descolorantes, clareadores e dispersantes de bolhas de ar na fabricação de vidro. O uso de arsénio para preservação de couro, madeira, assim como em fungicidas, herbicidas e desfolhantes, enfrenta restrições crescentes devido aos impactos adversos ao meio ambiente e à saúde humana. Alguns países, como os Estados Unidos, proibiram o uso de arsénio em insecticidas domésticos. Além disso, o arsénio também se apresenta na forma orgânica, como a arsenobetaína, presente em organismos marinhos, e os ácidos dimetilarsínico (DMA) e monometilarsínico (MMA), encontrados em herbicidas e fungicidas, cujo uso está cada vez mais limitado (FIT, 2012).

Exposição Humana e Impactos na Saúde

O arsénio, não é considerado um elemento essencial para o organismo humano, apresenta alta toxicidade em sua forma inorgânica. O arsénio é reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como uma das 10 substâncias de maior preocupação para a saúde pública, a exposição não ocupacional ao arsénio ocorre principalmente através da ingestão de água contaminada e alimentos. A exposição ambiental por inalação é considerada mínima. Embora o arsénio esteja presente em

pequenas quantidades em diversos alimentos, suas concentrações são mais significativas em frutos do mar, carnes e grãos. Nos frutos do mar, predomina a forma orgânica do arsénio, considerada menos tóxica, enquanto nos grãos, como o arroz e na ingestão de água contaminada, o arsénio se apresenta na forma inorgânica. Os derivados do leite, vegetais e frutas geralmente contêm teores menores (FIT, 2012).

Os sintomas iniciais de intoxicação aguda por arsénio incluem dor abdominal, vômito, diarreia, dor muscular e fraqueza, frequentemente seguidos por dormência, formigamento das extremidades, câibras e pápula eritematosa (FIT, 2012). A OMS relata casos de intoxicação aguda por ingestão de água de poços, com concentrações elevadas de até 21mg/L.

A exposição crónica ao arsénio na água de consumo, mesmo em concentrações baixas, resulta no arsenismo, um envenenamento gradual (FIT, 2012). Conforme a OMS, populações expostas ao arsénio ao longo de anos apresentam lesões dérmicas, híper e hipopigmentação, neuropatia periférica, câncer de pele, bexiga e pulmão, além de doença vascular periférica. As lesões dérmicas são comuns após um período mínimo de exposição de cerca de 5 anos. Foram observados efeitos cardiovasculares em crianças que consumiram água contaminada com arsénio (concentração média de 0,6 mg/L) por um tempo médio de exposição de 7 anos.

2.2.2.2. Cádmi

O cádmio é um metal que ocorre naturalmente, muitas vezes associado a sulfetos encontrados em minérios de zinco, cobre e chumbo. Esse metal desempenha um papel crucial como agente anticorrosivo em aço galvanizado. Além disso, o sulfeto de cádmio e o selenito são empregados como pigmentos em plásticos, enquanto os compostos de cádmio são utilizados na fabricação de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, assim como em componentes electrónicos e reactores nucleares (FIT, 2012).

As fontes naturais de cádmio presentes na atmosfera incluem a actividade vulcânica, a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas, bem como os incêndios florestais. Por outro lado, as fontes de origem humana abrangem actividades relacionadas à mineração, produção, consumo e descarte de produtos que contenham cádmio, tais como baterias

de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores para produtos de PVC, revestimentos em produtos ferrosos e não-ferrosos, ligas de cádmio e componentes electrónicos. Além disso, existem fontes consideradas "inadvertidas", onde o cádmio é um componente natural do material sendo processado ou consumido, como metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, turfa e madeira), cimento e fertilizantes fosfatados. A presença de cádmio nesses fertilizantes varia consideravelmente, dependendo da origem das rochas fosfáticas (FIT, 2012).

Exposição Humana e Impactos na Saúde

Os alimentos representam a principal fonte de exposição ao cádmio para a população em geral e não fumante. As carnes, peixes, ovos e lacticínios geralmente possuem baixas concentrações de cádmio, geralmente menos de 0,01 µg/g de peso húmido, embora órgãos internos, especialmente fígado e rins, possam apresentar concentrações mais elevadas (FIT, 2012).

Exposições agudas ao cádmio podem ocorrer através da ingestão de bebidas e alimentos com concentrações relativamente elevadas do metal. A ingestão de bebidas contendo aproximadamente 16 mg de Cd/mL, por exemplo, resultou em sinais e sintomas gastrointestinais, como náuseas, vômitos, diarreias e dores abdominais. A contaminação da água de irrigação em plantações de arroz por cádmio, proveniente de efluentes de uma mineração próxima ao rio Jinzu no Japão, levou ao surgimento da doença conhecida como Itai-Itai. Esta condição é caracterizada por dor intensa, danos renais e fragilidade óssea, especialmente afectando mulheres, sendo uma combinação de osteomalacia e osteoporose, resultando em múltiplas fracturas ósseas espontâneas. A inalação de fumos ou materiais aquecidos contendo cádmio pode levar a pneumonite química e edema pulmonar. A exposição a 5 mg /m³ de Cd a curto prazo por inalação pode resultar em danos às células epiteliais pulmonares, causando edema, traqueobronquite e pneumonite em seres humanos e animais. Efeitos significativos observados em exposições crónicas incluem doença pulmonar obstrutiva crónica, enfisema e distúrbios crónicos nos túbulos renais (FIT, 2012).

2.2.2.3. Chumbo

O chumbo é um metal de coloração cinza-azulada presente em pequenas proporções na crosta terrestre, geralmente associado a minérios, principalmente aqueles que incluem zinco. A galena, um sulfeto de chumbo, é a fonte primária mais significativa de chumbo e a principal fonte comercial desse metal. O chumbo (Pb) pode ser empregado em sua forma metálica, seja pura ou em ligas com outros metais, além de ser utilizado em compostos químicos, predominantemente na forma de óxidos (FIT, 2012).

Exposição Humana e Impactos na Saúde

As principais vias de exposição da população em geral ao chumbo incluem a via oral e a inalatória. Os compostos orgânicos de chumbo, como chumbo tetraetila e tetrametila, apresentam comportamento gasoso no tracto respiratório, sendo mais absorvidos do que partículas de chumbo inorgânico e podendo também ser absorvidos através da pele. O chumbo está presente em cigarros, com concentrações variando entre 2,5 e 12,2 µg por cigarro, dos quais aproximadamente 2-6% podem ser inalados pelos fumantes. Outras fontes de exposição ao chumbo incluem cosméticos, tinturas de cabelo, remédios caseiros, soldas, cerâmicas esmaltadas, vidros de cristal com chumbo, bijuterias, pesos de pesca chumbados e armas de fogo e munições (FIT, 2012).

Mais de 80% do chumbo que entra diariamente no organismo provém da ingestão de alimentos, poeiras e sujeiras contendo o metal. Para crianças, o hábito de levar as mãos à boca ou ingerir objectos cobertos com poeira de chumbo, além de consumir partículas contendo chumbo, como lascas de tintas à base de chumbo, pode ser uma fonte significativa de exposição. Dado que a tinta contendo chumbo é uma fonte contínua de exposição em muitos países, a Organização Mundial da Saúde (OMS) colaborou com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente na formação da Aliança Global para eliminar a Tinta com Chumbo. Essa iniciativa tem como objectivo evitar a exposição de crianças a tintas contendo chumbo e minimizar a exposição de pintores e outros usuários a esse produto. O propósito é reduzir gradualmente a produção e venda de tintas com chumbo, visando, em última instância, eliminar os riscos de contaminação por esse metal (FIT, 2012).

2.2.2.4. Crómio

O crómio é um metal de coloração acinzentada altamente resistente à corrosão. Este metal apresenta diversos estados de oxidação, sendo os mais comuns o crómio (II), (III) e (VI), também conhecidos como bi, tri e hexavalente, respectivamente. As formas tri e hexavalente são mais estáveis e estão presentes em óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos. A forma metálica não é encontrada de forma livre na natureza, sendo obtida por meio do processamento industrial do minério de crómio (FIT, 2012).

A maior parte das emissões de crómio para o ambiente é de origem antropogénica, principalmente emissões industriais, como produção da liga ferrocromio, refino de minério e seu tratamento químico. Cerca de 40% do metal está disponível na forma hexavalente e a maior parte advém das actividades humanas. O crómio é derivado da oxidação industrial do crómio obtido da mineração e possivelmente da queima de combustíveis fósseis, madeira e papel (FIT, 2012).

Exposição Humana e Impactos na Saúde

A população em geral pode se expor ao crómio por meio da alimentação ou contacto com produtos fabricados com esse metal. A ingestão diária de crómio através dos alimentos varia de país para país, situando-se entre 50 e 200 µg/dia. A toxicidade do crómio está directamente relacionada ao seu estado de oxidação, sendo o crómio (VI) mais tóxico que o crómio (III) (FIT, 2012).

A exposição ocupacional ocorre principalmente pela inalação de ar contaminado com partículas de poeira que contêm as formas tri e hexavalente, sendo comum em actividades como mineração, soldagem, galvanização e fabricação de cimento. O crómio, especialmente na forma de cromato, é reconhecido como um agente significativo causador de dermatites de contacto em trabalhadores, devido à sua natureza corrosiva, podendo causar ulcerações crónicas na pele e perfurações no septo nasal. A ingestão accidental de doses elevadas de compostos de crómio (VI) pode resultar em falência renal aguda, caracterizada por perda de proteínas e sangue na urina. A forma trivalente do metal é essencial como nutriente para o ser humano, desempenhando um papel

fundamental na manutenção do metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas. A deficiência desse catião pode prejudicar a acção da insulina (FIT, 2012).

2.2.2.5. Mercúrio

O mercúrio é um elemento metálico presente naturalmente no ambiente, manifestando-se em três formas distintas, cada uma com propriedades, usos e toxicidades específicas: mercúrio elementar (metálico), compostos inorgânicos de mercúrio e compostos orgânicos de mercúrio (FIT, 2012).

O mercúrio metálico, que se apresenta como um líquido à temperatura ambiente, é utilizado em diversas aplicações, incluindo termómetros, amálgamas odontológicas, lâmpadas fluorescentes, interruptores eléctricos, actividades de mineração e alguns processos industriais. Compostos inorgânicos de mercúrio resultam da combinação do mercúrio com outros elementos, como cloro, enxofre e oxigénio, formando compostos ou sais, podendo ocorrer naturalmente no ambiente. São empregados em alguns processos industriais e na produção de outras substâncias químicas, além de serem utilizados em práticas religiosas, rituais e com propósitos medicinais. Os compostos orgânicos de mercúrio, formados quando o mercúrio se combina com carbono, são de especial relevância sob uma perspectiva toxicológica, especialmente aqueles contendo radicais de cadeia curta, como metil, etil e propil (FIT, 2012).

Exposição Humana e Impactos na Saúde

A exposição ao mercúrio pode ocorrer através da inalação de vapores provenientes do mercúrio metálico em ambientes ocupacionais, como consultórios odontológicos, fundições e áreas onde ocorreu derramamento ou libertação de mercúrio. No caso do mercúrio inorgânico, a exposição é predominantemente ocupacional. Em relação ao mercúrio orgânico, a principal via de exposição humana é o consumo de frutos do mar contaminados por metilmercúrio (MeHg), uma das formas mais tóxicas do mercúrio. A maioria das pessoas apresenta quantidades mínimas de mercúrio nos tecidos, sendo o MeHg a forma de maior relevância para a saúde, pois é rapidamente absorvido (cerca de 95%) pelo tracto gastrointestinal, distribuindo-se pelo corpo e cruzando facilmente as barreiras placentária e hematoencefálica (FIT, 2012).

O consumo excessivo de MeHg ao longo de semanas ou meses pode resultar em danos ao sistema nervoso, afectando áreas sensoriais e de coordenação, manifestando-se por formigamento nas extremidades e ao redor da boca, falta de coordenação e redução do campo visual. As crianças nascidas de mães expostas ao MeHg podem apresentar anormalidades no desenvolvimento e risco de paralisia cerebral. É importante ressaltar que os riscos associados ao consumo de peixes e frutos do mar dependem da quantidade ingerida e dos níveis de mercúrio presentes nos organismos (FIT, 2012).

A inalação de concentrações elevadas de vapores de mercúrio metálico pode resultar em danos rápidos aos pulmões. Por outro lado, a inalação crónica de baixas concentrações desses vapores pode levar a distúrbios neurológicos, problemas de memória, erupções cutâneas e insuficiência renal (FIT, 2012).

2.2.2.6. Níquel

O níquel é um metal de tonalidade prateada, caracterizado por sua razoável dureza, ductilidade e maleabilidade. Exibe um leve brilho amarelado, em parte devido à presença de uma camada protectora de óxido. Tem a capacidade de formar compostos inorgânicos solúveis, como hidróxidos, sulfatos, cloretos e nitratos, bem como compostos insolúveis, como óxidos e sulfetos. Além disso, pode criar carbonilo de níquel, um composto orgânico volátil e incolor. O níquel possui diversos estados de oxidação, sendo o Ni^{2+} o mais prevalente, com a habilidade de formar diversos complexos (FIT, 2012).

Exposição Humana e Impactos na Saúde

A população em geral pode estar exposta ao níquel por meio da inalação de ar, ingestão de água e alimentos, ou contacto directo com a pele. A exposição dérmica pode resultar em dermatite de contacto, sendo especialmente comum no uso de bijuterias e acessórios de vestuário que contenham o metal. O tabaco também representa uma importante fonte de exposição ao níquel, com cigarros podendo conter de 1,3 a 4,0 μg de Ni/kg. Além disso, o níquel pode ser libertado de materiais em contacto com os alimentos, como embalagens e utensílios de aço inoxidável utilizados durante o cozimento (FIT, 2012).

A principal via de exposição ocupacional ao níquel é a respiratória, sendo que o metal é inalado principalmente na forma de poeiras provenientes de compostos insolúveis,

aerossóis formados a partir de soluções dos compostos solúveis e vapores de carbonilo de níquel. As actividades comuns associadas à exposição ocupacional incluem mineração, moagem e fundição de minérios contendo sulfetos e óxidos, bem como a utilização de produtos primários de níquel na produção de aço inoxidável, ligas e fundições (FIT, 2012).

Os trabalhadores que consumiram acidentalmente água contendo 250 ppm de níquel apresentaram sintomas como dor de estômago e alterações sanguíneas (aumento de glóbulos vermelhos) e renais (perda de proteínas na urina). Essa concentração é 100.000 vezes maior do que a encontrada normalmente na água potável. Efeitos graves, como bronquite crónica, diminuição da função pulmonar e ocorrência de câncer nos pulmões e seios nasais, foram observados em trabalhadores de refinarias e indústrias de processamento de níquel (FIT, 2012).

2.2.2.7. Zinco

O zinco é um metal reluzente presente na crosta terrestre e tem a capacidade de se combinar com outros elementos, formando diversos compostos de zinco. Este metal e seus compostos desempenham papéis significativos em várias indústrias, como a automotiva, construção civil e de electrodomésticos. O zinco é empregado na produção de ligas que apresentam resistência à corrosão e na galvanização de produtos feitos de ferro e aço. Entre os principais compostos de zinco, destacam-se o óxido de zinco, utilizado nas indústrias de cerâmica, borracha e tintas; o sulfato de zinco, com aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos carentes em zinco; e o cloreto de zinco, empregado para a preservação de madeiras, assim como em pilhas secas e tintas (FIT, 2012).

As fontes de origem humana incluem actividades como mineração, fabricação de zinco, produção de ferro e aço, corrosão de estruturas galvanizadas, queima de carvão e outros combustíveis, descarte e incineração de resíduos, além do uso de fertilizantes e pesticidas que contêm zinco (FIT, 2012).

Exposição Humana e Impactos na Saúde

A população em geral pode entrar em contacto com o zinco por meio do ar ambiente, água e alimentos. A presença elevada de zinco na água da torneira pode ocorrer devido à dissolução do metal a partir de acessórios e tubulações. Os alimentos ricos em proteínas, como carnes e organismos marinhos, possuem concentrações significativas de zinco (10-50 mg/kg peso húmido), enquanto grãos, legumes e frutas apresentam teores inferiores a 5 mg/kg (FIT, 2012).

A inalação de quantidades substanciais de zinco, na forma de poeira ou fumaça, pode levar a uma condição de curta duração conhecida como febre do fumo metálico, geralmente reversível após a interrupção da exposição. Os trabalhadores expostos a fumaças e poeiras de zinco relataram desconforto pulmonar, febre, calafrios e gastroenterite, embora pouco se saiba sobre os efeitos da exposição prolongada (FIT, 2012).

O zinco é um elemento essencial em pequenas quantidades para o organismo. A deficiência de zinco pode resultar em falta de apetite, diminuição do paladar e olfacto, doenças imunológicas, cicatrização lenta, retardo no crescimento e dermatite. O metal desempenha um papel crucial no desenvolvimento adequado de crianças, sendo esses efeitos geralmente reversíveis com a correcção da deficiência. No entanto, o consumo excessivo de zinco, seja por meio da água, alimentos ou suplementos nutricionais, pode ter impactos na saúde. A ingestão aguda de doses elevadas pode causar cólicas estomacais, náuseas e vômitos, enquanto a ingestão prolongada de altas doses pode resultar em anemia, danos no pâncreas e redução do colesterol HDL (FIT, 2012).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) realizou avaliações de risco de substâncias químicas que afectam a saúde, com base nas quais destacou as que constituem grande importância para a saúde pública.

Quadro 1: Potenciais efeitos adversos dos diferentes metais pesados na saúde
(Fonte: www.foodsafety.gov.mo)

| Nome do metal | Símbolo do elemento | Impactos negativos na saúde |
|----------------------|----------------------------|--|
| Arsénio | As | A ingestão excessiva de arsénio pode provocar doenças cardiovasculares e hipertensão. A toxicidade das suas formas inorgânicas é a que tem maior impacto no corpo humano e a longo prazo pode ser cancerígeno. |
| Cádmio | Cd | A ingestão excessiva de cádmio pode resultar em insuficiência renal, amolecimento dos ossos e até fracturas ósseas nos casos mais graves. |
| Chumbo | Pb | A quantidade de chumbo absorvida pelo organismo determinará a gravidade dos danos infligidos aos órgãos, embora seja mais nocivo para os sistemas neurológico, reprodutivo e imunológico. |
| Mercúrio | Hg | A exposição a longo prazo pode causar dormência, percepção sensorial prejudicada, danos neurológicos, afectar o cérebro e o desenvolvimento intelectual nos fetos e nas crianças. |
| Zinco | Zn | Danos ao pâncreas, anemia, dores de estômago, irritações da pele, distúrbios no metabolismo de proteínas e arteriosclerose. |

Algumas destas substâncias perigosas são os metais pesados, nomeadamente arsénio (As), cádmio (Cd), crómio (Cr), cobre (Cu) chumbo (Pb), Níquel (Ni), mercúrio (Hg) e zinco (Zn) que podem entrar facilmente nas cadeias alimentares através de poluentes em ambientes naturais e aparecem na lista prioritária das substâncias mais perigosas.

2.2.3. Limites admissíveis

Como já mencionado, a contaminação do solo por metais pesados pode ter efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente. Embora em Moçambique não se tenha definido o valor máximo admissível destes nos sedimentos, de acordo com o Guia Técnico de Solos Contaminados publicado pela APA (Agência Portuguesa do Ambiente), a concentração de arsénio no solo acima da qual pode haver risco inaceitável para a saúde humana e para o ambiente é chamada de valor de referência. O valor de referência para o arsénio no solo depende do uso actual ou previsto do solo e pode variar de acordo com o país e a região. O Guia Técnico de Solos Contaminados publicado pela APA estabelece valores de referência para o arsénio no solo em Portugal que variam de 3,5 mg/kg para solos agrícolas a 150 mg/kg para solos industriais. Para os restantes metais a comparação foi feita com base nos dados estabelecidos pela US-EPA.

Quadro 2: Concentrações admissíveis de metais pesados em sedimentos. (US-EPA & APA)

| Elemento | Concentração máxima admissível (mg/Kg) |
|----------|--|
| Pb | 60 |
| Cr | 75 |
| Cd | 6 |
| Ni | 50 |
| Cu | 50 |
| Zn | 200 |
| Hg | 0,2 |

2.3. MÉTODOS DE ANÁLISES

2.3.1. Aparelho fluorescência de Raio-X

A emissão fluorescente de raios X fornece uma das ferramentas mais potentes disponíveis ao analista para a identificação dos elementos pesados em praticamente qualquer matriz. O método não é eficiente para elementos mais leves que o sódio e mostra apenas uma melhoria ao lidar com elementos mais pesados que o cálcio (Ewing, 1985). O XRF é um dos poucos métodos analíticos nos quais as determinações são normalmente feitas em amostras sólidas, geralmente preparadas como peletas em pó ou discos de vidro, evitando assim a etapa de dissolução que é um pré-requisito para a maioria das outras técnicas de espectroscopia atômica de sensibilidade comparável (Potts e Webb, 1992).

Uma limitação adicional está relacionada aos procedimentos normalmente adotados para a calibração de instrumentação XRF. Na prática, a calibração geralmente depende da disponibilidade de uma variedade de amostras de referência bem caracterizadas e envolve um procedimento comparativo para relacionar a resposta de raios-X a concentrações conhecidas. As calibrações absolutas, em que os padrões de calibração são preparados a partir de reagentes químicos, não são frequentemente aplicadas na análise de XRF, excepto ocasionalmente para a determinação de elementos principais e alguns elementos menores em amostras preparadas como discos de vidro fundido (Potts e Webb, 1992).

2.3.1.1. Princípio da Fluorescência de Raios-X

A amostra é irradiada por um feixe primário de raios X, que tem o mesmo efeito que um feixe de electrões energéticos, ou seja, a ejeção de electrões das camadas orbitais internas (Ewing, 1985). Quando as amostras são excitadas por um feixe primário de raios-X, a interacção dos fotões de raios-X com os átomos provoca a ionização dos electrões de camada interna pelo chamado efeito fotoeléctrico (Figura 2). Nesse estado excitado, o átomo está intrinsecamente instável e decai quase instantaneamente para uma configuração electrónica mais estável por meio da transição de um electrão de camada externa para preencher a lacuna causada pela ionização. O excesso de energia, libertado à medida que esse electrão cai em direcção ao núcleo ao longo do gradiente

de energia potencial, é emitido como um fóton de raios-X secundário (fluorescente) com uma energia discreta correspondente à diferença de energia entre os dois níveis orbitais envolvidos na transição. Em determinações analíticas, a intensidade dessa radiação característica de fluorescência é medida, pois esse sinal é, após a correção para efeitos de absorção ou aumento de raios-X, proporcional à concentração atômica do elemento respectivo. Devido ao envolvimento de elétrons de camada interna, a XRF é normalmente insensível ao estado de oxidação do elemento (Potts e Webb, 1992).

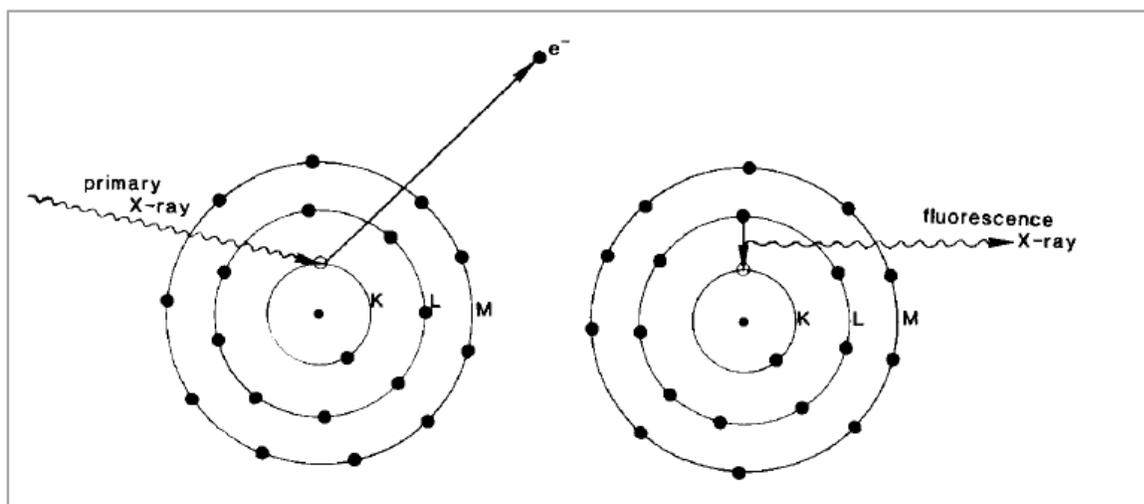


Figura 2: Ionização fotoelétrica de um electrão de camada interna resultando em fluorescência de raios-X (linha K). (Fonte: Potts e Webb, 1992)

Salientar que, o aumento sistemático na diferença de energia entre os níveis orbitais dos elétrons com o número atômico de um elemento provoca um aumento correspondente no aumento da energia das emissões de fluorescência de raios-X. Como resultado, os espectros de fluorescência de raios-X são relativamente simples e bem caracterizados, especialmente em comparação com os espectros de emissão óptica. (Potts e Webb, 1992). A excitação de um átomo pode levar à emissão de várias linhas de fluorescência e as linhas individuais são normalmente identificadas pelo nível orbital no qual a lacuna de electrão foi criada pela ionização. As regras de selecção quântica governam as transições subsequentes que ocorrem. A resposta mais sensível é normalmente obtida pela fluorescência das linhas K, que resultam de transições após a ionização de um electrão da camada K. Existem diversas formas de radiações distintas, atribuídas a cada átomo, resultantes das diversas transições electrónicas entre as camadas K, L e

M. Dessa forma, quando um electrão oriundo da camada L ocupa um orbital na camada K, ocorre a emissão de raios-X característicos $K\alpha$ (Ewing, 1985).

2.3.1.2. Validação do método

Para a validação do método podem ser usadas amostras de referência com uma composição, propriedades ou características bem estabelecidas ou certificadas, usadas como padrão em diversas áreas científicas, industriais e laboratoriais (NIST, 2023). O material de referência usado para a presente investigação é fornecido pela marca SARM (South African Reference Material).

2.3.2. Analisador de mercúrio versátil com pirolisador

O método de medição é baseado na atomização do mercúrio contido em uma amostra num acessório PYRO-915+ (pirolisador) e subsequente determinação de mercúrio por espectrometria de absorção atómica utilizada em um analisador de mercúrio RA-915M. O analisador de AAS de mercúrio, com correcção de fundo Zeeman equipado com um acessório de decomposição térmica PYRO-915+, possibilita a determinação de mercúrio em solos e amostras similares sem preparação de amostra. O conteúdo de mercúrio na amostra é determinado a partir do sinal analítico integrado, levando em consideração o coeficiente de calibração pré-estabelecido a partir de qualquer amostra de referência de mercúrio. Este equipamento é altamente sensível projectado para medir mercúrio, especialmente para a detecção em tempo real de mercúrio no ar, análise de mercúrio em água, gases naturais e de chaminé, óleo e condensado, sólidos e sedimentos, alimentos, entre outros. Este analisador é um espectrómetro de absorção atómica portátil multifuncional com correcção de fundo, que elimina interferências de impurezas. Distingue-se por sua alta sensibilidade e selectividade, eliminando a necessidade de pré-concentração de amálgama de ouro e etapas subsequentes de regeneração. Isso permite ao usuário realizar monitoramento em tempo real e detectar gases de mercúrio (Lumex, 2015).

2.3.2.1. Princípio de funcionamento

A espectroscopia de absorção atómica baseia-se na absorção de luz por átomos em fase gasosa. O processo inicia-se com a atomização da amostra, seguida pela exposição dos

átomos resultantes a uma fonte de luz, geralmente uma lâmpada de cátodo oco. A luz emitida é então direccionada através da amostra e a quantidade de luz absorvida pelos átomos é medida por um detector (Skoog e Crouch, 2007). Os átomos absorvem luz em comprimentos de onda específicos, correspondentes às transições electrónicas dos electrões entre diferentes níveis de energia. A intensidade da absorção está directamente relacionada à concentração do elemento na amostra, permitindo a quantificação precisa (Welz e Sperling, 2005).

O analisador de mercúrio utilizado no presente estudo baseia-se na espectroscopia de absorção atómica a 254 nm com correcção Zeeman para absorção de fundo, permitindo que as medições ocorram sem interferências (Lumex, 2015).

2.4. TECNOLOGIAS DE DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS

As condições e características do solo que requerem remediação influenciam a escolha da técnica a ser aplicada. A selecção apropriada da técnica de remediação depende de diversos factores, tais como a distribuição das partículas do solo, o tipo de solo, sua densidade e permeabilidade, pH e humidade, potencial de oxidação-redução, teor de carbono orgânico, tipo e concentração de contaminantes, estado físico dos contaminantes e o histórico de contaminação da área, incluindo casos passados. Em geral, os solos compostos por materiais de partículas grossas e não consolidados, como areias e cascalhos, são mais facilmente tratados. Por outro lado, a lavagem do solo pode não ser eficaz em solos com elevada percentagem de silte e argila devido à complexidade na separação dos contaminantes adsorvidos (Federal Remediation Technologies Roundtable, 2013).

As tecnologias de descontaminação de solos podem ser categorizadas em dois grupos principais: as tecnologias *in-situ*, aplicadas directamente no local contaminado sem a necessidade de remoção do solo, e as tecnologias *ex-situ*, que envolvem a remoção do solo e seu tratamento em uma instalação construída à superfície (FRTR, 2013).

2.4.1. Principais tecnologias *In-situ*

As principais tecnologias *in-situ* são métodos de remediação de solos contaminados que não envolvem a remoção ou o transporte do solo para outro local. Essas tecnologias podem ser baseadas em processos físicos, químicos, biológicos ou térmicos, dependendo do tipo e da extensão da contaminação. Algumas das vantagens das tecnologias *in-situ* são a redução dos custos, dos riscos e do tempo de tratamento, além de minimizar os impactos ambientais e sociais. As principais tecnologias *in-situ* referem-se a métodos de remediação de solos contaminados que não requerem a remoção ou transporte do solo para outro local. Essas tecnologias podem ser baseadas em processos físicos, químicos, biológicos ou térmicos, adaptando-se ao tipo e à extensão da contaminação. Algumas vantagens associadas às tecnologias *in-situ* incluem a redução de custos, riscos e tempo de tratamento, além da minimização dos impactos ambientais e sociais (FRTR, 2013).

2.4.1.1. Técnicas biológicas

As técnicas biológicas de remediação de solos contaminados envolvem o uso de organismos vivos, como bactérias, fungos ou plantas, para degradar, transformar ou imobilizar os contaminantes presentes no solo. Geralmente envolve fornecer uma combinação adequada de oxigénio, nutrientes e humidade, ao mesmo tempo em que se controla a temperatura e o pH. Em algumas situações, os organismos vivos especializados na degradação de contaminantes específicos são aplicados para aprimorar o processo de remediação (EPA, 1993).

Essas técnicas exploram a capacidade dos microrganismos e das plantas em interagir com os poluentes e promover a sua remoção ou transformação em formas menos tóxicas. As técnicas biológicas mais comuns de remediação incluem a biorremediação e a fitorremediação (FRTR, 2013).

A biorremediação tem como objectivo potencializar a actividade dos microrganismos presentes naturalmente no solo ao introduzir soluções aquosas que circulam pelo solo contaminado, este procedimento é feito com o propósito de aprimorar a degradação biológica *in-situ* dos contaminantes orgânicos e a imobilização dos contaminantes inorgânicos, simultaneamente (Megharaj *et al.*, 2011).

De modo geral, as técnicas de fitorremediação fundamentam-se na utilização de plantas para extrair, transferir, estabilizar e decompor contaminantes presentes no solo e em sedimentos. As plantas desempenham um papel crucial na remoção de metais, pesticidas e até mesmo óleos do ambiente ou de áreas degradadas. Ao retirar esses contaminantes do ambiente, as plantas contribuem para evitar a dispersão pelo vento e chuva, impedindo que os poluentes se espalhem para outras regiões (Ribeiro, 2014). Diversas técnicas de fitorremediação podem ser aplicadas para descontaminar solos, das quais destacam-se a fitoextração, fitoestabilização, fitodegradação e fitoestimulação.

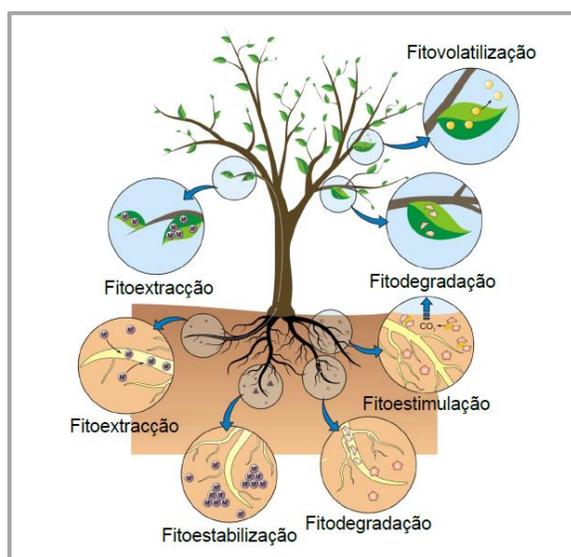


Figura 3: Esquema das técnicas de fitorremediação (Adaptado de Favas et al., 2014)

A fitoextração opera por meio da absorção dos contaminantes pelas raízes e subsequente transporte ou acúmulo dessas substâncias nas folhas das plantas. Essa técnica é aplicável a metais como Cd, Ni, Cu, Zn e Pb, sendo também viável para o Se e compostos orgânicos (Ribeiro, 2014).

A fitodegradação é baseada na degradação ou mineralização de contaminantes orgânicos no interior das células das plantas, realizada por meio de enzimas específicas produzidas por essas plantas (Meers e Tack, 2010).

Na técnica de fitoestimulação, o crescimento das raízes estimula a multiplicação de microrganismos de degradação na rizosfera, utilizando os metabólitos exsudados pela planta como fonte de carbono e energia. (Meers e Tack, 2010).

As principais vantagens das técnicas de fitorremediação prendem-se com o facto de estas serem efectivas para uma variedade extensa de compostos químicos. Algumas plantas possuem a capacidade para reter metais nas suas raízes e como estas ficam saturadas com contaminantes metálicos podem ser colhidas. Plantas com características de hiperacumulação podem remover e reter grandes quantidades de contaminantes metálicos do solo (EPA, 1994).

2.4.1.2. Técnicas Físicas e Químicas

As técnicas físicas e químicas empregam as características físicas dos contaminantes ou do meio contaminado para realizar a conversão química, a separação ou a contenção da contaminação. Geralmente, essas técnicas são economicamente viáveis e podem ser concluídas em prazos mais curtos em comparação com as técnicas biológicas (FRTR, 2013).

As técnicas in-situ físicas e químicas compreendem a fractura, a extracção de vapores, a lavagem do solo, a separação electrocinética, a solidificação ou estabilização e os processos químicos de oxidação ou redução (FRTR, 2013).

As técnicas de fractura e extracção de vapores são utilizadas principalmente para compostos voláteis, não sendo eficaz na remoção de metais, dioxinas, óleos. A abordagem de extracção de vapores envolve a aplicação de vácuo por meio de poços de extracção, criando um gradiente de concentração e pressão que induz a remoção dos voláteis em fase gasosa do solo através desses poços (FRTR, 2013).

A técnica de lavagem do solo é especialmente útil na remoção de compostos inorgânicos, incluindo elementos radioactivos, pode ser aplicada na remediação de solos contaminados por metais pesados como o Cr e o Pb. Na lavagem do solo, emprega-se água ou uma solução aquosa injectada a partir da superfície para dissolver e transportar os contaminantes presentes na zona de infiltração para a zona saturada. As soluções resultantes são recuperadas bombeando a água subterrânea do aquífero por meio de bombas localizadas a jusante do local em reabilitação. Contudo, é uma técnica que

requer monitoramento constante, uma vez que pode alterar as propriedades físicas e químicas do solo (FRTR, 2013).

A técnica de separação electrocinética utiliza correntes eléctricas de baixa intensidade aplicadas entre eléctrodos inseridos no solo, movendo os contaminantes para uma forma iónica. Essa técnica tem como foco a descontaminação de solos contaminados por metais pesados, além de ser aplicada na remoção de compostos orgânicos. É particularmente eficaz em solos de baixa permeabilidade, uma vez que, dado que esses solos geralmente estão saturados, as partículas de argila e silte não são facilmente drenadas (FRTR, 2013).

Nas técnicas de solidificação ou estabilização, os contaminantes são incorporados fisicamente ou envolvidos em uma massa estabilizada (solidificação) ou são instigadas reacções químicas entre o agente estabilizador e os contaminantes para reduzir sua mobilidade (estabilização). A vitrificação, uma forma específica de solidificação ou estabilização, emprega uma corrente eléctrica para fundir o solo a temperaturas extremamente elevadas, imobilizando os contaminantes inorgânicos e degradando os contaminantes orgânicos por meio de pirólise. O resultado da vitrificação é um produto quimicamente estável, resistente à lixiviação e similar à rocha basáltica. Essa técnica não apenas elimina e retira os contaminantes orgânicos, mas também retém radionuclídeos e metais pesados no interior do solo fundido (FRTR, 2013).

A técnica de oxidação química envolve a transformação química de contaminantes perigosos em compostos não perigosos ou menos tóxicos, os quais geralmente são mais estáveis, menos móveis e muitas vezes inertes. Os agentes oxidantes frequentemente empregados incluem o ozônio, peróxido de hidrogénio, hipocloritos, cloro e dióxido de cloro. Por outro lado, na abordagem de redução química, o reagente mais comumente utilizado é o ferro nano-particulado (FRTR, 2013).

2.4.2. Principais tecnologias *Ex-situ*

A mesma classificação usada nas tecnologias *in-situ* portanto as tecnologias *ex-situ* utilizadas na reabilitação de solos contaminados podem ser divididas em biológicas, físico-químicas e térmicas (FRTR, 2013).

2.4.2.1. Técnicas biológicas

As técnicas biológicas *ex-situ* operam com base nos mesmos princípios e são influenciadas pelos mesmos factores que as técnicas biológicas *in-situ*. Uma distinção notável reside na facilidade de controle dos níveis de oxigénio nas técnicas biológicas *ex-situ*. Essas tecnologias são especialmente orientadas para a recuperação de solos contaminados por compostos orgânicos voláteis, óleos de combustível, pesticidas e bifenilos policlorados, devido às suas características específicas (FRTR, 2013).

2.4.2.2. Técnicas físico-químicas

As técnicas *ex-situ*, físico-químicas, seguem os mesmos princípios das técnicas correspondentes *in-situ*. No contexto das técnicas *ex-situ*, incluem-se a extracção química, a oxidação ou redução química, a separação (gravitacional, magnética e granulométrica), a lavagem do solo e a solidificação ou estabilização (FRTR, 2013).

A extracção química consiste no uso de produtos químicos, como ácido ou solvente, para remediar solos contaminados, ao contrário da lavagem do solo, que emprega água para essa finalidade. O solo contaminado e o produto químico são combinados em um extractor, resultando na dissolução dos contaminantes. A solução resultante é extraída e posteriormente sujeita a tratamento. A extracção química com ácido representa uma técnica apropriada para a recuperação de solos contaminados por metais pesados (FRTR, 2013).

Nas técnicas de oxidação ou redução química, os contaminantes passam por uma conversão para formar compostos menos perigosos, mais estáveis, menos móveis e/ou inertes (FRTR, 2013).

A separação gravitacional e a separação granulométrica são amplamente empregadas no tratamento de águas residuais. A técnica de separação magnética é especialmente aplicada na reabilitação de áreas contaminadas por metais pesados e substâncias radioactivas (FRTR, 2013).

A lavagem *ex-situ* do solo é uma técnica em que se utiliza a água com o propósito de retirar os contaminantes presentes no solo. Essa técnica pode ser realizada de duas

maneiras: pela dissolução ou suspensão da solução de lavagem, que pode ser mantida por ajuste químico do pH ao longo de um período ou por meio da separação das partículas do solo com base no tamanho. Essa técnica é empregada na reabilitação de solos contaminados por metais pesados, compostos orgânicos voláteis e combustíveis (FRTR, 2013).

2.4.2.3. Técnicas térmicas

As técnicas térmicas *ex-situ* fundamentam-se em procedimentos térmicos que empregam calor para separar, por meio de volatilização, queimar, decompor ou fundir os contaminantes presentes no solo. Diversas técnicas térmicas *ex-situ* estão acessíveis, abrangendo métodos como descontaminação por gás quente, incineração, pirólise e dessorção térmica (FRTR, 2013).

Entre as técnicas mencionadas anteriormente, a dessorção térmica e a incineração são as que podem ser empregadas na reabilitação de solos contaminados por metais pesados (FRTR, 2013).

A dessorção térmica constitui uma técnica de separação física na qual os resíduos são aquecidos para provocar a volatilização da água e dos contaminantes. Um gás transportador ou um sistema de vácuo é empregado para conduzir a água volatilizada e os contaminantes até um sistema de tratamento de gases. Os metais voláteis podem ser eliminados por meio de processos de dessorção térmica a temperaturas elevadas. No entanto, desvantagens associadas a esse método incluem a interferência da presença de compostos de cloro na volatilização de certos metais, como o chumbo (FRTR, 2013).

A incineração opera mediante a aplicação de temperaturas elevadas (870-1200°C) para promover a combustão, na presença de oxigênio, dos contaminantes presentes no solo. Essa técnica apresenta diversas desvantagens quando utilizada na reabilitação de solos contaminados por metais pesados, sendo algumas delas destacadas pelo FRTR (2013):

- Os metais pesados podem gerar cinzas que necessitam de estabilização;
- Os metais podem reagir com outros elementos, como cloro e enxofre, resultando na formação de produtos mais voláteis e mais tóxicos do que os compostos originais;

- Os metais pesados voláteis, como Pb, Cd, Hg e As, requerem captura durante o processo de combustão, exigindo a implementação de sistemas de purificação de gases.

Dessa forma, o Quadro 4 destaca as técnicas mais benéficas na reabilitação de solos contaminados por metais pesados.

Quadro 2: *Técnicas mais vantajosas na reabilitação de solos contaminados (Fonte: FRTR, 2013)*

| Tecnologia | Técnica | |
|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| <i>In-situ</i> | Biológicas | Fitorremediação |
| | Físico-químicas | Separação electrocinética |
| | | Lavagem do solo |
| | | Solidificação/estabilização |
| <i>Ex-situ</i> | Físico-químicas | Extracção química |
| | | Oxidação/redução química |
| | | Solidificação/estabilização |

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, descrevem-se os matérias e métodos utilizados para a realização do presente trabalho. Os procedimentos experimentais foram realizados no INAMI e na FacMed nos quais destacam-se as principais etapas:

- Preparação da amostra;
- Análise química por XRF;
- Determinação de Hg pelo analisador de Hg.

3.1. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo para o trabalho em causa trata-se do Distrito de Chifunde, localizado na Província de Tete. Um total de 26 amostras de sedimentos foram colectadas para o presente estudo, das quais 3 amostras tratam-se de sedimentos colectados em bacias na localidade de Luia, Distrito de Chifunde. As restantes amostras foram colectadas em outras regiões do Distrito de Chifunde, sendo estas 10 amostras de sedimentos de rio e 13 sedimentos de bacia.

3.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Quadro 3: Materiais e equipamentos usados durante os ensaios laboratoriais.

| Materiais | Equipamentos |
|-----------------------|---------------------------|
| Água destilada | Agitador de crivos |
| Álcool etílico | Analizador de Hg versátil |
| Cadinhos de porcelana | Aparelho de XRF |
| Carvão activado | Balança analítica |
| Crivos | Compressor de Ar |
| Cubetas | Estufa |
| Espátulas | Extractor |
| Papel caqui | Máquina de fusão |
| Quartzo | Pulverizador |
| Varetas | Vibrador automático |

3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.3.1. Determinação no aparelho de fluorescência de raios-x

- As amostras foram obtidas no INAMI. Realizou-se a remoção da matéria orgânica, argila e silte, pois as análises procedentes não seriam precisas devido a quantidades enormes da argila, silte e matéria orgânica presentes nas amostras.



Figura 4: Remoção de impurezas da amostra.

- Efectuou-se o esqueteamento que consiste na homogeneização e na retirada da parte representativa da amostra para subseqüentes análises. Retirou-se 100g para posterior análise.

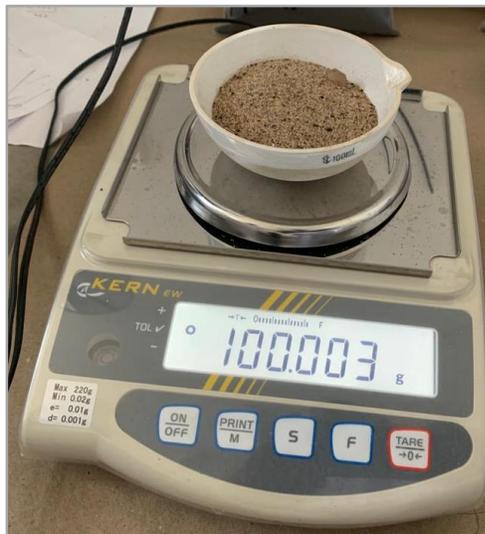


Figura 5: Pesagem da amostra.

- Pulverizou-se os 100g. Primeiramente efectuou-se a limpeza dos moldes do pulverizador, por pulverização do quartzo por 20 minutos. Terminado o processo

de limpeza, recolheu-se 100 g de amostra, introduziu-se num dos quatro moldes e realizou-se a pulverização por 20 minutos.



Figura 6: Pulverizador.

- Preparou-se as pastilhas fundidas para a realização da análise química, a fluorescência de raios-X. A preparação das pastilhas fundidas, foi realizada em duplicata, consistiu em:
 - a) Pesagem de 1g da amostra pulverizada;

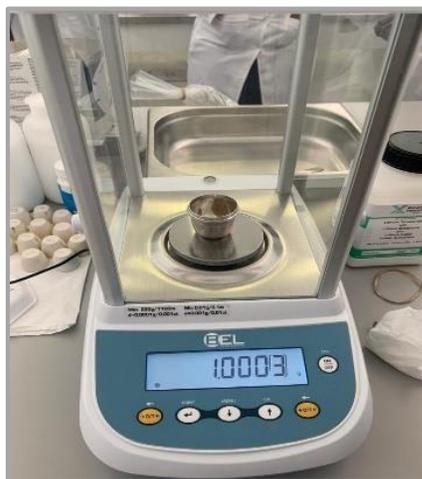


Figura 7: Pesagem da amostra para os discos fundidos.

- b) Pesagem de 10g do fundente (tetraborato de lítio)

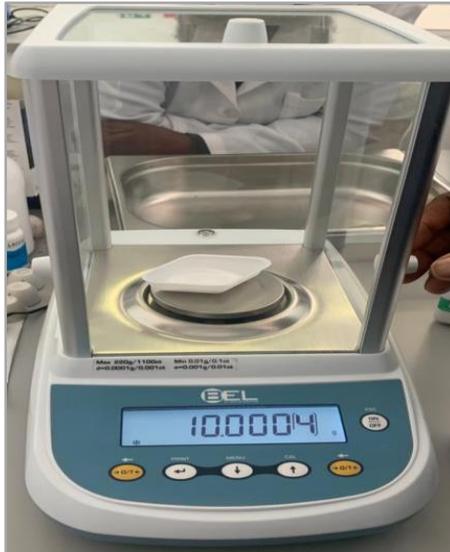


Figura 8: Pesagem do fundente.

- Misturou-se o fundente e a amostra, com o auxílio do vibrador automático:



Figura 9: Vibrador automático na mistura de amostra e fundente.

- Fundiu-se a mistura de 1g de amostra e de 10g do fundente na máquina de fusão a uma temperatura de 1075°C. Deste modo obtiveram-se os discos fundidos, aguardou-se por 25 minutos foram retirados e rotulados os discos fundidos em duplicatas.



Figura 10: Processo de formação dos discos fundidos na máquina de fusão.

- Após o preparo das pastilhas fundidas, levaram-se os discos fundidos para o aparelho de fluorescência de raios-X. Efectuou-se a introdução dos discos fundidos, com os respectivos rótulos.



Figura 11: Discos fundidos devidamente rotulados.

- Foram introduzidos os discos nos moldes do equipamento de Fluorescência de Raios-X, aguardou-se por 1 h e 40 min enquanto efectuava-se a análise.



Figura 12: Aparelho de fluorescência de raios-X.

- Terminada a análise foram obtidos os resultados que serão apresentados posteriormente.
- A calibração do aparelho e validação do método foi efectuada com recurso ao material certificado SARM46.

| Amostra | Al ₂ O ₃ (%) | SiO ₂ (%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO (%) | TiO ₂ (%) | Cr (ppm) | MnO (%) | Zn (%) | Cu (ppm) |
|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|------------|-------------------------|-------------|------------|--------|-------------|
| SARM46 (catálogo) | 6.710 | 35.900 | 0.110 | 1.320 | 0.600 | 559.00 | 1.140 | 0.590 | 566.00 |
| SARM46 (laboratorial) | 6.572 | 35.514 | 0.104 | 1.239 | 0.579 | 441.31 | 1.183 | 0.661 | 710.00 |
| Erro relativo (%) | 2.06 | 1.08 | 5.45 | 6.14 | 3.50 | 21.05 | 0.04 | 12.03 | 25.44 |

- Não possível verificar a validade do método usando os elementos em estudo devido a falta de amostras de referência. Verificou-se um erro relativo elevado na determinação das concentrações de Cr, Zn e Cu, o que questiona a qualidade do método, podendo levantar-se a hipótese da perda de

propriedades da amostra de referência, visto que o aparelho é calibrado com frequência e mostrou resultados aceitáveis noutras determinações.

3.3.2. Determinação no aparelho de medição de mercúrio

- A determinação do mercúrio foi feita no espectrofotómetro de absorção atómica versátil com pirolisador;
- Primeiro, efectuou-se a calibração do aparelho de medição e validação do método com recurso ao carvão activado como material de referência que continha uma concentração do mercúrio inferior a 2ppb.



Figura 13: Carvão activado.

- Em seguida, efectuou-se a pesagem da amostra a analisar, colocou-se na cubeta e levou-se a cubeta juntamente com a amostra ao aparelho. Depois de alguns instantes, efectuou-se a leitura dos resultados no computador acoplado ao aparelho.



Figura 14: Analisador de mercúrio versátil com pirolisador.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Arsénio

O gráfico 1 apresenta as concentrações de Arsénio nas amostras de sedimentos de rio (SR) e de bacia (SB) retiradas na Província de Tete, distrito de Chifunde, no ano de 2022 (TCF22) e na localidade de Luia no ano de 2022 (TCL22).

Foram analisadas primeiramente as amostras de sedimentos de bacia. Não foi detectada a presença de As em duas amostras retiradas da Localidade de Luia. As restantes apresentaram concentrações de As, que variam de 106,03 à 942,93 mg/Kg. Todas as amostras apresentaram concentrações acima de 3,5 mg/Kg de As, valor de referência estabelecido pela Agência de Protecção Ambiental Portuguesa, desta forma as restantes amostras demonstraram presença de teores elevados, verificando-se contaminação extrema. De acordo com APA, concentrações acima de 3,5 mg/Kg revelam a existência duma fonte externa de contaminação, que a para o caso em estudo trata-se de actividade mineira realizadas nas proximidades. A toxicidade das suas formas inorgânicas é a que tem maior impacto no corpo humano e a longo prazo pode ser cancerígeno.

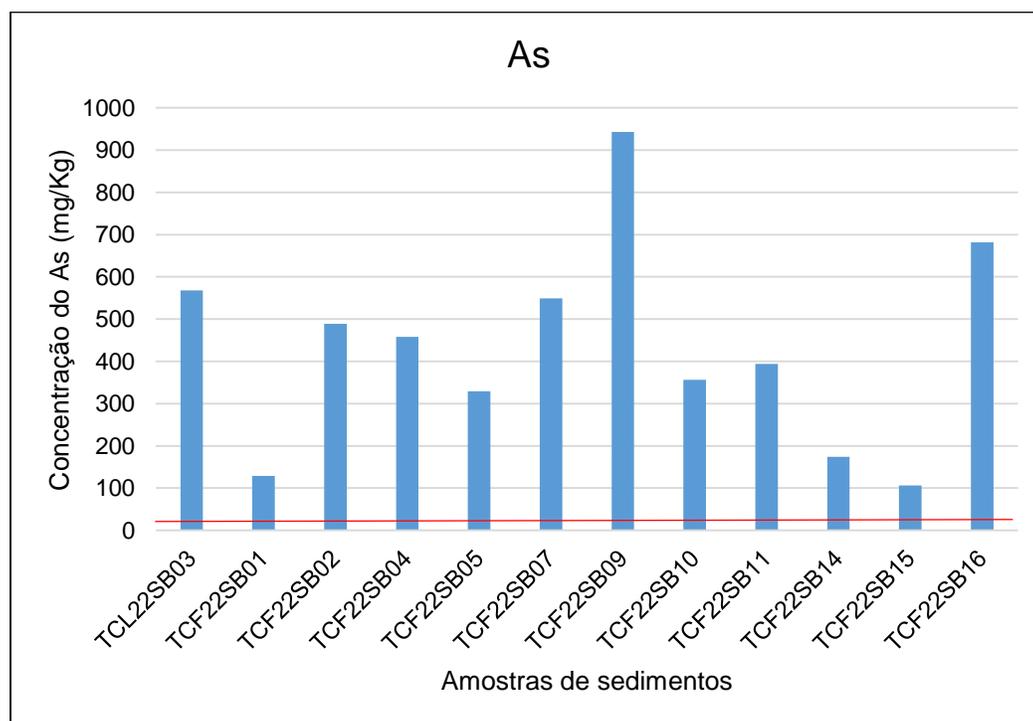


Gráfico 1: Concentração do As nas amostras de sedimentos de bacia.

O gráfico 2 apresenta as concentrações de Arsénio nas amostras de sedimentos de rio (SR) retiradas na Província de Tete, distrito de Chifunde, no ano de 2022 (TCF22).

Em duas amostras de sedimentos de corrente (rio), não foi detectada a presença de As. As restantes apresentaram concentrações de As, que variam de 124,97 à 492,30 mg/Kg. Todas as amostras apresentaram concentrações acima de 3,5 mg/Kg de As que é o valor de referência estabelecido pela Agência de Protecção Ambiental Portuguesa facto este que comprova existência de contaminação por As na região.

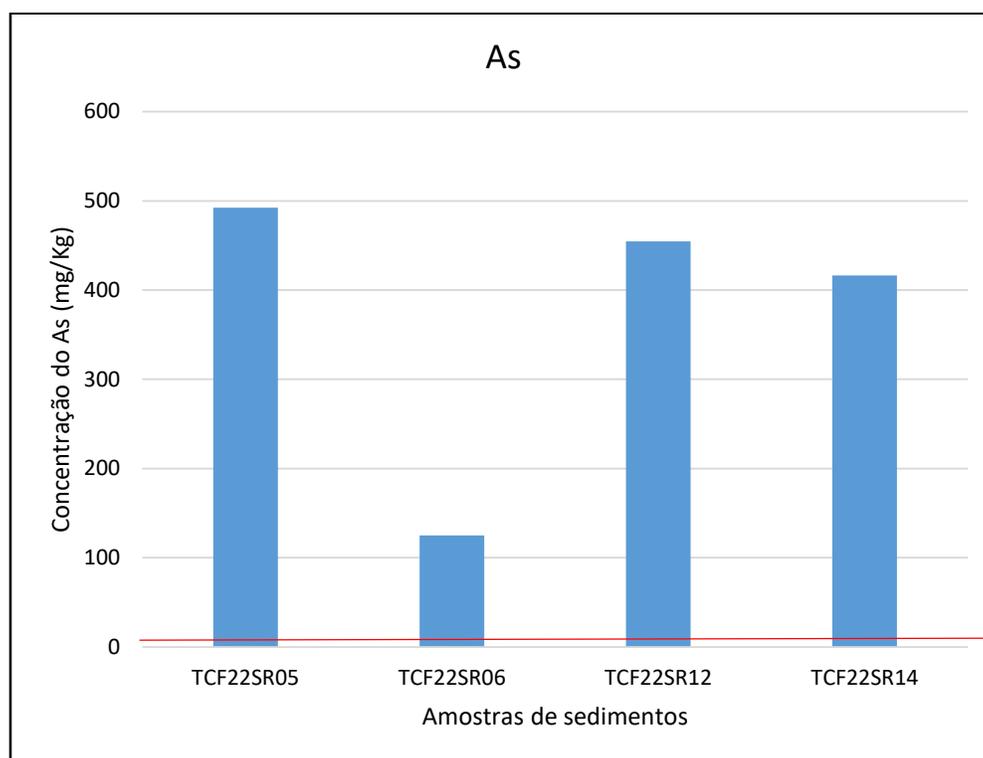


Gráfico 2: Concentração do As nas amostras de sedimentos de corrente (rio).

4.2. Crómio

O gráfico 3 apresenta as concentrações de Crómio nas amostras de sedimentos de bacia (SB) retiradas na Província de Tete, distrito de Chifunde, no ano de 2022 (TCF22) e na localidade de Luia no ano de 2022 (TCL22).

Foram analisadas primeiramente as amostras de sedimentos de bacia, da Localidade de Luia. Apresentaram concentrações de Cr, que variam de 92,37 à 198,42 mg/Kg, acima de 75 mg/Kg, valor de referência estabelecido pela Agência de Protecção Ambiental dos

Estados Unidos, desta forma verificou-se contaminação por Cr visto que foi detectada nas amostras presença de teores elevados. Ainda de acordo com a Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América, concentrações acima de 75 mg/Kg revelam a existência duma fonte externa de contaminação, para o caso em estudo pode se incluir a realização de actividades mineiras na região.

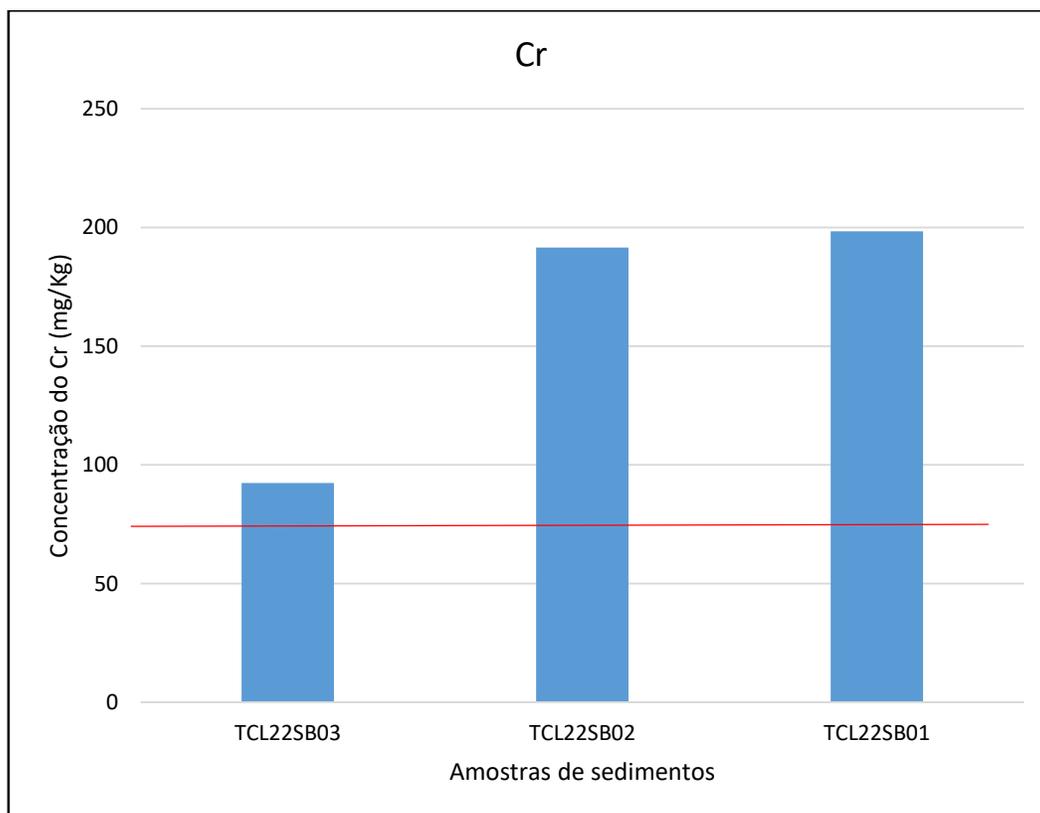


Gráfico 3: Concentração do Cr nas amostras de sedimentos de bacia da Localidade de Luia.

No gráfico 4 apresentam-se as concentrações de Cr nas restantes amostras de sedimentos de bacia, que variam de 106,05 à 208,68 mg/Kg, acima de 75 mg/Kg, valor de referência do US-EPA, revelando-se contaminação extrema por Cr na região de acordo com US-EPA.

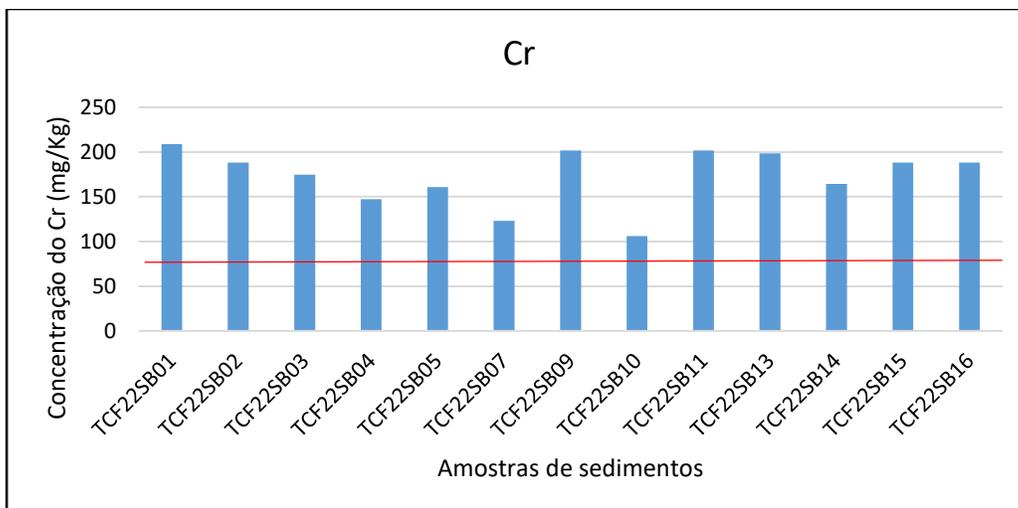


Gráfico 4: Concentração do Cr nas amostras de sedimentos de bacia.

No gráfico 5 apresentam-se as concentrações de Cr nas amostras de sedimentos de rio. Não foi detectada a presença de Cr em apenas uma amostra. As restantes apresentaram concentrações de Cr, que variam de 130,00 à 249,75 mg/Kg, acima de 75 mg/Kg.

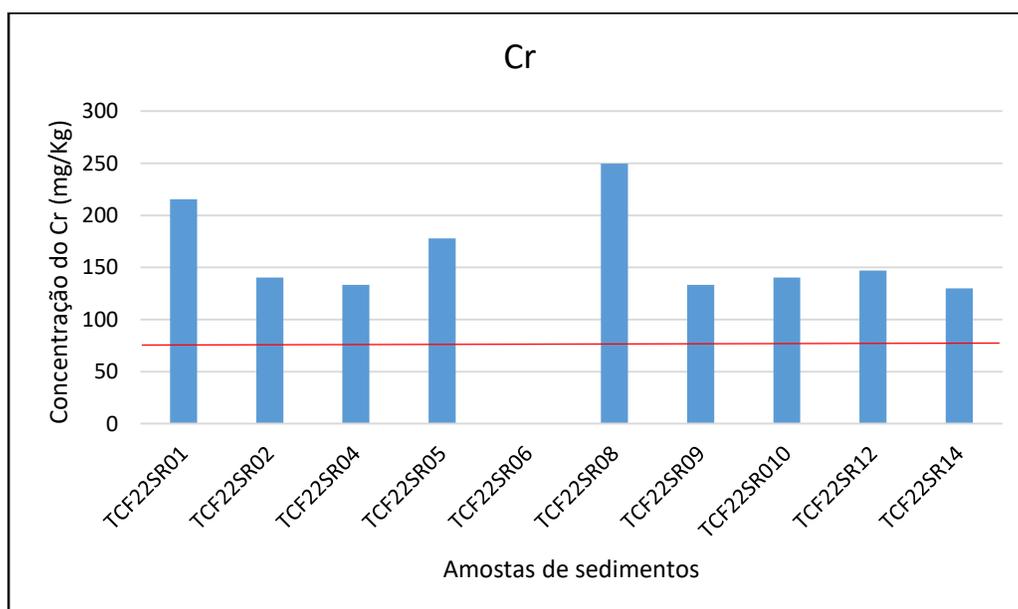


Gráfico 5: Concentração do Cr nas amostras de sedimentos de rio.

4.3. Chumbo

No gráfico 6 apresentam-se as concentrações de Pb nas amostras de sedimentos de rio (SR) e de bacia (SB) retiradas na Província de Tete, distrito de Chifunde, no ano de 2022 (TCF22) e na localidade de Luia no ano de 2022 (TCL22). Foi detectada a presença de Pb em apenas onze amostras, a concentração de Pb varia de 102,16 a 232,08 mg/Kg. acima de 60 mg/Kg, valor de referência estabelecido pela Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos, desta forma verificou-se contaminação por Pb visto que foi detectada nas amostras presença de teores elevados. De acordo com a Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América, concentrações acima de 60 mg/Kg revelam a existência duma fonte externa de contaminação, pode se incluir a realização de actividades mineiras na região para o caso em estudo.

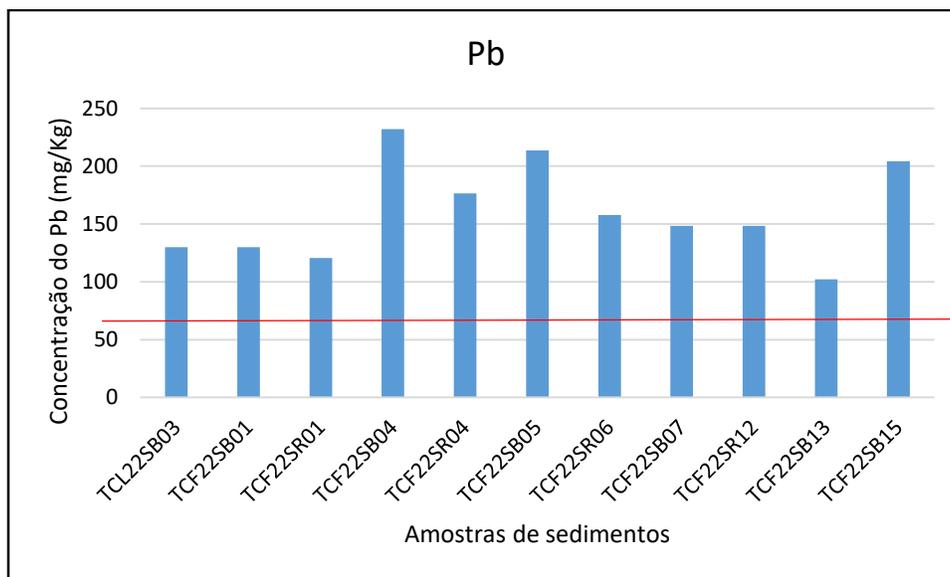


Gráfico 6: Concentração de Pb em sedimentos de bacia.

4.4. Cobre

No gráfico 7 apresentam-se as concentrações de Cu nas amostras de sedimentos de bacia (SB) retiradas na Província de Tete na localidade de Luia no ano de 2022 (TCL22). Foram analisadas primeiramente as amostras de sedimentos de bacia, da Localidade de Luia. Apresentaram concentrações de Cu, que variam de 175,75 à 3802,61 mg/Kg, acima de 60 mg/Kg, valor de referência estabelecido pela Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos, desta forma verificou-se contaminação por Cu visto que foi detectada

nas amostras presença de teores elevados. De acordo com US-EPA, concentrações acima de 60 mg/Kg revelam a existência duma fonte externa de contaminação, pode se incluir a realização de actividades mineiras na região para o caso em estudo.

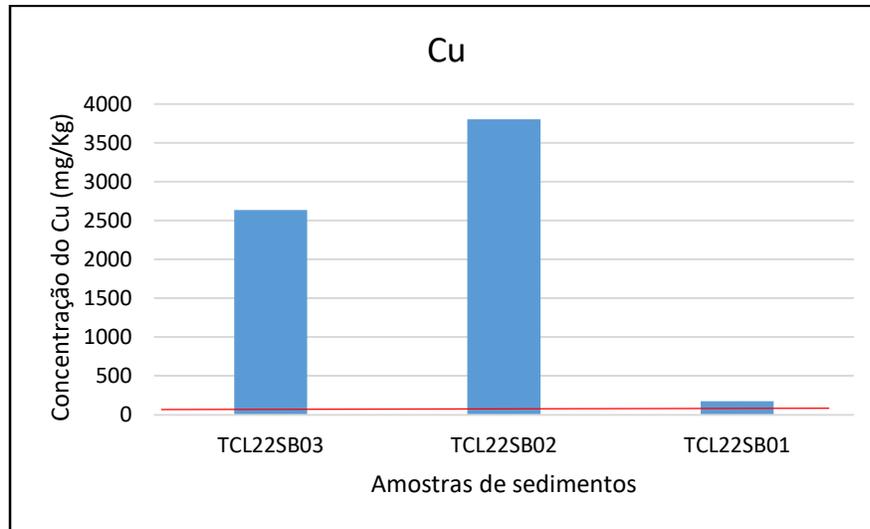


Gráfico 7: Concentração de Cu em sedimentos da localidade de Luia.

No gráfico 8 apresentam-se as concentrações de Cu nas restantes amostras de sedimentos de bacia, apresentaram concentrações de Cu, que variam de 95,86 à 271,62 mg/Kg, acima de 60 mg/Kg.

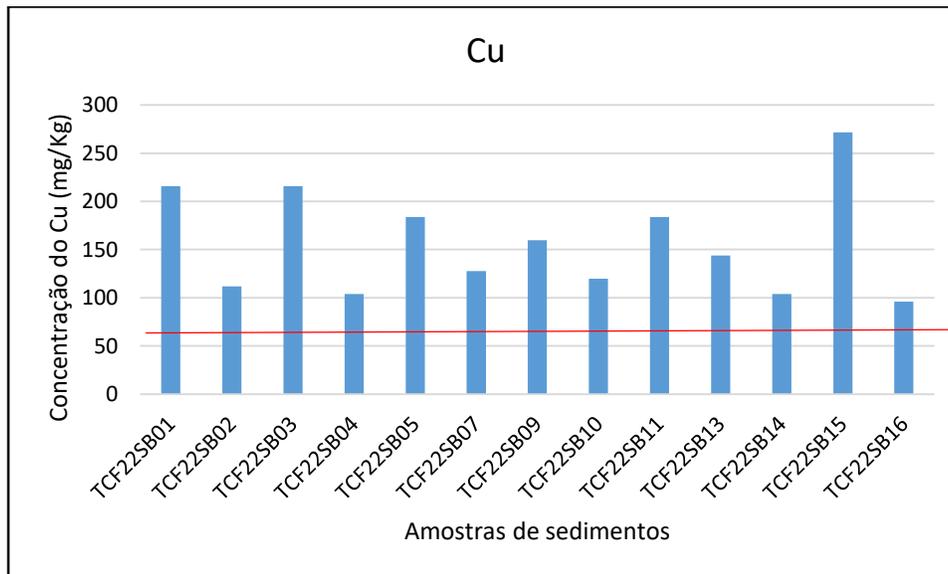


Gráfico 8: Concentração de Cu nos sedimentos de bacia.

No gráfico 9 apresentam-se as concentrações de Cu nas amostras de sedimentos de rio. Não foi detectada a presença de Cu em apenas uma amostra. As restantes apresentaram concentrações de Cu, que variam de 87,88 à 263,63 mg/Kg, acima de 60 mg/Kg.

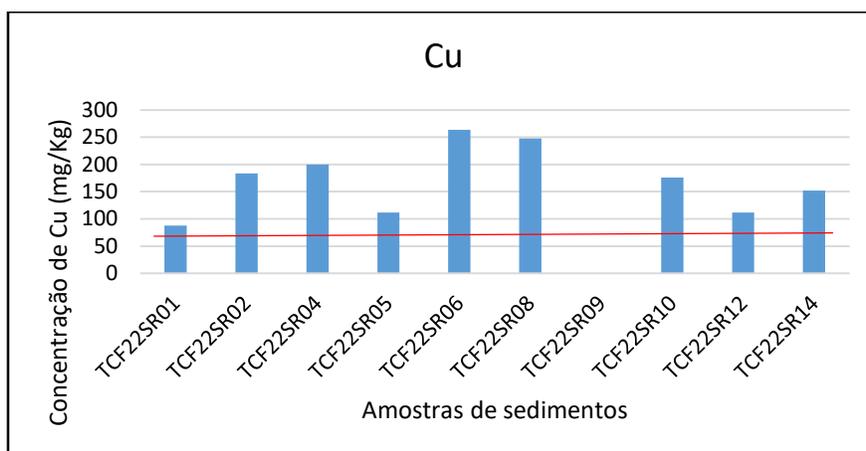


Gráfico 9: Concentração de Cu em sedimentos de rio.

4.5. Níquel

No gráfico 10 apresentam-se as concentrações de Ni nas amostras de sedimentos de bacia (SB) retiradas na Província de Tete, distrito de Chifunde, no ano de 2022 (TCF22) e na localidade de Luia no ano de 2022 (TCL22). Nas amostras de sedimentos de bacia, foi detectada a presença de Ni em onze pontos de amostragem, apresentaram concentrações de Ni, que variam de 110,01 à 235,74 mg/Kg, acima de 50 mg/Kg, valor de referência estabelecido pela Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos, desta forma verificou-se contaminação por Ni visto que foi detectada nas amostras presença de teores elevados. De acordo com US-EPA, concentrações acima de 50 mg/Kg revelam a existência duma fonte externa de contaminação, pode se incluir a realização de actividades mineiras na região para o caso em estudo.

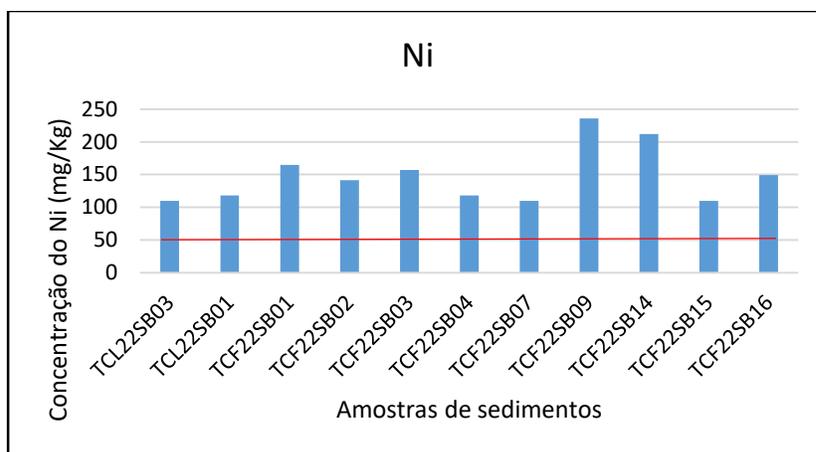


Gráfico 10: Concentração de Ni em sedimentos de bacia.

Nas amostras de sedimentos de rio, foi detectada a presença de Ni em cinco pontos de amostragem, apresentaram concentrações de Ni, que variam de 102,15 à 149,30 mg/Kg, acima de 50 mg/Kg.

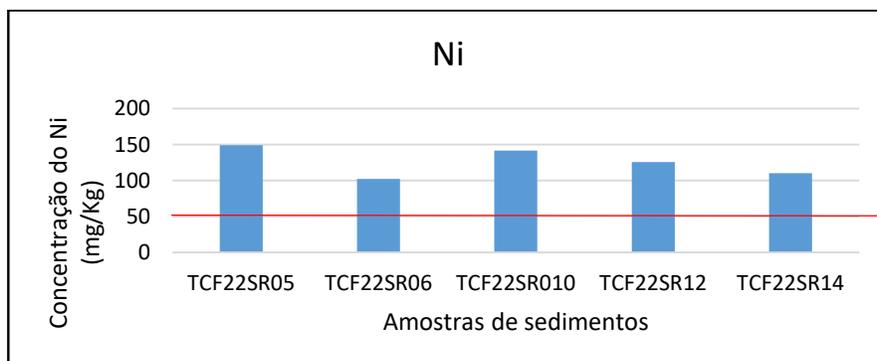


Gráfico 11: Concentração de Ni em sedimentos de Rio.

4.6. Zinco

No gráfico 12 apresentam-se as concentrações de Zn nas amostras de sedimentos de bacia (SB) retiradas na Província de Tete, distrito de Chifunde, no ano de 2022 (TCF22) e na localidade de Luia no ano de 2022 (TCL22). As amostras de sedimentos de bacia apresentaram concentrações de Zn, que variam de 56,24 à 120,51 mg/Kg, abaixo de 200 mg/Kg, valor de referência estabelecido pela Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos, desta forma verificou-se não haver contaminação por Zn visto que foi detectada nas amostras presença de teores aceitáveis.

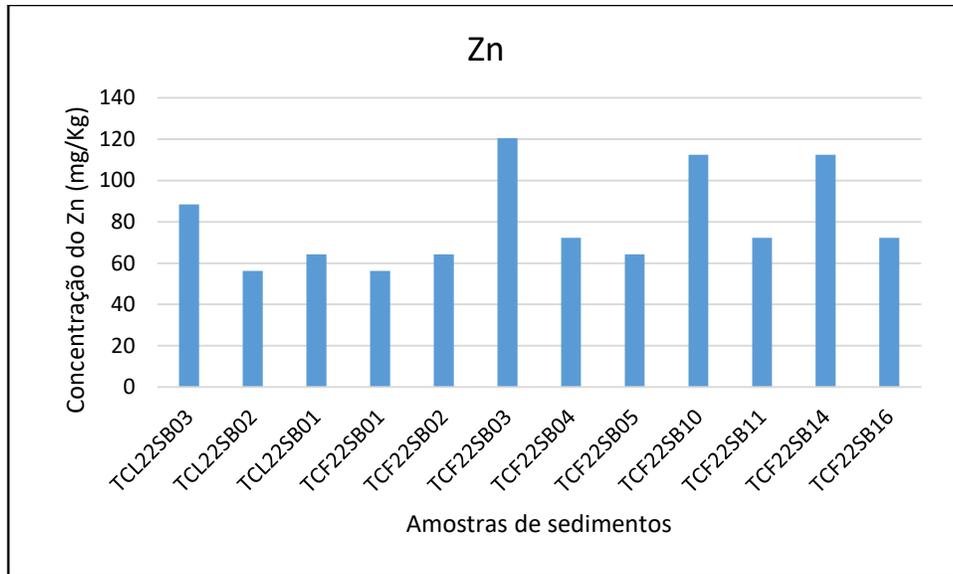


Gráfico 12: Concentração de Zn em sedimentos de bacia

Nas amostras de sedimentos de rio, foi detectada a presença de Zn em seis pontos de amostragem, apresentaram concentrações de Zn, que variam de 42,20 à 88,74 mg/Kg, abaixo de 200 mg/Kg.

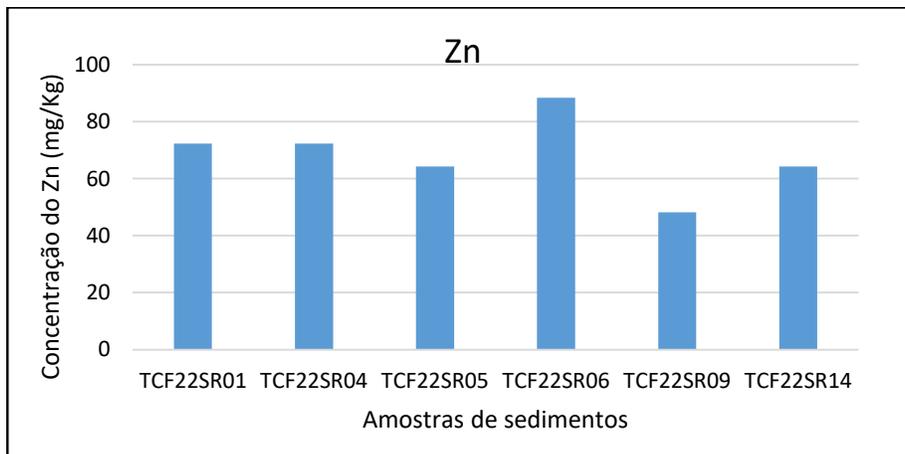


Gráfico 13: Concentração de Zn em sedimentos de corrente (rio).

4.7. Cádmi

Não foi detectada a presença de Cd nas amostras em estudo, a ausência de cádmio nas amostras de sedimentos em estudo é um aspecto positivo, pois o cádmio é um metal pesado que pode ser tóxico para os seres humanos e o meio ambiente, como já mencionado.

4.8. Mercúrio

No gráfico 14 apresentam-se as concentrações de Hg nas amostras de sedimentos de bacia (SB) retiradas na Província de Tete, localidade de Luia no ano de 2022 (TCL22). Foram analisadas primeiramente as amostras de sedimentos de bacia, da Localidade de Luia. Apresentaram concentrações de Hg, que variam de 0,51 a 4,07 mg/Kg, acima de 0,2 mg/Kg que é o limite estabelecido pela US-EPA. De acordo com US-EPA, concentrações acima de 0,2 mg/Kg revelam a existência dum agente externo de contaminação, pode se incluir a realização de actividades mineiras na região para o caso em estudo. O consumo excessivo de Hg ao longo de semanas ou meses pode resultar em danos ao sistema nervoso, afectando áreas sensoriais e de coordenação, manifestando-se por formigamento nas extremidades e ao redor da boca, falta de coordenação e redução do campo visual. Salientar que os riscos associados ao consumo de peixes e frutos do mar dependem da quantidade ingerida e dos níveis de mercúrio presentes nos organismos.

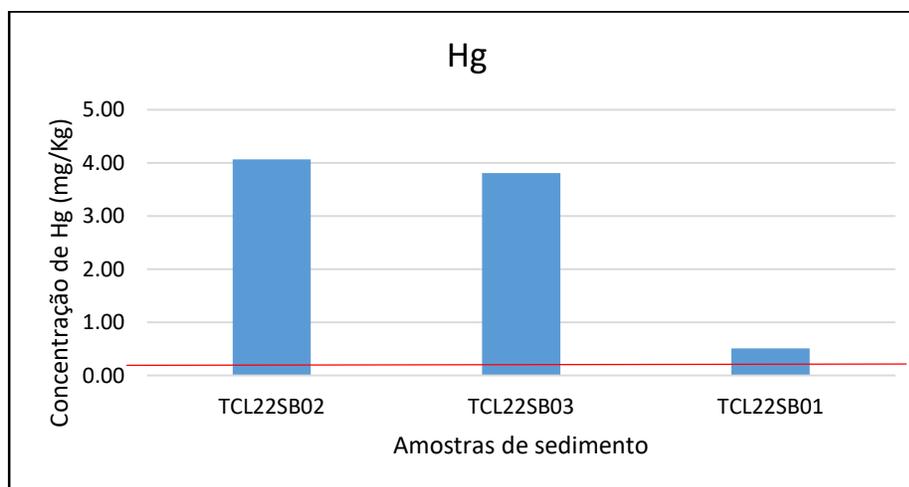


Gráfico 14: Concentração de Hg em amostras retiradas da localidade de Luia.

No gráfico 15 apresentam-se as concentrações de Hg nas amostras de sedimentos de bacia (SB) retiradas na Província de Tete, no distrito de Chifunde no ano de 2022 (TCF22). As restantes amostras de sedimentos de bacia, apresentaram concentrações de Hg, que variam de 0,30 a 4,33 mg/Kg, acima de 0,2 mg/Kg que é o limite estabelecido pela US-EPA.

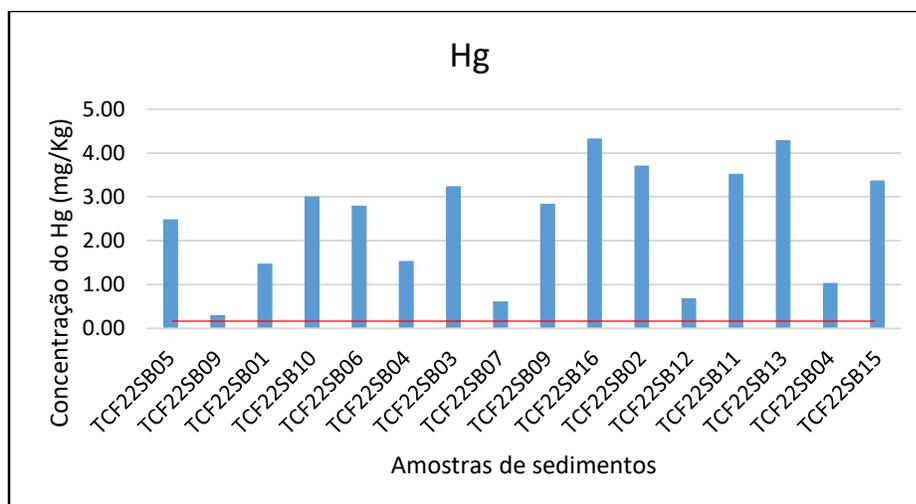


Gráfico 15: Concentração de Hg em sedimentos de bacia.

No gráfico 16 apresentam-se as concentrações de Hg nas amostras de sedimentos de rio (SR) retiradas na Província de Tete, no distrito de Chifunde no ano de 2022 (TCF22). As amostras de sedimentos de rio apresentaram concentrações de Hg, que variam de 0,07 a 3,66 mg/Kg. Em três pontos de amostragem a concentração de Hg foi inferior ao limite estabelecido pela US-EPA, nos demais pontos observou-se uma contaminação extrema, visto que apresentaram concentrações superiores ao limite estabelecido pelo US-EPA.

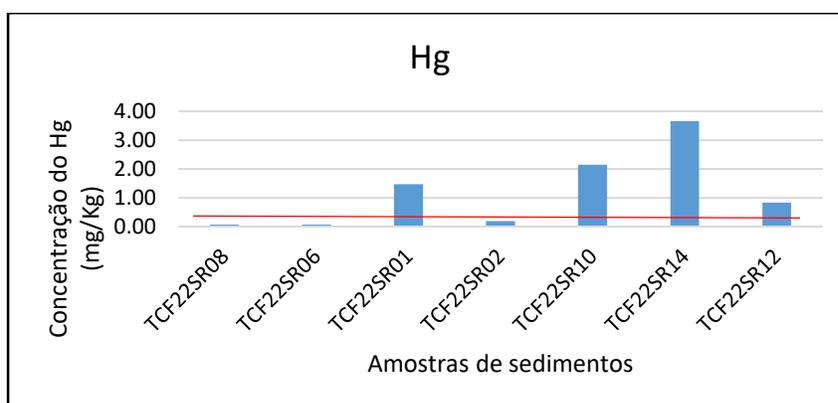


Gráfico 16: Concentração de Hg em sedimentos de rio.

5. MEDIDAS DE REMEDIAÇÃO

Com base nos resultados que indicam concentrações elevadas dos metais estudados, algumas sugestões para a remediação dos solos são apresentadas:

- **Lavagem do solo:** especialmente útil na remoção de compostos inorgânicos, revelou resultados satisfatórios quando utilizada na remediação de solos contaminados por metais pesados como o Cr e o Pb. Na lavagem do solo, emprega-se água ou uma solução aquosa injectada a partir da superfície para dissolver e transportar os contaminantes presentes na zona de infiltração para a zona saturada. As soluções resultantes são recuperadas bombeando a água subterrânea do aquífero por meio de bombas localizadas a jusante do local em reabilitação. Contudo, é uma técnica que requer monitoramento constante, uma vez que pode alterar as propriedades físicas e químicas do solo (Barbosa *et al*, 2007).
- **Fitorremediação:** é aplicável a metais como Cd, Ni, Cu, Zn, Pb e Hg, baseia-se na utilização de plantas para extrair, transferir, estabilizar e decompor contaminantes presentes no solo e em sedimentos. As plantas desempenham um papel crucial na remoção de metais, pesticidas e até mesmo óleos do ambiente ou de áreas degradadas. Ao retirar esses contaminantes do ambiente, as plantas contribuem para evitar a dispersão pelo vento e chuva, impedindo que os poluentes se espalhem para outras regiões, é uma técnica que requer monitoramento constante, visto que as plantas apresentam uma capacidade máxima de absorção de metais. É necessário a utilização de plantas que possuam determinadas características como uma boa capacidade de absorção, sistema radicular profundo, acelerada taxa de crescimento, fácil colheita e que apresentem uma grande resistência ao referido poluente. (Coutinho e Barbosa, 2007)

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1. Conclusões

Em Moçambique, têm sido observadas situações alarmantes de degradação e poluição do solo resultantes de actividades extractivas, industriais ou urbanas anteriores. Essas ocorrências representam um passivo ambiental significativo que exige uma resolução imediata, considerando que podem gerar potenciais ameaças à saúde pública e aos ecossistemas. Portanto, é crucial uma intervenção por parte das autoridades competentes e responsáveis na área de protecção do solo.

Avaliou-se a contaminação por metais pesados e o potencial risco à saúde das comunidades do Distrito de Chifunde, na Província de Tete em Moçambique, através da determinação da concentração dos metais em sedimentos.

- Na análise química pela técnica de XRF, foram identificados 31 elementos nos sedimentos. A quantidade dos diferentes metais presentes nesta permite-nos concluir que a poluição não só advém das fontes naturais, mas também de actividade antropogénicas realizadas ao longo da Região ou nos rios. As prática da mineração artesanal destaca-se como a principais fonte de poluição, a que mais impacta negativamente a qualidade do ambiente estudado e consequentemente à saúde dos residentes nesta Região.
- Dos elementos identificados, o As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn são elementos de interesse para o estudo em causa. A concentração de As esteve entre 106,03 a 942,93 mg/Kg, foi observada contaminação extrema em 11 pontos amostrais. Para as análises de Hg as amostras de sedimentos apresentaram concentrações compreendidas entre 0,07 a 4,33 mg/Kg, sendo admissíveis em 13 pontos amostrais. Não foi detectada a presença de Cd nas amostras em estudo. Não foi verificada a contaminação em Zn, visto que todas as amostras apresentam concentrações abaixo de 200 mg/Kg. Nas determinações de Ni, Cu, Cr foram determinadas concentrações acima dos limites admissíveis, constituindo deste modo um risco para os ecossistemas assim como para a saúde do Homem.

6.2. Recomendações

Com base nos resultados obtidos neste estudo e diante da actual situação marcada pelo aumento significativo da população que reside no Distrito de Chifunde e nas proximidades, envolvendo-se em práticas como pesca, agricultura, são sugeridas algumas orientações para potenciais pesquisas futuras relacionadas e para a preservação e protecção ambiental:

- Emprego de técnicas de reabilitação para remediação dos sedimentos e estudo de técnicas mais eficazes conforme os resultados obtidos;
- Monitoramento com o propósito de avaliar a evolução da contaminação por mercúrio e outros metais pesados;
- Realização dum estudo de avaliação da contaminação por metais pesados com o uso de peixes como bioindicadores.

7. BIBLIOGRAFIA

7.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (2011). *Priority List of Hazardous Substance*. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/SPL>>. Acesso em Novembro de 2023.

Arsenic cleanup criteria for the soils in the US and abroad. Disponível em: <ag.umass.edu/sites>. Acesso em Novembro de 2023.

Baker, A. J. M., McGrath, S. P., Sidoli, C. M. D., Reeves, R. D., & Smith, J. A. C. (2000). Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*, 85-107.

Breuil, M. (2001) - Dicionário das Ciências da Terra e da Vida, 1ª ed, Climepsi, Ed., Lisboa.

Castelo, G. T.; Augusto, P. A. & Barbosa, D. Técnicas de Descontaminação de Solos: uma revisão. *Ingenium*, série II, nº 98, março/abril 2007, p.126-131.

Clarkson, T. W., Magos, L., & Myers, G. J. (2003). The toxicology of mercury—current exposures and clinical manifestations. *New England Journal of Medicine*, n. 349(18), p. 1731-1737.

De La Guardia, M., & Armenta, S. (2011). Spectrochemical Analysis Using Infrared Multichannel Detectors.

EPA. (1996). Soil Screening Guidance: User's Guide. Office of Emergency and Remedial response – U.S. Environmental Protection Agency, Washington. 39p.

Ewing, G. (1985) - Instrumental Methods of Chemical analysis, 5th ed, McGraw-Hill, Ed.; Singapore.

Federal Remediation Technologies Roundtable [FRTR]. (2013). Disponível em:<http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html>. Acesso em Novembro de 2023.

Food and Agriculture Organization [FAO]. (2006). *Guidelines for Soil Description*. Food and Agriculture 1362. Organization of the United Nations. Rome, 109p.

Gontijo, Marcos Delgado (2021). *Introdução á mineração*. 1ª ed, Schoba, Ed.

Grandjean, P., & Landrigan, P. J. (2006). Developmental neurotoxicity of industrial chemicals. *The Lancet*, n. 368(9553), p. 2167-2178.

Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. B. (2007). *Trace elements from soil to human*. Springer.

Li, S., Li, Y., & Zhao, X. (2019). Heavy metal pollution in atmospheric particulate matter in southeastern Chinese cities: Spatial distribution and source apportionment. *Science of the Total Environment*, n. 652, p.1035-1044.

Meers, E. & Tack, F. (2010). Assisted Phytoextraction: Helping Plants to Help Us. Elements – An Internacional Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: *Sustainable Soil Remediation*, Volume 6, n. 6, p. 383-388.

Megharaj, M., Ramakrishnan, B., Venkateswarlu, K., Sethunathan, N., & Naidu, R. (2011). Bioremediation approaches for organic pollutants: a critical perspective. *Environment International*, 37(8), 1362-1375.

Mench, M., Schwitzguébel, J. P., Schroeder, P., Bert, V., & Gawronski, S. W. (2009). Assessment of successful experiments and limitations of phytotechnologies: contaminant uptake, detoxification and sequestration, and consequences for food safety. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(7), 876-900.

National Institute of Standards and Technology [NIST]. Disponível em: <https://www.nist.gov/glossary-term/30626> . Acesso em Dezembro de 2023

Ndung'u, K., Daso, A. P., & Fatoki, O. S. (2020). Mercury contamination in Africa: A review of environmental and human exposure studies. *Environmental Science and Pollution Research*, n. 27(19), p. 23903-23917.

Potts, P. J., & Webb, P. C. (1992). X-ray fluorescence spectrometry. In *Journal of Geochemical Exploration*, n. 44, p. 251-296.

Ribeiro, M. A. C. (2013) – Contaminação do solos por metais pesados Tese de Mestrado, Engenharia do Ambiente, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Lisboa.

Routhier, P. (2000). Voyage au monde du metal, eds. Berlin, Paris.

Silva, E. M., Lima, M. G., & Sarkis, J. E. (2019). Mercury and other heavy metals in the soil and water of an artisanal gold mining area: An integrative approach to assess human exposure. *Science of the Total Environment*, n. 655,p. 832-841.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning.

Smith, J., Brown, A., & Jones, C. (2018). Mercury contamination from artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: The world's highest per capita mercury pollution. *Science of the Total Environment*, 610-611, 530-538.

Welz, B., & Sperling, M. (2005). Atomic Absorption Spectrometry.

Zhang, W., Huang, Y., Yang, J., & Liu, Y. (2014). Study of the mechanisms of nanoscale zero-valent iron in the remediation of polluted soils. *Environmental Pollution*, 185, 90-97.

Zhang, Y., Wu, B., & Zhang, H. (2021). Remediation technologies for heavy metal-contaminated farmland soil: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, n. 779, 146470.

7.2. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Baker, A. J., McGrath, S. P., Reeves, R. D., Smith, J. A. C. +(2000). Metal Hyperaccumulator Plants: A Review of the Ecology and Physiology of a Biological Resource for Phytoremediation of Metal-Polluted Soils. *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*, 85–107.

Chaney, R. L., Angle, J. S., McIntosh, M., Reeves, R. D. (2007). Using Hyperaccumulator Plants to Phytoextract Soil Ni and Cd. *Z. Naturforsch*, 62c, 103–112.

De La Guardia, M., & Armenta, S. (2011). Spectrochemical Analysis Using Infrared Multichannel Detectors.

Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press.

Mench, M., Lepp, N., Bert, V., Schwitzguébel, J. P. (2009). Successes and Limitations of Phytotechnologies at Field Scale: Outcomes, Assessment and Outlook from COST Action 859. *Journal of Soils and Sediments*, 9(4), 325– 335.

Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N., Dushenkov, V., Enseley, B. D., Chet, I., Raskin, I. (1995). Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants. *Nature Biotechnology*, 13(5), 468–474.

ANEXOS

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1 - Concentração de arsénio nas amostras de sedimentos

Anexo 2 - Concentração de crómio nas amostras de sedimentos

Anexo 3 - Concentração de cobre nas amostras de sedimentos

Anexo 4 - Concentração de níquel nas amostras de sedimentos

Anexo 5 - Concentração de chumbo nas amostras de sedimentos

Anexo 6 - Concentração de zinco nas amostras de sedimentos

Anexo 7 - Concentração de mercúrio nas amostras de sedimentos

Anexo 8 - Concentração de mercúrio nas amostras de sedimentos considerando o intervalo de confiança.

Anexo 1 - Concentração de arsênio nas amostras de sedimentos.

| Sequência | Nome da amostra | As₂O₃ (%) | As (%) | As (mg/Kg) |
|------------------|------------------------|--|---------------|-------------------|
| 1 | SARM46 | 0.128 | 0.0485 | 484.72 |
| 3 | TCL22SB03 | 0.150 | 0.0568 | 568.03 |
| 4 | TCL22SB02 | 0.000 | 0.0000 | 0.00 |
| 5 | TCL22SB01 | 0.000 | 0.0000 | 0.00 |
| 6 | TCF22SB01 | 0.034 | 0.0129 | 128.75 |
| 7 | TCF22SR01 | 0.051 | 0.0193 | 193.13 |
| 8 | TCF22SR02 | 0.000 | 0.0000 | 0.00 |
| 9 | TCF22SB02 | 0.129 | 0.0489 | 488.51 |
| 10 | TCF22SB03 | 0.000 | 0.0000 | 0.00 |
| 11 | TCF22SB04 | 0.121 | 0.0458 | 458.21 |
| 12 | TCF22SR04 | 0.000 | 0.0000 | 0.00 |
| 13 | TCF22SB05 | 0.087 | 0.0329 | 329.46 |
| 14 | TCF22SR05 | 0.130 | 0.0492 | 492.30 |
| 15 | TCF22SR06 | 0.033 | 0.0125 | 124.97 |
| 16 | TCF22SB07 | 0.145 | 0.0549 | 549.10 |
| 17 | TCF22SR08 | 0.000 | 0.0000 | 0.00 |
| 18 | TCF22SB09 | 0.249 | 0.0943 | 942.94 |
| 19 | TCF22SR09 | 0.000 | 0.0000 | 0.00 |
| 20 | TCF22SR10 | 0.000 | 0.0000 | 0.00 |
| 21 | TCF22SB10 | 0.094 | 0.0356 | 355.97 |
| 22 | TCF22SB11 | 0.104 | 0.0394 | 393.84 |
| 23 | TCF22SR12 | 0.120 | 0.0454 | 454.43 |
| 24 | TCF22SB13 | 0.000 | 0.0000 | 0.00 |
| 25 | TCF22SB14 | 0.046 | 0.0174 | 174.20 |
| 26 | TCF22SR14 | 0.110 | 0.0417 | 416.56 |
| 27 | TCF22SB15 | 0.028 | 0.0106 | 106.03 |
| 28 | TCF22SB16 | 0.180 | 0.0682 | 681.64 |

Anexo 2 - Concentração de crómio nas amostras de sedimentos.

| Sequência | Nome da amostra | Cr2O3 (%) | Cr (%) | Cr (mg/Kg) |
|------------------|------------------------|------------------|---------------|-------------------|
| 1 | SARM46 | 0.129 | 0.0441 | 441.31 |
| 3 | TCL22SB03 | 0.027 | 0.0092 | 92.37 |
| 4 | TCL22SB02 | 0.056 | 0.0192 | 191.58 |
| 5 | TCL22SB01 | 0.058 | 0.0198 | 198.42 |
| 6 | TCF22SB01 | 0.061 | 0.0209 | 208.68 |
| 7 | TCF22SR01 | 0.063 | 0.0216 | 215.53 |
| 8 | TCF22SR02 | 0.041 | 0.0140 | 140.26 |
| 9 | TCF22SB02 | 0.055 | 0.0188 | 188.16 |
| 10 | TCF22SB03 | 0.051 | 0.0174 | 174.47 |
| 11 | TCF22SB04 | 0.043 | 0.0147 | 147.10 |
| 12 | TCF22SR04 | 0.039 | 0.0133 | 133.42 |
| 13 | TCF22SB05 | 0.047 | 0.0161 | 160.79 |
| 14 | TCF22SR05 | 0.052 | 0.0178 | 177.89 |
| 15 | TCF22SR06 | 0.000 | 0.0000 | 0.00 |
| 16 | TCF22SB07 | 0.036 | 0.0123 | 123.16 |
| 17 | TCF22SR08 | 0.073 | 0.0250 | 249.74 |
| 18 | TCF22SB09 | 0.059 | 0.0202 | 201.84 |
| 19 | TCF22SR09 | 0.039 | 0.0133 | 133.42 |
| 20 | TCF22SR10 | 0.041 | 0.0140 | 140.26 |
| 21 | TCF22SB10 | 0.031 | 0.0106 | 106.05 |
| 22 | TCF22SB11 | 0.059 | 0.0202 | 201.84 |
| 23 | TCF22SR12 | 0.043 | 0.0147 | 147.10 |
| 24 | TCF22SB13 | 0.058 | 0.0198 | 198.42 |
| 25 | TCF22SB14 | 0.048 | 0.0164 | 164.21 |
| 26 | TCF22SR14 | 0.038 | 0.0130 | 130.00 |
| 27 | TCF22SB15 | 0.055 | 0.0188 | 188.16 |
| 28 | TCF22SB16 | 0.055 | 0.0188 | 188.16 |

Anexo 3 - Concentração de cobre nas amostras de sedimentos.

| Sequência | Nome da amostra | CuO (%) | Cu (%) | Cu (mg/Kg) |
|------------------|------------------------|----------------|---------------|-------------------|
| 1 | SARM46 | 0.089 | 0.071 | 710.99 |
| 3 | TCL22SB03 | 0.330 | 0.264 | 2636.27 |
| 4 | TCL22SB02 | 0.476 | 0.380 | 3802.61 |
| 5 | TCL22SB01 | 0.022 | 0.018 | 175.75 |
| 6 | TCF22SB01 | 0.027 | 0.022 | 215.69 |
| 7 | TCF22SR01 | 0.011 | 0.009 | 87.88 |
| 8 | TCF22SR02 | 0.023 | 0.018 | 183.74 |
| 9 | TCF22SB02 | 0.014 | 0.011 | 111.84 |
| 10 | TCF22SB03 | 0.027 | 0.022 | 215.69 |
| 11 | TCF22SB04 | 0.013 | 0.010 | 103.85 |
| 12 | TCF22SR04 | 0.025 | 0.020 | 199.72 |
| 13 | TCF22SB05 | 0.023 | 0.018 | 183.74 |
| 14 | TCF22SR05 | 0.014 | 0.011 | 111.84 |
| 15 | TCF22SR06 | 0.033 | 0.026 | 263.63 |
| 16 | TCF22SB07 | 0.016 | 0.013 | 127.82 |
| 17 | TCF22SR08 | 0.031 | 0.025 | 247.65 |
| 18 | TCF22SB09 | 0.020 | 0.016 | 159.77 |
| 19 | TCF22SR09 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 20 | TCF22SR10 | 0.022 | 0.018 | 175.75 |
| 21 | TCF22SB10 | 0.015 | 0.012 | 119.83 |
| 22 | TCF22SB11 | 0.023 | 0.018 | 183.74 |
| 23 | TCF22SR12 | 0.014 | 0.011 | 111.84 |
| 24 | TCF22SB13 | 0.018 | 0.014 | 143.80 |
| 25 | TCF22SB14 | 0.013 | 0.010 | 103.85 |
| 26 | TCF22SR14 | 0.019 | 0.015 | 151.79 |
| 27 | TCF22SB15 | 0.034 | 0.027 | 271.62 |
| 28 | TCF22SB16 | 0.012 | 0.010 | 95.86 |

Anexo 4 - Concentração de níquel nas amostras de sedimentos.

| Sequência | Nome da amostra | NiO (%) | Ni (%) | Ni (mg/Kg) |
|------------------|------------------------|----------------|---------------|-------------------|
| 1 | SARM46 | 0.030 | 0.024 | 235.74 |
| 3 | TCL22SB03 | 0.014 | 0.011 | 110.01 |
| 4 | TCL22SB02 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 5 | TCL22SB01 | 0.015 | 0.012 | 117.87 |
| 6 | TCF22SB01 | 0.021 | 0.017 | 165.02 |
| 7 | TCF22SR01 | 0.018 | 0.014 | 141.44 |
| 8 | TCF22SR02 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 9 | TCF22SB02 | 0.018 | 0.014 | 141.44 |
| 10 | TCF22SB03 | 0.020 | 0.016 | 157.16 |
| 11 | TCF22SB04 | 0.015 | 0.012 | 117.87 |
| 12 | TCF22SR04 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 13 | TCF22SB05 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 14 | TCF22SR05 | 0.019 | 0.015 | 149.30 |
| 15 | TCF22SR06 | 0.013 | 0.010 | 102.15 |
| 16 | TCF22SB07 | 0.014 | 0.011 | 110.01 |
| 17 | TCF22SR08 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 18 | TCF22SB09 | 0.030 | 0.024 | 235.74 |
| 19 | TCF22SR09 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 20 | TCF22SR010 | 0.018 | 0.014 | 141.44 |
| 21 | TCF22SB10 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 22 | TCF22SB11 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 23 | TCF22SR12 | 0.016 | 0.013 | 125.73 |
| 24 | TCF22SB13 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 25 | TCF22SB14 | 0.027 | 0.021 | 212.17 |
| 26 | TCF22SR14 | 0.014 | 0.011 | 110.01 |
| 27 | TCF22SB15 | 0.014 | 0.011 | 110.01 |
| 28 | TCF22SB16 | 0.019 | 0.015 | 149.30 |

Anexo 5 - Concentração de chumbo nas amostras de sedimentos.

| Sequência | Nome da amostra | PbO (%) | Pb(%) | Pb(mg/Kg) |
|------------------|------------------------|----------------|--------------|------------------|
| 1 | SARM46 | 1.773 | 1.646 | 16459.11 |
| 3 | TCL22SB03 | 0.014 | 0.013 | 129.96 |
| 4 | TCL22SB02 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 5 | TCL22SB01 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 6 | TCF22SB01 | 0.014 | 0.013 | 129.96 |
| 7 | TCF22SR01 | 0.013 | 0.012 | 120.68 |
| 8 | TCF22SR02 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 9 | TCF22SB02 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 10 | TCF22SB03 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 11 | TCF22SB04 | 0.025 | 0.023 | 232.08 |
| 12 | TCF22SR04 | 0.019 | 0.018 | 176.38 |
| 13 | TCF22SB05 | 0.023 | 0.021 | 213.51 |
| 14 | TCF22SR05 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 15 | TCF22SR06 | 0.017 | 0.016 | 157.81 |
| 16 | TCF22SB07 | 0.016 | 0.015 | 148.53 |
| 17 | TCF22SR08 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 18 | TCF22SB09 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 19 | TCF22SR09 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 20 | TCF22SR010 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 21 | TCF22SB10 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 22 | TCF22SB11 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 23 | TCF22SR12 | 0.016 | 0.015 | 148.53 |
| 24 | TCF22SB13 | 0.011 | 0.010 | 102.12 |
| 25 | TCF22SB14 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 26 | TCF22SR14 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 27 | TCF22SB15 | 0.022 | 0.020 | 204.23 |
| 28 | TCF22SB16 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |

Anexo 6 - Concentração de zinco nas amostras de sedimentos.

| Sequência | Nome da amostra | ZnO (%) | Zn(%) | Zn(mg/Kg) |
|------------------|------------------------|----------------|--------------|------------------|
| 1 | SARM46 | 0.823 | 0.661 | 6611.99 |
| 3 | TCL22SB03 | 0.011 | 0.009 | 88.37 |
| 4 | TCL22SB02 | 0.007 | 0.006 | 56.24 |
| 5 | TCL22SB01 | 0.008 | 0.006 | 64.27 |
| 6 | TCF22SB01 | 0.007 | 0.006 | 56.24 |
| 7 | TCF22SR01 | 0.009 | 0.007 | 72.31 |
| 8 | TCF22SR02 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 9 | TCF22SB02 | 0.008 | 0.006 | 64.27 |
| 10 | TCF22SB03 | 0.015 | 0.012 | 120.51 |
| 11 | TCF22SB04 | 0.009 | 0.007 | 72.31 |
| 12 | TCF22SR04 | 0.009 | 0.007 | 72.31 |
| 13 | TCF22SB05 | 0.008 | 0.006 | 64.27 |
| 14 | TCF22SR05 | 0.008 | 0.006 | 64.27 |
| 15 | TCF22SR06 | 0.011 | 0.009 | 88.37 |
| 16 | TCF22SB07 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 17 | TCF22SR08 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 18 | TCF22SB09 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 19 | TCF22SR09 | 0.006 | 0.005 | 48.20 |
| 20 | TCF22SR010 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 21 | TCF22SB10 | 0.014 | 0.011 | 112.48 |
| 22 | TCF22SB11 | 0.009 | 0.007 | 72.31 |
| 23 | TCF22SR12 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 24 | TCF22SB13 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 25 | TCF22SB14 | 0.014 | 0.011 | 112.48 |
| 26 | TCF22SR14 | 0.008 | 0.006 | 64.27 |
| 27 | TCF22SB15 | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| 28 | TCF22SB16 | 0.009 | 0.007 | 72.31 |

Anexo 7- Concentração de mercúrio nas amostras de sedimentos.

| | amostra 1 (mg/Kg) | amostra 2(mg/Kg) | amostra 3(mg/Kg) | Hg (mg/Kg) | Desvio Padrão |
|-----------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------------|
| SARM46 | 4157.00 | 4185.00 | 4185.00 | 4175.67 | 13.20 |
| TCF22SB05 | 2574.00 | 2596.00 | 2291.00 | 2487.00 | 138.88 |
| TCF22SR08 | 53.50 | 77.10 | 69.80 | 66.80 | 9.87 |
| TCF22SB09 | 315.90 | 232.90 | 350.30 | 299.70 | 49.28 |
| TCF22SB01 | 918.80 | 1670.00 | 1840.00 | 1476.27 | 400.25 |
| TCF22SB10 | 2713.00 | 3007.00 | 3310.00 | 3010.00 | 243.73 |
| TCF22SR06 | 3251.00 | 2522.00 | 2627.00 | 2800.00 | 321.77 |
| TCF22SR01 | 3945.00 | 4423.00 | 3166.00 | 3844.67 | 518.05 |
| TCF22SB06 | 106.70 | 158.90 | 207.80 | 157.80 | 41.28 |
| TCF22SB04 | 1496.00 | 1458.00 | 1657.00 | 1537.00 | 86.26 |
| TCF22SB03 | 3016.00 | 3115.00 | 3588.00 | 3239.67 | 249.60 |
| TCF22SB07 | 424.50 | 833.70 | 582.30 | 613.50 | 168.51 |
| TCF22SR02 | 207.20 | 138.00 | 201.20 | 182.13 | 31.30 |
| TCF22SB09 | 2852.00 | 2475.00 | 3208.00 | 2845.00 | 299.29 |
| TCF22SR10 | 2129.00 | 1875.00 | 2434.00 | 2146.00 | 228.53 |
| TCF22SB16 | 4340.00 | 4098.00 | 4559.00 | 4332.33 | 188.28 |
| TCF22SB02 | 3981.00 | 3697.00 | 3476.00 | 3718.00 | 206.70 |
| TCF22SR14 | 3465.00 | 3730.00 | 3782.00 | 3659.00 | 138.81 |
| TCF22SB12 | 654.60 | 698.10 | 704.60 | 685.77 | 22.20 |
| TCF22SB11 | 3556.00 | 3363.00 | 3668.00 | 3529.00 | 125.97 |
| TCF22SB13 | 4538.00 | 3793.00 | 4558.00 | 4296.33 | 356.00 |
| TCF22SR12 | 854.10 | 823.10 | 818.80 | 832.00 | 15.73 |
| TCF22SB04 | 994.30 | 982.00 | 1122.00 | 1032.77 | 63.30 |
| TCF22SB15 | 3777.00 | 2962.00 | 3380.00 | 3373.00 | 332.76 |
| TCL22SB02 | 3829.00 | 3979.00 | 4387.00 | 4065.00 | 235.78 |
| TCL22SB03 | 4127.00 | 2869.00 | 4419.00 | 3805.00 | 672.50 |
| TCL22SB01 | 514.00 | 512.00 | 509.90 | 511.97 | 1.67 |

Anexo 8- Concentração de mercúrio nas amostras de sedimentos considerando o intervalo de confiança.

| Hg (mg/Kg) | Desvio Padrão | Alfa | n | IC |
|-------------------|----------------------|-------------|----------|-----------|
| 4175.67 | 13.20 | 0.05 | 3 | 14.94 |
| 2487.00 | 138.88 | 0.05 | 3 | 157.16 |
| 66.80 | 9.87 | 0.05 | 3 | 11.16 |
| 299.70 | 49.28 | 0.05 | 3 | 55.76 |
| 1476.27 | 400.25 | 0.05 | 3 | 452.92 |
| 3010.00 | 243.73 | 0.05 | 3 | 275.81 |
| 2800.00 | 321.77 | 0.05 | 3 | 364.11 |
| 3844.67 | 518.05 | 0.05 | 3 | 586.22 |
| 157.80 | 41.28 | 0.05 | 3 | 46.71 |
| 1537.00 | 86.26 | 0.05 | 3 | 97.61 |
| 3239.67 | 249.60 | 0.05 | 3 | 282.45 |
| 613.50 | 168.51 | 0.05 | 3 | 190.68 |
| 182.13 | 31.30 | 0.05 | 3 | 35.42 |
| 2845.00 | 299.29 | 0.05 | 3 | 338.67 |
| 2146.00 | 228.53 | 0.05 | 3 | 258.60 |
| 4332.33 | 188.28 | 0.05 | 3 | 213.06 |
| 3718.00 | 206.70 | 0.05 | 3 | 233.90 |
| 3659.00 | 138.81 | 0.05 | 3 | 157.08 |
| 685.77 | 22.20 | 0.05 | 3 | 25.12 |
| 3529.00 | 125.97 | 0.05 | 3 | 142.55 |
| 4296.33 | 356.00 | 0.05 | 3 | 402.85 |
| 832.00 | 15.73 | 0.05 | 3 | 17.79 |
| 1032.77 | 63.30 | 0.05 | 3 | 71.63 |
| 3373.00 | 332.76 | 0.05 | 3 | 376.55 |
| 4065.00 | 235.78 | 0.05 | 3 | 266.80 |
| 3805.00 | 672.50 | 0.05 | 3 | 760.99 |
| 511.97 | 1.67 | 0.05 | 3 | 1.89 |