



UNIVERSIDADE
E D U A R D O
MONDLANE

Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Curso de Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de Licenciatura

**Tema: Determinação de metais pesados em sedimentos
estuarinos do Espírito Santo – Maputo, Moçambique
(época chuvosa)**

Autor: Jossias Filipe Cuna

Maputo, Junho de 2025



UNIVERSIDADE
E D U A R D O
M O N D L A N E

Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Curso de Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de Licenciatura

**Tema: Determinação de metais pesados em sedimentos
estuarinos do Espírito Santo – Maputo, Moçambique
(época chuvosa)**

Autor: Jossias Filipe Cuna

Supervisor:

Prof. Doutor Paulino Vicente Muteto

Co-supervisor:

Mestre Miguel Mussa Ernesto

Maputo, Junho de 2025

DEDICATÓRIA

À minha família...

Aos meus pais Filipe Horácio Cuna e Rossana Francisco Cuinica. Aos meus irmãos Aurora Filipe Cuna, Frederico Filipe Cuna, Anávia Filipe Cuna e Valentina Filipe Cuna.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pelo dom da vida, pela saúde e pela sabedoria em todos os momentos da vida.

Ao meu supervisor Prof. Doutor Paulino Vicente Paulino e co-supervisor Mestre Miguel Mussa Ernesto, por serem excelentes profissionais, pela disponibilidade, ajuda, paciência, apoio, orientação e contributo durante todas as etapas da realização do presente trabalho. À Lic. Nelda Comé pela paciência, suporte e acompanhamento durante a fase experimental deste trabalho.

Aos meus pais e minha família pelo incentivo e apoio durante a jornada académica e por toda a vida.

Aos meus amigos e colegas da turma de Química Industrial e Química Ambiental, Vasco Cumbe, Roberto Mboane Jr., Reinaldo Comboio, Ednilson Marques e Lic. Júlio Chivindze pelos momentos passados nessa jornada académica. Agradeço também de forma especial à Lic. Carla Mavila, pela ajuda nas fases iniciais da realização do trabalho.

Agradecer ao corpo docente do departamento de química pelos ensinamentos transmitidos.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram directa e indirectamente para a realização deste trabalho.

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Eu, Jossias Filipe Cuna, declaro que este trabalho de culminação de curso é da minha autoria e nunca foi apresentado para obtenção de qualquer grau académico e é resultado da minha investigação e foi elaborado com base em experiências e bibliografia a que se faz referência ao longo do trabalho.

Maputo, Junho de 2025

O autor

(Jossias Filipe Cuna)

GLOSSÁRIO

ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente)*

XRF – *Fluorescência de Raios-X*

EES – *Estuário Espírito Santo*

OMS – *Organização Mundial da Saúde*

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

IC – *Intervalo de Confiança*

RSD – *Desvio Padrão Relativo*

LQ – *Limite de Quantificação*

LD – *Limite de Detecção*

EDXRF – *Fluorescência de Raios-X com Dispersão de Energia*

WDXRF – *Fluorescência de Raios-X com Dispersão de Comprimento de Onda*

MP1 a MP10 – *numeração das amostras de sedimentos com base nos pontos de amostragem*

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMES DOS METAIS

As – Arsénio

Cd – Cádmio

Cr – Crómio

Cu – Cobre

Mn – Manganês

Pb – Chumbo

Zn – Zinco

RESUMO

Os estuários são ecossistemas aquáticos onde há encontro da água doce dos rios e água salgada do mar. Esses locais são de grande importância para a biodiversidade marinha e inclusive para o ser humano. O presente trabalho apresenta a determinação de metais pesados em sedimentos do Estuário Espírito Santo na época chuvosa em Maputo, Moçambique. Foram analisadas amostras de sedimentos pelos métodos de XRF e ICP onde foram identificados e determinados os teores dos seguintes metais: As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn. Os teores obtidos experimentalmente foram comparados com os limites estabelecidos pela OMS e a maioria dos metais apresenta níveis de concentração acima do limite admissível, excepto para os metais As e Pb. Foi feita a comparação dos resultados da época chuvosa com os da época seca e verificou-se um aumento no teor da maioria dos metais na época chuvosa, excepto para Zn e Cu, que apresentaram uma diminuição nos teores na época chuvosa. De modo geral, esses resultados mostram que o Estuário Espírito Santo está poluído, o que representa um risco à biodiversidade local e à saúde humana.

ÍNDICE GERAL

DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS	iii
DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA.....	iv
GLOSSÁRIO.....	v
LISTA DE SÍMBOLOS E NOMES DOS METAIS.....	vi
RESUMO.....	vii
ÍNDICE GERAL	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objectivos	2
1.1.1. Objectivo geral.....	2
1.1.2. Objectivos específicos.....	2
1.2. Justificativa da escolha do tema.....	2
1.3. Metodologia.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Estuários.....	3
2.2. Contaminação dos estuários.....	4
2.3. Toxicologia dos metais em estuários	5
2.4. Metais nos sedimentos estuarinos.....	6
2.4.1. Transporte dos metais pesados nos estuários	6
2.5. Toxicidade dos metais pesados para o Homem e ecossistemas aquáticos.....	8
3. DESCRIÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO	11
3.1. Estuário Espírito Santo	11
4. MÉTODOS DE ANÁLISE	12

4.1. Fluorescência de Raios-X (XRF).....	12
4.1.1. Princípio do método	12
4.1.2. Vantagens e limitações.....	13
4.2. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) 14	
4.2.1. Princípio do método	14
4.2.2. Vantagens e limitações.....	15
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
5.1. Materiais e equipamentos	16
5.2. Amostragem.....	17
5.3. Procedimentos laboratoriais.....	18
5.3.1. Análise por XRF.....	18
5.3.2. Análise por ICP-OES	19
6. RESULTADOS	20
6.1. Análise qualitativa das amostras dos sedimentos estuarinos	21
6.2. Análise quantitativa das amostras dos sedimentos por ICP-OES.....	23
7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	25
7.1. Resultados de análises por XRF	25
7.2. Resultados de análises por ICP-OES	25
7.3. Comparação entre a época seca e a época chuvosa	30
7.4. Comparação com outros estudos	34
8. CONCLUSÕES.....	36
9. RECOMENDAÇÕES.....	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
ANEXOS	A

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de um estuário e dos seus sectores.....	3
Figura 2: Esquema representativo da distribuição de metais em estuários.	7
Figura 3: Localização do Estuário Espírito Santo.	11
Figura 4: Esquema de funcionamento de XRF.....	12
Figura 5: Esquema de um espectrómetro de ICP-OES.....	14
Figura 6: Mapa de amostragem do estuário de Espírito Santo.	18
Figura 7: Comparação das concentrações de As do EES com o valor máximo estabelecido pela OMS.....	26
Figura 8: Comparação das concentrações de Cd do EES com o valor máximo estabelecido pela OMS.....	26
Figura 9: Comparação das concentrações de Cr do EES com os valores mínimo e máximo estabelecidos pela OMS.....	27
Figura 10: Comparação das concentrações de Cu do EES com os limites mínimo e máximo estabelecidos pela OMS.....	27
Figura 11: Comparação das concentrações de Mn do EES com o valor máximo estabelecido pela OMS.....	28
Figura 12: Comparação das concentrações de Pb do EES com o valor máximo estabelecido pela OMS.....	28
Figura 13: Comparação das concentrações de Zn do EES com o valor máximo estabelecido pela OMS.....	29
Figura 14: Variação da concentração de As nas épocas seca e chuvosa.	31
Figura 15: Variação da concentração de Cd nas épocas seca e chuvosa.	31
Figura 16: Variação da concentração de Cr nas épocas seca e chuvosa.....	32
Figura 17: Variação da concentração de Cu nas épocas seca e chuvosa.....	32
Figura 18: Variação da concentração de Mn nas épocas seca e chuvosa.	33
Figura 19: Variação da concentração de Pb nas épocas seca e chuvosa.	33
Figura 20: Variação da concentração de Zn nas épocas seca e chuvosa.	34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Materiais, equipamentos e reagentes usados nas análises laboratoriais	16
Tabela 2: Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem fixadas com GPS.....	17
Tabela 3: Composição química dos sedimentos do Estuário Espírito Santo.....	21
Tabela 4: Composição química dos sedimentos do Estuário Espírito Santo.....	22
Tabela 5: Intervalos de confiança da média da concentração dos metais nos sedimentos na época chuvosa.....	23
Tabela 6: Intervalos de confiança da média da concentração dos metais nos sedimentos na época chuvosa.	24
Tabela 7: Limites de concentração de metais em sedimentos estabelecidos pela OMS.	25
Tabela 8: Concentrações dos metais em mg/kg do Estuário Espírito Santo na época seca. Fonte: Mavila (2022).	30

1. INTRODUÇÃO

Estuários são ambientes aquáticos onde o fluxo de água doce dos rios se mistura com água salgada proveniente do mar.

Os estuários estão entre os ambientes naturais mais produtivos no mundo. Os estuários sustentam a pesca, o transporte marítimo e turismo. Eles sustentam organismos em muitas das suas fases de vida, servem como rota de migração e são refúgio para diversas espécies, inclusive para espécies ameaçadas de extinção e em perigo. Os locais associados aos estuários filtram os poluentes, dissipam as águas das cheias e previnem a erosão do solo (Villars & Delvigne, 2001; Fernandes & Alves, 2017; Nascimento *et al.*, 2020).

Devido às actividades antropogénicas como a exploração de recursos naturais, as actividades portuárias e o desenvolvimento das indústrias ao redor, causado pelo crescimento urbano, os estuários são afectados negativamente por esses e mais factores, o que leva à degradação da sua qualidade ambiental, daí que estudos focados na preservação, conservação e monitoramento são necessários e importantes.

O Estuário Espírito Santo é um dos estuários de destaque em Moçambique. Este estuário está localizado na província de Maputo. Ao redor deste estuário são realizadas várias actividades económicas como a pesca e actividades portuárias. Levando em consideração a importância ecológica e económica dos estuários, o presente trabalho tem como objectivo principal, determinar os teores de metais pesados em sedimentos do Estuário Espírito Santo na época chuvosa a partir da determinação de metais pesados e vestigiais.

Esta pesquisa enquadra-se na área de sustentabilidade ambiental e foi realizada no âmbito do projecto financiado pelo Fundo Nacional de Investigação (FNI) do Ministério da Ciência e Tecnologia de Moçambique (MCT).

1.1. Objectivos

1.1.1. Objectivo geral

- ✓ Determinar os teores de metais pesados em sedimentos do Estuário Espírito Santo na época chuvosa.

1.1.2. Objectivos específicos

- ✓ Identificar metais pesados e vestigiais em sedimentos pela técnica de XRF;
- ✓ Determinar os metais pesados e vestigiais em sedimentos por ICP-OES;
- ✓ Comparar os resultados experimentais obtidos com os limites estabelecidos pela OMS;
- ✓ Comparar os resultados experimentais da época chuvosa com os resultados da época seca nos mesmos pontos.

1.2. Justificativa da escolha do tema

Os estuários são ecossistemas com grande importância ecológica, social e económica. São locais essenciais à sobrevivência de muitas espécies pois servem de locais de habitat, protecção, reprodução e alimentação para diversas espécies de organismos costeiros e marinhos. Alguns desses organismos marinhos possuem valor comercial e social, como é o caso de peixes, crustáceos entre outros, que também servem de alimento para o ser humano. Os estuários também servem de local de geração de fonte de renda, por possibilitar actividades pesqueiras. Os estuários desempenham um papel importante na protecção das zonas costeiras contra erosões e cheias.

Apesar de sua grande importância, tem-se registrado problemas de poluição e contaminação desses ambientes, o que coloca em risco a biodiversidade local e as comunidades ao redor. Daí que surge a necessidade de avaliação da qualidade e nível de contaminação destes ambientes de modo a promover a restauração, preservação e conservação desses locais.

1.3. Metodologia

A metodologia usada para a realização deste trabalho consistiu em três etapas: a primeira etapa consistiu na elaboração do protocolo a partir da revisão da literatura. A segunda consistiu na realização dos procedimentos de amostragem e de seguida, as análises laboratoriais das amostras colectadas. A terceira etapa consistiu na interpretação e discussão dos resultados e por fim a elaboração do relatório.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estuários

Há varias definições propostas para a descrição dos estuários, entretanto, a mais aceita foi a proposta por Pritchard, que segundo ela, um estuário é um corpo de água costeiro semi-fechado que tem uma conexão livre com o mar, dentro do qual, a água do mar é misturada com água doce proveniente da drenagem continental, como rios (Villars & Delvigne, 2001; Fernandes & Alves, 2017).

Segundo Silva (2000), os estuários são divididos em três (3) sectores: a) baixo estuário ou zona marítima, onde há ligação aberta com o mar; b) estuário médio, onde ocorre a mistura intensa da água doce e salgada; e c) estuário superior ou fluvio-marítimo, com água doce, mas sujeito à influência da maré dinâmica. A figura 1 ilustra uma representação esquemática de um estuário e seus sectores.

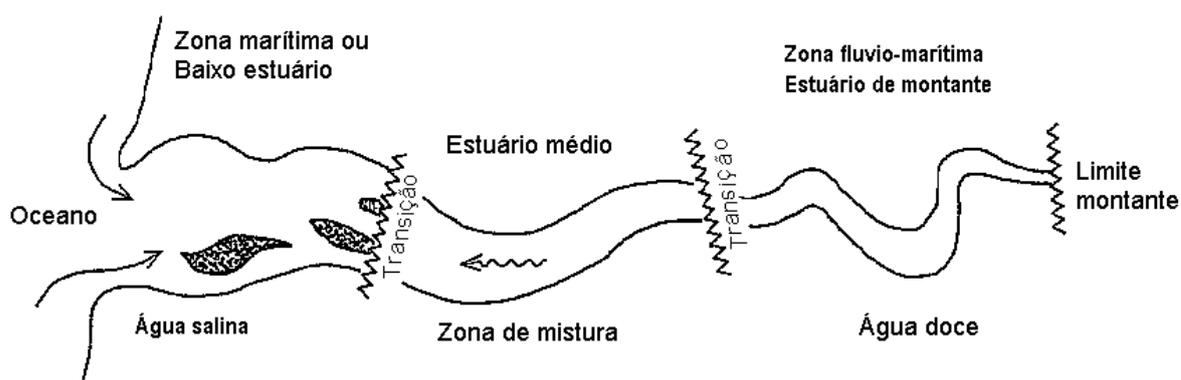


Figura 1: Representação esquemática de um estuário e dos seus sectores.

Fonte: Silva (2000).

Os estuários são ambientes que apresentam grande importância ecológica mundialmente reconhecida, por serem locais de alta produtividade biológica devido à alta disponibilidade de nutrientes o que faz com que sejam locais essenciais à sobrevivência de muitas espécies, servindo de áreas de habitat, refúgio, protecção, reprodução e alimentação de muitos organismos marinhos, dos quais alguns possuem valor comercial e servem as comunidades ao redor, como é o caso dos peixes, crustáceos, entre outros (Souza, 2009; Santana *et al.*, 2015 Nascimento *et al.*, 2020).

Alem de servir às comunidades locais, os estuários têm papel importante na manutenção da qualidade ambiental, uma vez que os locais associados aos estuários filtram os poluentes, dissipam as águas das cheias e previnem a erosão do solo. No entanto, são vulneráveis às mudanças impostas pelo uso do solo em seu entorno, das águas e até a possíveis mudanças climáticas (USEPA, 2006; Nascimento *et al.*, 2020).

2.2. Contaminação dos estuários

Os ecossistemas estuarinos são alguns dos ecossistemas economicamente e ecologicamente importantes da Terra. No entanto, a maioria dos estuários enfrenta problemas de poluição ambiental (Yi *et al.*, 2021).

O processo de contaminação, iniciado simultaneamente às primeiras actividades antropogénicas sobre o ambiente, teve um crescimento expressivo com o aumento da urbanização, surgimento da indústria, a exploração excessiva dos recursos pesqueiros e consequente aumento no consumo de energia e matéria-prima (Oliveira & Marins, 2011; Niencheski *et al.*, 2014).

Pelo facto de os rios representarem a principal ligação entre o continente e o mar na maioria dos ciclos biogeoquímicos, acabam sendo a principal via de contaminação de áreas costeiras e estuarinas por poluentes gerados no continente (Oliveira & Marins, 2011).

A contaminação dos ecossistemas costeiros e estuários pode ter origem em diversas fontes, desde fontes pontuais e não-pontuais, entretanto, as fontes antrópicas contribuem em maior quantidade. Dentre elas, as fontes de origem terrestre como descargas industriais e agrícolas, eliminação inadequada de resíduos industriais, despejo de resíduos domésticos e municipais, sistemas de drenagem defeituosos, contribuem globalmente com cerca de 70 a 80% da contaminação, enquanto que apenas 20 a 30% da carga de poluentes são oriundos de actividades localizadas no corpo de água, como as actividades portuárias, o transporte marítimo, descarga continental e directa de contaminantes por emissários submarinos e deposição atmosférica (Caeiro *et al.*, 2005; Aguiar, 2007; Astatkie *et al.*, 2021).

Dentre os contaminantes gerados por estas fontes encontram-se: nutrientes, compostos orgânicos sintéticos, resíduos sólidos e plásticos, metais pesados e vestigiais, petróleo e hidrocarbonetos. Os metais, por serem não degradáveis e devido à sua toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar, recebem destaque. Esses metais são capazes de permanecer longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos e, deste modo,

representam ameaça potencial à biodiversidade bem como aos ecossistemas (Aguiar, 2007; Oliveira & Marins, 2011).

O impacto gerado, tanto pela exploração dos recursos naturais quanto pela descarga de resíduos para o ambiente, começou a superar, em muitas regiões, a resiliência do ambiente. Por conta disso, existe uma preocupação global com a preservação dos recursos naturais e os possíveis efeitos deletérios que resultam na contaminação do solo, sedimento e água (Aguiar, 2007).

2.3. Toxicologia dos metais em estuários

Os metais pesados e vestigiais, em semelhança à maioria dos elementos químicos, estão envolvidos em ciclos fechados na natureza, em concentrações que não causam efeitos nocivos aos organismos. Todavia a introdução de substâncias químicas nos organismos pode ocasionar a sua acumulação na cadeia alimentar nos ambientes aquáticos e terrestres, onde a exposição crônica à baixa concentração de metais pesados resulta em disfunções imunológicas (Cardoso *et al.*, 2001; Virga *et al.*, 2007)

Os metais pesados afectam gravemente as funções celulares fundamentais por mecanismos complexos nem sempre bem conhecidos. Modificam as estruturas celulares, as enzimas e substituem metais cofatores de actividades enzimáticas (Souza, 2009).

Segundo Costa *et al.* (2008) citado em Souza (2009), os processos de acumulação nos organismos envolvem:

- a *bioconcentração*: que é um processo pelo qual uma substância química é absorvida do ambiente aquático pelo organismo através das superfícies respiratórias ou pele;
- a *bioacumulação*: que é a exposição e retenção do contaminante por meio da dieta alimentar, e;
- a *biomagnificação*: um fenómeno pelo qual há acúmulo progressivo do contaminante de um nível trófico para o outro na cadeia alimentar.

Os contaminantes podem ser eliminados do organismo por troca respiratória, excreção fecal, biotransformação metabólica do contaminante de origem e diluição resultante do crescimento (Costa *et al.* (2008).

2.4. Metais nos sedimentos estuarinos

De forma geral, os sedimentos marinhos são depósitos de partículas sólidas, fornecendo uma mistura do material depositado no fundo do corpo de água. Os sedimentos marinhos representam o ponto terminal de acumulação das substâncias que foram intemperizadas ou acrescidas posteriormente e transportadas por vários agentes até ao ambiente marinho. (Aguilar, 2007; Fukumoto, 2007).

Os sedimentos são importantes indicadores de qualidade ambiental e análises químicas em sedimentos podem fornecer informações sobre o nível de contaminação dos ecossistemas aquático, devido não só à sua capacidade de acumular metais pesados e vestigiais, mas também por serem reconhecidos como possíveis fontes de contaminação, uma vez que sob determinadas mudanças das condições ambientais, tal compartimento pode libertar espécies contaminantes depositadas anteriormente. (Oliveira & Marins, 2011; Perina & Abessa, 2020). Os metais pesados contaminantes mais comuns são o Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn (Souza, 2009).

2.4.1. Transporte dos metais pesados nos estuários

De forma geral, os metais podem chegar aos estuários a partir de fontes naturais envolvendo processos geológicos, lixiviação de solos e rochas presentes na drenagem. Contudo, a maioria dos metais contaminantes são provenientes de fontes antropogénicas, como efluentes domésticos e industriais, pesticidas agrícolas, deposição atmosférica e actividades mineiras (Perina & Abessa, 2020).

Os metais pesados podem chegar ao ambiente estuarino associados ao material particulado em suspensão e/ou dissolvidos na coluna de água dos sistemas fluviais e ainda por deposição atmosférica. A deposição e acúmulo dos metais nas regiões estuarinas e costeiras serão favorecidos pelas características das regiões (Oliveira & Marins, 2011). Os processos envolvidos até à deposição e acúmulo dos metais são mostrados na figura 2, a seguir:

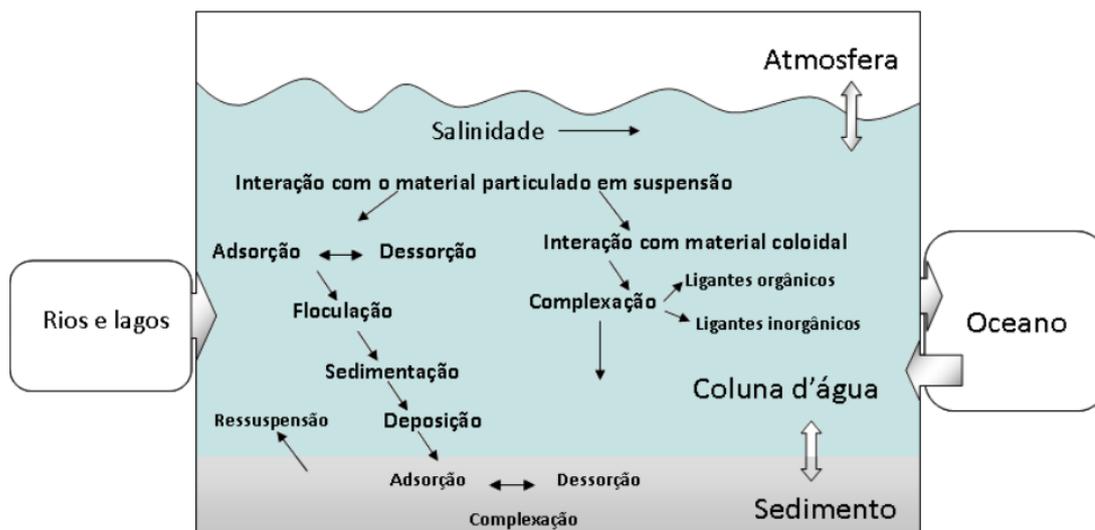


Figura 2: Esquema representativo da distribuição de metais em estuários.

Fonte: Oliveira & Marins (2011)

Na fase particulada, o metal associado às partículas sólidas em suspensão através de processos de adsorção, flocculação e sedimentação pode depositar no sedimento, sendo este geralmente o seu destino final. Entretanto, com a ressuspensão dos sedimentos o metal pode ser remobilizado para a coluna de água devido à mudança das variáveis hidrogeoquímicas que estão fortemente ligadas às variações de maré. Os metais podem ainda adsorver-se na superfície dos colóides por forças electrostáticas. Tanto os colóides orgânicos como inorgânicos estão envolvidos na adsorção não específica. A fase dissolvida, dependendo do equilíbrio com a fase particulada, pode receber contribuições importantes de metais oriundos das regiões de interface entre a coluna de água e sedimentos. Na fracção dissolvida, o metal pode circular no estuário podendo sofrer complexação por ligantes orgânicos, como a matéria orgânica dissolvida, complexação por ligantes inorgânicos, como carbonatos, grupos hidroxilos, sulfetos, etc. ou ser incorporado por organismos estuarinos (Oliveira & Marins, 2011).

Alguns factores como mudanças na salinidade, temperatura, pH, nível de matéria orgânica particulada e dissolvida e potencial de oxidação/redução regulam a retenção e libertação de metais associados ao material particulado (Tomlinson *et al.*, 1980; Perina & Abessa, 2020).

2.5. Toxicidade dos metais pesados para o Homem e ecossistemas aquáticos

Arsénio

Os compostos de arsénio são perigosos, principalmente devido aos seus efeitos irritantes na pele. A toxicidade destes compostos é principalmente devida à ingestão e não à inalação. A intoxicação por As provoca ceratoses (calosidades), cancro de pele, pulmão, próstata, rins, bexiga e fígado, distúrbios gastro-intestinais e problemas cardíacos. Em ecossistemas aquáticos pode provocar alterações genéticas em organismos aquáticos como peixes e também pode bioacumular-se nestes organismos (Castro, 2006; Lenntech, 2024).

Cádmio

O cádmio é um elemento de ocorrência natural, altamente tóxico, não essencial. A exposição pode causar irritação gastrointestinal, vômitos, dores abdominais e diarreia e a inalação de doses elevadas produz intoxicação aguda, caracterizada por pneumonite e edema pulmonar. A sua exposição prolongada ao cádmio pode até levar à morte de seres humanos (Ferreira, 2001, Souza, 2009).

Devido a sua capacidade de formar complexos com substâncias orgânicas, quando ingerido, pode acumular-se, principalmente, nos rins e fígado, com uma vida biológica de 10 a 30 anos, sendo lenta a excreção pelo organismo humano (Souza, 2009).

O Cd possui uma grande mobilidade em ambientes aquáticos e acumula-se em organismos aquáticos podendo assim entrar na cadeia alimentar além de ser persistente no ambiente. Em ecossistemas aquáticos pode acumular-se em mexilhões, ostras, camarões, lagostas e peixes. Em animais aquáticos podem desenvolver problemas relacionados à alta pressão sanguínea, doenças hepáticas e danos cerebrais (Castro, 2006; Lenntech, 2024).

Crómio

O crómio é um micronutriente essencial no metabolismo da glicose e do colesterol de animais e do homem. A exposição humana e de outros organismos pode ocorrer através da ingestão pelo ar, pelos alimentos, pela água e pelo contacto com a pele. O crómio VI é o mais perigoso para a saúde humana, podendo causar alergias, dores e úlceras estomacais, problemas respiratórios, enfraquecimento do sistema imunológico, danos aos rins e fígado, alterações genéticas, cancro de pulmão e morte. O Cr também tem a capacidade de se acumular com

frequência em organismos aquáticos, tornando perigosa a ingestão de peixes que tenham sido expostos a altos níveis do elemento (Ferreira, 2001; Castro, 2006).

Em organismos aquáticos pode danificar certos órgãos, por exemplo brânquias de peixes. Pode provocar problemas respiratórios, enfraquecimento do sistema imune, infertilidade e formação de tumores (Lenntech, 2024).

Cobre

O cobre é um micronutriente essencial para uma grande variedade de tecidos. O Cu possui grande actividade bioquímica, participando no metabolismo energético e também porque é um componente de grande número de proteínas e enzimas que desempenham funções cruciais para as células. Acumula-se em plantas e algas e também pode acumular-se em seres humanos nos rins e no fígado. A ingestão de cobre em altas doses pode causar problemas gastrointestinais e renais, irritação e corrosão da mucosa e irritação do sistema nervoso central e depressão (Ferreira, 2001; Castro, 2006; Koury *et al.*, 2007; Souza, 2009).

Manganês

O manganês é essencial para o corpo humano, mas tóxico em altas doses, e pode causar alucinações, perda de memória e danos ao sistema nervoso e é causa da doença conhecida por Mal de Parkinson. Pode ainda causar pneumonia e outras infecções respiratórias. Para animais em geral, o Mn é um componente essencial de mais de 36 enzimas necessárias ao metabolismo de carboidratos, proteínas e gordura. Quando ingerido em quantidades insuficientes, verifica-se, em animais, crescimento anormal, má formação óssea e problemas na reprodução. A dose letal é baixa para alguns animais. Em plantas pode causar ruptura das paredes celulares, murchamento das folhas e manchas castanhas nas folhas (Castro, 2006).

Chumbo

É o principal poluente dos ecossistemas aquáticos e terrestres. É elemento não essencial, neurotóxico, provoca distúrbios nos sistemas nervosos central e periférico, nos rins, e nos sistemas imunológico, cardiovascular, hepático e reprodutivo (Ferreira, 2001; Souza, 2009).

O Pb pode acumular-se no organismo e uma intoxicação crónica pode levar ao saturnismo ou plumbismo e é capaz de causar cancro. Este metal afecta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, acumulando-se nos ossos e no sangue, podendo atravessar a barreira placentária (Castro, 2006).

Zinco

O zinco é um elemento essencial para os seres humanos, animais, plantas e micro-organismos. A ingestão em excesso pode causar dores de estômago, irritações de pele, vômitos, náusea, anemia, danos ao pâncreas, distúrbios no metabolismo de proteínas (Souza, 2009).

Em sistemas aquáticos, pode aumentar a acidez das águas, o que resulta no desequilíbrio do ecossistema marinho, podendo impactar directamente na formação de esqueleto de corais, moluscos e crustáceos. Pode acumular-se em peixes e biomagnificar-se na cadeia alimentar (Castro, 2006).

3. DESCRIÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

3.1. Estuário Espírito Santo

O Estuário Espírito Santo está localizado na província de Maputo ao sul de Moçambique. O Estuário Espírito Santo é um braço-de-mar na margem ocidental da baía de Maputo onde desaguam 3 rios: Tembe, Umbelúzi e Matola (Malhadas *et al.*, 2012).

O rio Matola possui uma extensão de cerca de 60 km e flui de norte a sul da província de Maputo até desaguar no estuário. O rio Tembe flui na direção sudoeste a nordeste, atravessando o distrito de Matutuíne até desaguar no estuário. O rio Umbelúzi nasce nas proximidades da fronteira com o Reino de Eswatini e flui de oeste para leste, atravessando a província de Maputo até desaguar no estuário (Bene, 1999). A figura 3 ilustra o mapa do Estuário Espírito Santo.

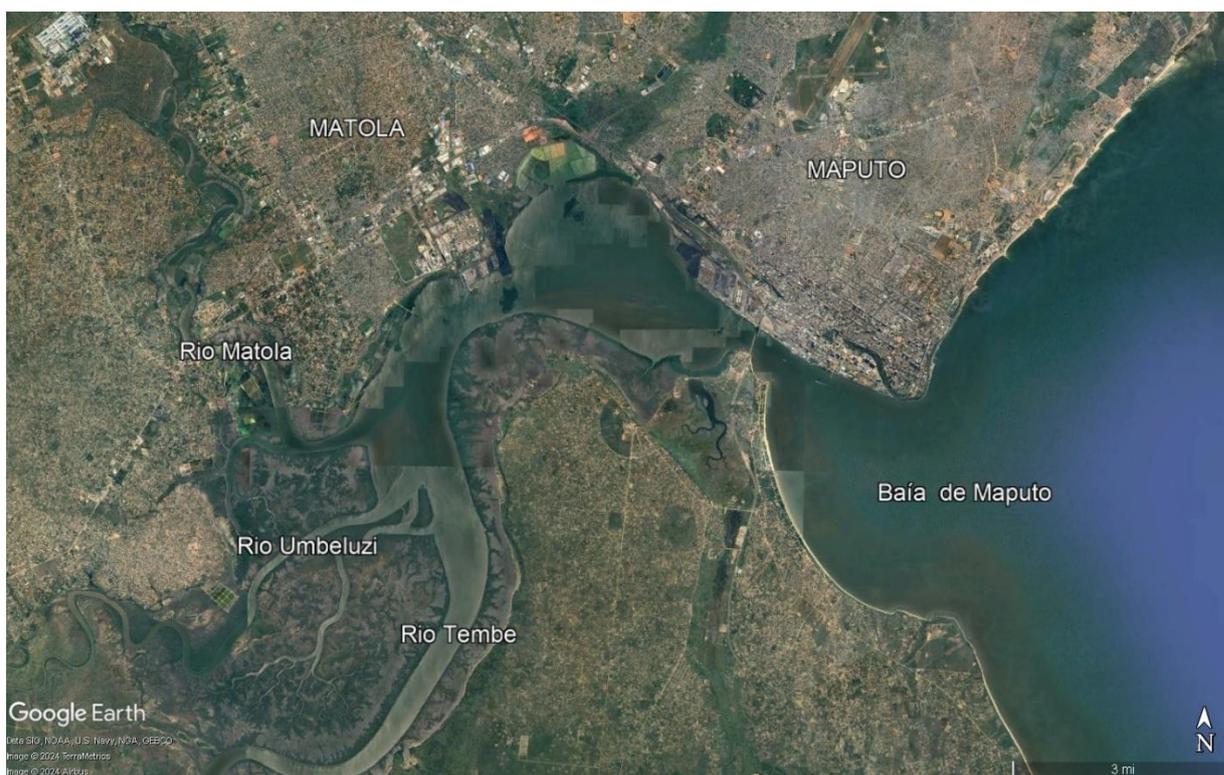


Figura 3: Localização do Estuário Espírito Santo.

Fonte: Google Earth (2024)

4. MÉTODOS DE ANÁLISE

Para a determinação dos metais em sedimentos foram usados dois métodos: Fluorescência de Raios-X (XRF) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Esses métodos são descritos a seguir.

4.1. Fluorescência de Raios-X (XRF)

A Fluorescência de Raios-X (XRF) é um método de análise química muito usado para a determinação da composição química dos materiais ou substâncias (Santos, 2007).

4.1.1. Princípio do método

O método de XRF pode ser usado na análise qualitativa ou quantitativa e baseia-se na medição da radiação emitida quando os elementos químicos de uma substância são submetidos a uma excitação adequada (Santos, 2007).

Um equipamento de XRF é constituído principalmente por uma fonte de emissão, o porta-amostra e um sistema de detecção. A fonte, que na maioria dos casos é um tubo de raios-X, irradia a amostra, e um detector mede a radiação proveniente da amostra, como é mostrado na figura 4 (Brouwer, 2010).

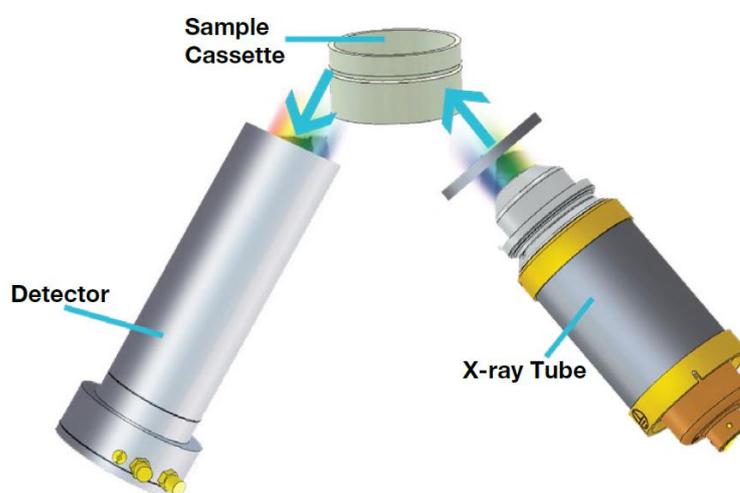


Figura 4: Esquema de funcionamento de XRF.

Fonte: Thermofisher (2021)

Durante o funcionamento, a fonte emite os raios-X que vão atingir a amostra e interagir com os electrões dos átomos, estes ao estarem em níveis de energia mais baixos, sofrem excitação e passam para níveis mais altos que são instáveis, e para atingir a estabilidade, o átomo excitado

tende naturalmente a retornar ao seu estado fundamental e ocorre emissão de energia, na forma de raios-X secundários característicos de cada elemento químico, permitindo a sua identificação (Santos *et al.*, 2013).

Geralmente os resultados são apresentados na forma de espectros, que contém linhas discretas características dos elementos presentes. A intensidade dessas linhas é proporcional às concentrações de elementos individuais na matriz (Thompson, 2005).

Os sistemas de espectrómetro de XRF são geralmente divididos em dois grupos principais: sistemas de dispersão de energia (EDXRF) e sistemas dispersivos de comprimento de onda (WDXRF). A diferença das duas formas encontra-se no sistema de detecção, enquanto a EDXRF utiliza detectores com boa resolução de energia e baseia-se na medição da intensidade dos raios-X emitidos após a excitação, o WDXRF utiliza cristais analisadores ou rede de difracção, que separam os raios-X com base no comprimento de onda (Brouwer, 2010; Santos *et al.*, 2013)

4.1.2. Vantagens e limitações

A técnica oferece uma análise rápida e não destrutiva de materiais de teste apresentados como sólidos, pós, partículas colectadas em substratos de filtro e líquidos sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação destas matrizes (Thompson, 2005).

A técnica de XRF possui muitas aplicações para análise elemental e é utilizada em várias áreas da ciência, engenharia e nas diversas indústrias como no fabrico de metais e ligas metálicas, geologia e minas, indústria de petróleo, cerâmicas, semicondutores, polímeros, alimentos e inclusive na área forense (Thermofisher, 2021).

Uma das limitações é não conseguir identificar com eficiência os elementos de baixo número atómico, como lítio, berílio, sódio, magnésio entre outros (Asfora, 2010).

A técnica de XRF não consegue distinguir entre diferentes óxidos. XRF pode quantificar elementos ao nível de ppm, mas não consegue quantificar elementos nos níveis de concentração de ppb ou ppt, mesmo quando são aplicadas medições mais longas (Kempnaers, 2020).

4.2. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), é um método analítico multielementar que se baseia na medição da radiação emitida na região ultravioleta e visível por átomos ou iões quando estes são excitados (Santos, 2007).

4.2.1. Princípio do método

Segundo Levine (2021), um espectrómetro de ICP-OES é composto principalmente pelos seguintes componentes: plasma de alta energia, geralmente composto de argón; nebulizador, responsável pela nebulização da amostra e por fim, um detector e processador de sinal. A figura 5 apresenta um esquema de um espectrómetro de ICP-OES.

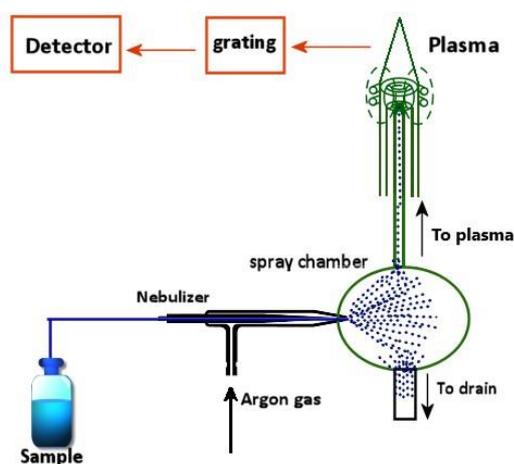


Figura 5: Esquema de um espectrómetro de ICP-OES.

Fonte: Levine (2021)

Em ICP-OES a amostra é geralmente transportada para o instrumento na forma de solução. Dentro do instrumento o líquido é convertido em aerossol por meio de um processo conhecido como nebulização. A amostra de aerossol é então transportada para o plasma de alta temperatura, onde é dessolvatada (remoção de solvente) deixando partículas sólidas microscópicas, em seguida é vaporizada, atomizada e excitada e/ou ionizada pelo plasma. Os átomos e iões excitados, ao retornarem para o estado fundamental, emitem energia na forma de radiação electromagnética característica de cada elemento, que é colectada por um dispositivo que classifica a radiação por comprimento de onda. A radiação é detectada e transformada em sinais electrónicos que são convertidos em informações de concentração (Boss & Fredeen, 2004; Santos, 2007).

4.2.2. Vantagens e limitações

Os principais pontos fortes do ICP-OES incluem a capacidade de identificar os tipos e proporções de elementos em amostras complexas, podendo ser aplicada em diversas áreas da ciência e tecnologia além disso, a técnica possui uma alta sensibilidade e menor efeito de interferências (Skoog *et al.*, 2006; Levine, 2021).

Limitações notáveis do ICP-OES incluem o facto de que as amostras devem ser aerossolizadas. Além disso, o ICP-OES é um procedimento analítico destrutivo, o que significa que a amostra não pode ser recuperada após a análise. Como resultado, amostras muito valiosas ou raras não podem ser analisadas através deste método. Finalmente, o ICP-OES demanda alto custo operacional, devido à instrumentação cara para geração de plasma, aerossolização de amostras e análise de sinal (Levine, 2021).

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Materiais e equipamentos

Os materiais usados para as experiências foram lavados com água e detergente, depois por água destilada, a seguir foram imersos em uma solução de HNO₃ a 10% durante 24 horas e depois em água destilada por 24 horas. Após a lavagem, foram secos em estufa a 105 °C por 1 hora.

Na tabela 1, que segue, são apresentados os materiais usados durante a parte experimental

Tabela 1: Materiais, equipamentos e reagentes usados nas análises laboratoriais

Materiais	Equipamentos	Reagentes
<ul style="list-style-type: none">• Almofariz e pistilo• Balões volumétricos de 25 e 50 mL• Cadinhos de teflon• Crivo de 63 µm• Vidros de relógio• Vareta de vidro• Funil de vidro• Copos de Becker• Erlenmeyers• Papel de alumínio• Papéis de filtro de 70 mm e membrana de 0,45 µm• Pipetas volumétricas de 1 e 5 mL• Provetas graduadas de 10 e 50 mL• Espátula	<ul style="list-style-type: none">• Balança analítica <i>SHIMADZU</i> modelo AUW220D (± 0.0001g)• Estufa <i>BIOBASE</i> modelo BOV-T30C• Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) <i>SHIMADZU</i> modelo 9800• Centrífuga <i>BIOBASE</i> modelo BKC-TL4Cyto• Espectrômetro de fluorescência de raios-x (XRF) <i>SHIMADZU</i> modelo EDX – 7000• Placa de aquecimento• EPIs (luvas, óculos, máscaras)	<ul style="list-style-type: none">• Solução de ácido clorídrico (HCl) 1.18 kg/L ou 1.18 g/mL a 37 % (v/v) – Glassworld (GW BRAND)• Solução de ácido fluorídrico (HF) a 48 % (v/v) – MINEMA CHEMICALS• Solução de Acido nítrico (HNO₃) a 55 % (v/v) – A. C. S.• Solução padrão multielementos 100 µg/mL – Spectroscopic Solutions

5.2. Amostragem

A amostragem foi realizada na época chuvosa de Moçambique correspondente aos meses de Outubro a Março, no dia 20 de Novembro de 2021 no Estuário Espírito Santo, em Maputo. Foram colectadas 9 amostras de sedimentos no estuário. As amostras de sedimentos foram colectadas utilizando uma pá e transferidas directamente para os porta-amostras. Os porta-amostras foram conservados em um coleman contendo gelo, e depois foram transportadas para o laboratório onde foram mantidas sob refrigeração a 4 °C.

A tabela 2, que segue, apresenta as coordenadas geográficas para cada ponto de amostragem no Estuário Espírito Santo.

Tabela 2: Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem fixadas com GPS.

Amostras	Localização	
	Latitude	Longitude
MP1	25°59'27.48"S	32°28'12.06"E
MP3	26° 0'25.58"S	32°28'33.59"E
MP4	25°59'38.52"S	32°28'16.50"E
MP5	26° 0'49.04"S	32°29'23.78"E
MP6	26° 0'52.37"S	32°29'48.89"E
MP7	25°59'29.81"S	32°29'30.37"E
MP8	25°58'15.39"S	32°29'47.62"E
MP9	25°57'51.30"S	32°29'31.23"E
MP10	25°58'21.79"S	32°28'55.06"E

Na figura 6, seguinte são ilustrados os pontos de amostragem no estuário de Espírito Santo



Figura 6: Mapa de amostragem do estuário de Espírito Santo.

Fonte: Google Earth, 2025.

5.3. Procedimentos laboratoriais

As análises físico-químicas das amostras de sedimentos foram realizadas no laboratório de Química Analítica no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade Eduardo Mondlane. Todas as análises realizadas foram determinadas em duplicado para cada amostra.

Inicialmente fez-se a secagem das amostras em estufa durante 48 horas a 65° C. Depois de secas, as amostras foram trituradas e crivadas de modo a ter dimensões menores que 63 µm. Em seguida foram armazenadas para as posteriores análises de XRF e ICP-OES.

5.3.1. Análise por XRF

As amostras previamente preparadas e armazenadas, foram colocadas em porta-amostras apropriados e foram levadas ao espectrómetro de XRF para a análise da composição química.

5.3.2. Análise por ICP-OES

Pesou-se cerca de 0.5 g da amostra preparada e transferiu-se para um copo de teflon. Adicionou-se 1 mL de água bidestilada, 18 (1:1) mL de HF, 6 (1:1) mL de HNO₃ e 6 (1:1) mL de HCl. Em seguida aqueceu-se em uma placa de aquecimento a 120 °C por 20 minutos e depois aumentou-se a temperatura entre 160 à 185 °C até à evaporação da solução até quase à secura. Após a digestão, deixou-se arrefecer, adicionou-se 10 mL de água bidestilada, e a solução foi filtrada para balões de 50 mL, primeiramente com papel de filtro de 70 mm e em seguida com outro de 0.45 µm e perpez-se o volume com água bidestilada. As amostras foram então armazenadas a 4 °C até ao dia das leituras. Para a determinação de alguns elementos (Fe, Cu) foram feitas diluições (2 mL da amostra para 50 mL de volume final).

Preparação dos padrões

Foram preparadas soluções padrão de 1, 2, 3, 4 e 5 mg/L a partir de uma solução padrão multielemento de 100 µg/mL. Pipetando 0.5, 1, 1.5, 2 e 2.5 mL para a preparação dos padrões 1, 2, 3, 4 e 5, respetivamente, para um volume final de 50 mL. O branco foi preparado com 0.5 mL de HNO₃ e água bidestilada em também para um volume final de 50 mL.

6. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos das análises laboratoriais das amostras de sedimentos do estuário de Espírito Santo. Os parâmetros determinados são apresentados em forma de intervalo de confiança (IC) da média das concentrações das réplicas, com nível de confiança de 95 %. A precisão do método foi estimada através do cálculo da percentagem do desvio padrão relativo (% RSD) (Miller & Miller 2010).

A concentração dos metais foi calculada a partir das equações das rectas de calibração. As concentrações obtidas foram convertidas de mg/L para mg/kg a partir da equação 1.

$$C_{(mg/kg)} = \frac{C_{(mg/L)} \times V_{amostra(L)}}{m_{amostra(kg)}} \quad (\text{equação 1})$$

Para o cálculo do intervalo de confiança da média das réplicas, foi utilizada a equação 2, com t escolhido a 95% de nível de confiança e $n-2$ graus de liberdade (Miller & Miller 2010).

$$IC = \bar{x}_A \pm t s_{x_A} \quad (\text{equação 2})$$

onde: \bar{x}_A – média experimental da concentração das réplicas; s_{x_A} – desvio padrão de x_A ;

Para o cálculo do desvio padrão foi usada a técnica de regressão linear e a fórmula usada é apresentada na equação 3

$$s_{x_A} = \frac{s_{y/x}}{b} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_A - \bar{y}_A)^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{equação 3})$$

onde: $s_{y/x}$ – desvio padrão de y-residual; b – declive (sensibilidade); m – número de réplicas ; n – número de padrões; y_A – sinal da amostra; \bar{y}_A – média dos sinais da amostra;

A fórmula usada para o desvio padrão de y-residual é apresentada na equação 4, que segue.

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_A (y_A - \hat{y}_A)^2}{n-2}} \quad (\text{equação 4})$$

As fórmulas usadas para o cálculo do desvio padrão relativo (% RSD), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) são apresentadas pelas equações 4, 5 e 6, a seguir.

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} 100 \quad (\text{equação 4})$$

$$LQ = \frac{10s_{y/x}}{b} \quad (\text{equação 5})$$

$$LD = \frac{3.3s_{y/x}}{b} \quad (\text{equação 6})$$

Os dados da determinação dos metais pelo método de ICP-OES são valores indicativos, uma vez que não foi utilizado um material de referência para a validação do método.

A primeira parte apresenta os resultados da análise qualitativa por XRF e a segunda parte os resultados da determinação dos metais por ICP-OES.

6.1. Análise qualitativa das amostras dos sedimentos estuarinos

Pela técnica de XRF, foi identificada a maioria dos metais pesados e vestigiais nas amostras. As tabelas 3 e 4, que seguem, apresentam os resultados da composição química dos sedimentos no estuário, onde “✓” significa que foi identificado e “X”, que não foi identificado.

Tabela 3: Composição química dos sedimentos do Estuário Espírito Santo.

Metal	Amostra									
	MP1	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8	MP9	MP10	
Ag	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Al	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Ar	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
As	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Ba	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Br	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Ca	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Ce	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Cl	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Cr	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Cs	✓	✓	✓	X	✓	✓	✓	✓	✓	
Cu	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Fe	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Ga	✓	X	X	X	X	✓	X	X	X	
I	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	

Tabela 4: Composição química dos sedimentos do Estuário Espírito Santo

Metal	Amostra								
	MP1	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8	MP9	MP10
Ir	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
K	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
La	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Mn	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Nb	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Nd	X	X	✓	✓	✓	✓	X	✓	✓
Ni	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
P	X	X	X	X	X	X	✓	X	✓
Pb	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Pr	✓	X	X	X	✓	X	✓	✓	✓
Rb	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Rh	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
S	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Si	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Sn	✓	✓	✓	X	✓	✓	X	X	✓
Sr	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Th	X	✓	✓	✓	X	X	X	X	X
Ti	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
V	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Y	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Zn	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Zr	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

A maior parte dos elementos foi identificada na maioria amostras, porém há casos em que o elemento foi identificado em duas a três amostras, como é caso de Ga, P e Th.

6.2. Análise quantitativa das amostras dos sedimentos por ICP-OES

As tabelas 5 e 6 apresentam os resultados em forma de intervalo de confiança da média da concentração dos metais nos sedimentos correspondente à época chuvosa.

Tabela 5: Intervalos de confiança da média da concentração dos metais nos sedimentos na época chuvosa.

Metal	Amostras de sedimentos do Estuário Espírito Santo									
	MP1		MP3		MP4		MP5		MP6	
	IC (mg/kg)	%RSD	IC (mg/kg)	%RSD	IC (mg/kg)	%RSD	IC (mg/kg)	%RSD	IC (mg/kg)	%RSD
As	769.49 ± 0.80	0.61	624.82 ± 0.64	0.29	432.89 ± 0.46	0.12	503.69 ± 0.52	0.21	781.62 ± 0.81	1.12
Cd	67.88 ± 0.39	0.66	50.42 ± 0.40	0.58	47.70 ± 0.40	0.42	36.46 ± 0.40	0.33	68.15 ± 0.39	0.27
Cr	126.03 ± 0.27	0.01	109.23 ± 0.28	1.37	51.60 ± 0.30	0.77	80.38 ± 0.29	0.44	115.01 ± 0.27	0.40
Cu	135.87 ± 0.32	0.42	98.40 ± 0.34	0.65	70.98 ± 0.35	1.21	84.32 ± 0.34	1.07	113.85 ± 0.32	0.39
Mn	197.87 ± 0.30	0.42	146.32 ± 0.31	1.64	78.92 ± 0.34	0.11	111.50 ± 0.33	0.55	230.52 ± 0.30	0.11
Pb	347.42 ± 0.34	0.29	239.08 ± 0.32	0.19	225.46 ± 0.32	0.32	201.04 ± 0.32	0.49	291.01 ± 0.32	0.00
Zn	128.29 ± 0.56	0.94	113.63 ± 0.65	0.80	69.57 ± 0.61	0.59	80.70 ± 0.60	1.24	122.032 ± 0.57	0.80

Tabela 6: Intervalos de confiança da média da concentração dos metais nos sedimentos na época chuvosa.

Metal	Amostras de sedimentos do Estuário Espírito Santo							
	MP7		MP8		MP9		MP10	
	IC (mg/kg)	%RSD	IC (mg/kg)	%RSD	IC (mg/kg)	%RSD	IC (mg/kg)	%RSD
As	465.07 ± 0.49	1.59	410.53 ± 0.45	1.45	575.34 ± 0.59	0.92	539.01 ± 0.55	0.26
Cd	39.21 ± 0.40	2.62	20.02 ± 0.42	1.56	44.16 ± 0.40	0.41	35.52 ± 0.41	0.65
Cr	94.50 ± 0.28	1.43	60.24 ± 0.30	0.33	100.71 ± 0.28	1.01	94.81 ± 0.28	0.45
Cu	84.50 ± 0.34	2.44	58.53 ± 0.36	0.77	154.72 ± 0.31	0.11	96.01 ± 0.34	0.28
Mn	168.52 ± 0.31	1.69	111.33 ± 0.33	0.20	242.20 ± 0.30	0.30	277.76 ± 0.30	1.54
Pb	179.53 ± 0.33	0.05	138.90 ± 0.34	1.95	263.83 ± 0.32	0.81	235.55 ± 0.32	0.24
Zn	102.79 ± 0.58	2.11	62.86 ± 0.62	1.87	331.23 ± 0.54	0.67	108.81 ± 0.58	0.05

Os resultados obtidos nas amostras foram satisfatórios, isto é, possuem uma boa precisão, com %RSD variando de 0.01 a 2.62% para todos os metais determinados

7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1. Resultados de análises por XRF

Da análise qualitativa nas amostras de sedimentos do estuário foram identificados 37 elementos químicos. O número de elementos identificados é um indicador importante de provável contaminação do estuário. Entretanto, foi necessário associar a técnica de ICP-OES para determinar os teores dos metais e comparar com os valores estabelecidos pelas legislações.

Uma das possíveis fontes de contaminação em potencial são as actividades portuárias realizadas no porto de Maputo localizado nas proximidades do estuário. Segundo Camal (2014) o porto de Maputo é composto por duas importantes áreas, nomeadamente o porto comercial de Maputo e o complexo industrial da Matola. Neste porto são realizadas actividades que estão divididas em vários sectores tais como, o terminal de carga geral, terminal de carvão, de alumínio, de petróleo, combustível de minerais, cereais, açúcar e seus derivados, o que faz com que esse local seja um ponto de geração de vários metais como Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Co, Se, Ni, Tl, U e Zn, que eventualmente são arrastados até aos corpos de água estuarinos.

7.2. Resultados de análises por ICP-OES

Apesar de alguns metais pesados e vestigiais serem necessários em quantidades mínimas para o seu funcionamento normal do organismo, eles podem ser tóxicos a níveis elevados, deste modo, a determinação do teor destes metais facilita a compreensão da sua toxicidade. A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceu limites de concentração de alguns metais em sedimentos, como é mostrado na tabela 7 que segue (Olayinka-Olagunju *et al.*, 2021).

Tabela 7: Limites de concentração de metais em sedimentos estabelecidos pela OMS.

Teor de metais (mg/kg)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
OMS	2000	10	3 - 30	5 - 15	500	20	500	100

A seguir é apresentada a discussão dos metais determinados no trabalho e que constam nos limites estabelecidos pela OMS.

Arsênio (As)

As amostras dos sedimentos do estuário apresentaram concentrações de As que variam de 410.53 mg/kg a 781.62 mg/kg e estes valores mostram que todas amostras apresentam valores abaixo do limite máximo admissível pela OMS (2000 mg/kg), como é mostrado no gráfico da figura 7.

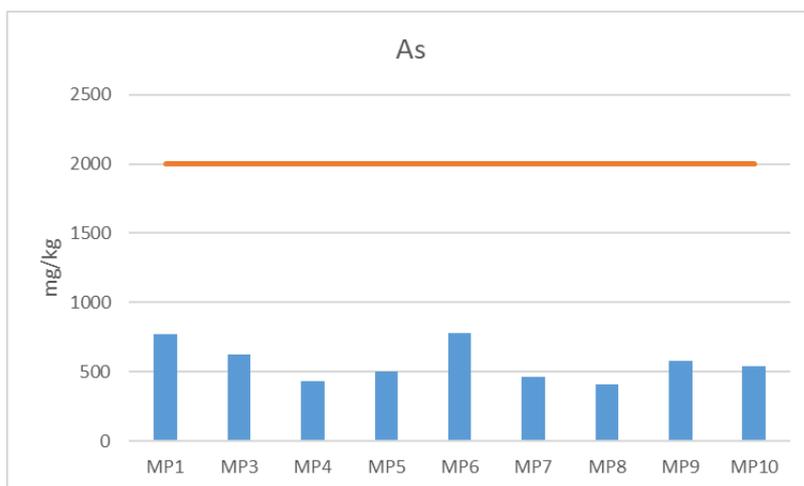


Figura 7: Comparação das concentrações de As do EES com o valor máximo estabelecido pela OMS.

Cádmio (Cd)

As amostras de sedimentos do estuário apresentam concentrações de Cd que variam de 20.02 mg/kg a 68.15 mg/kg. Todas as amostras apresentam valores de concentração acima do valor limite estabelecido pela OMS (10 mg/kg), como é apresentado no gráfico da figura 8.

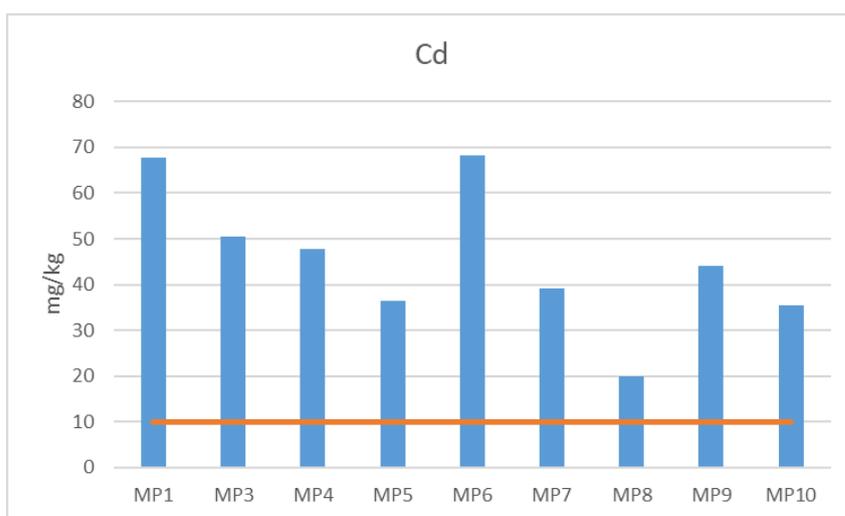


Figura 8: Comparação das concentrações de Cd do EES com o valor máximo estabelecido pela OMS.

Crómio (Cr)

As amostras de sedimentos do estuário apresentam concentrações de Cr que variam de 51.60 mg/kg a 126.03 mg/kg. Todas as amostras apresentam valores acima do limite estabelecido pela OMS (30 mg/kg), como é apresentado no gráfico da figura 9.

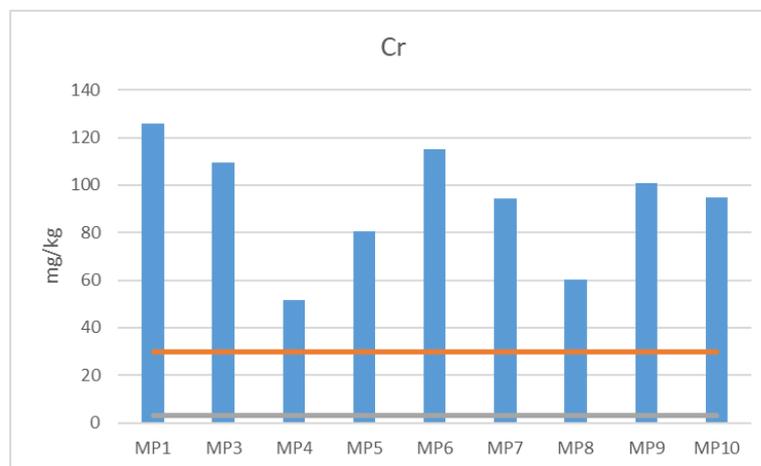


Figura 9: Comparação das concentrações de Cr do EES com os valores mínimo e máximo estabelecidos pela OMS.

Cobre (Cu)

As amostras de sedimentos do estuário apresentam concentrações de Cu que variam de 58.53 mg/kg a 154.72 mg/kg. Todas as amostras apresentam valores de concentração acima do limite estabelecido pela OMS (15 mg/kg), como é apresentado no gráfico da figura 10.

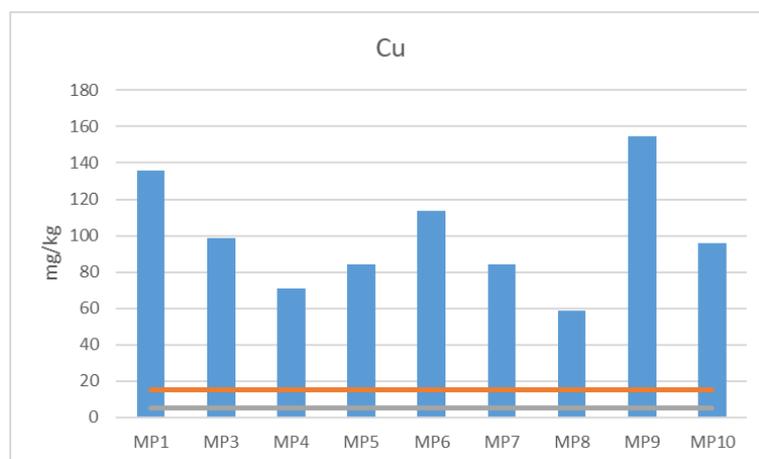


Figura 10: Comparação das concentrações de Cu do EES com os limites mínimo e máximo estabelecidos pela OMS.

Manganês (Mn)

As amostras de sedimentos do estuário apresentam concentrações de Mn que variam de 78.92 mg/kg a 277.76 mg/kg. Todas as amostras apresentam valores de concentração acima do limite máximo estabelecido pela OMS (20 mg/kg), como é apresentado no gráfico da figura 11.

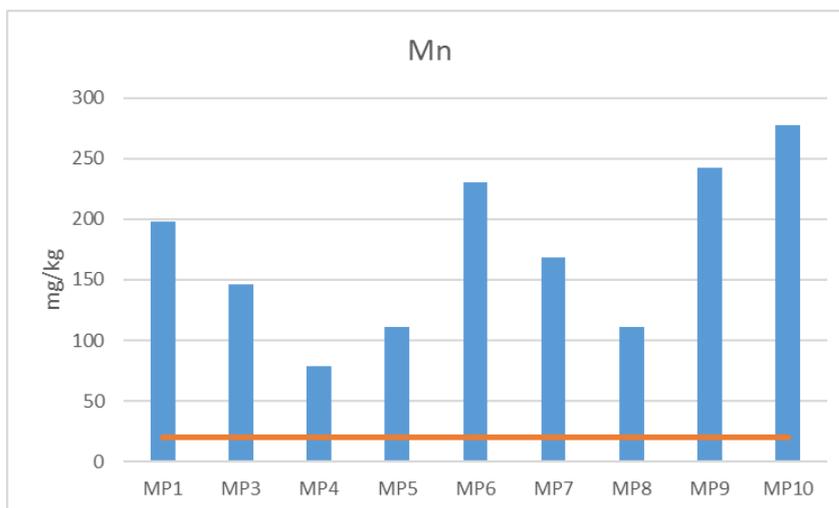


Figura 11: Comparação das concentrações de Mn do EES com o valor máximo estabelecido pela OMS.

Chumbo (Pb)

As amostras de sedimentos do estuário apresentam concentrações de Pb que variam de 138.90 mg/kg a 347.42 mg/kg. Todas as amostras apresentam valores de concentração abaixo do limite estabelecido pela OMS (500 mg/kg), como é apresentado no gráfico da figura 12.

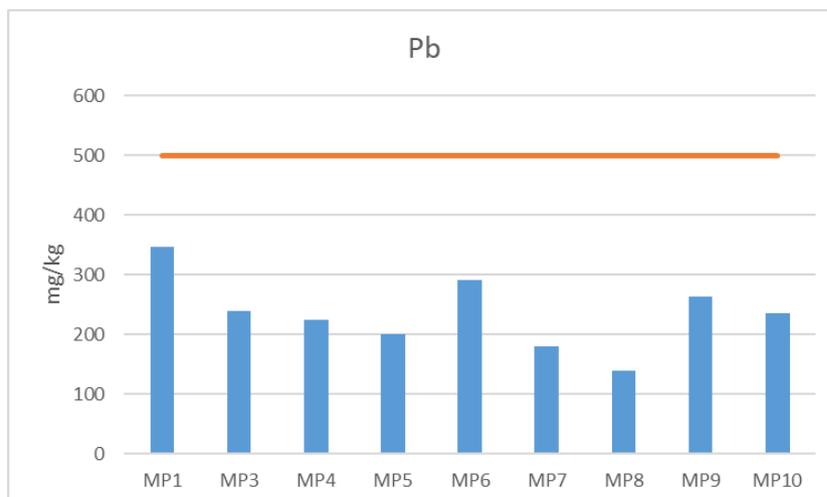


Figura 12: Comparação das concentrações de Pb do EES com o valor máximo estabelecido pela OMS.

Zinco (Zn)

As amostras de sedimentos do estuário apresentam concentrações de Zn que variam de 62.85 mg/kg a 331.23 mg/kg; a maioria das amostras está acima do limite estabelecido pela OMS (100 mg/kg), com exceção das amostras MP4, MP5 e MP8, que apresentam concentrações abaixo do limite estabelecido. A comparação é apresentada no gráfico da figura 13.

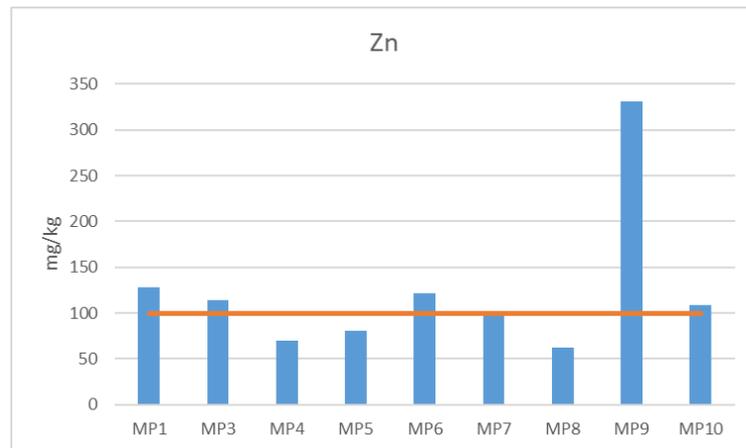


Figura 13: Comparação das concentrações de Zn do EES com o valor máximo estabelecido pela OMS.

7.3. Comparação entre a época seca e a época chuvosa

A seguir será feita a comparação dos resultados obtidos na época seca e época chuvosa, no mesmo estuário e nos mesmos pontos de amostragem no Estuário Espírito Santo em Maputo.

A tabela 8 mostra os resultados obtidos por Mavila (2022) correspondentes à época seca.

Tabela 8: Concentrações dos metais em mg/kg do Estuário Espírito Santo na época seca. Fonte: Mavila (2022).

Metal	Amostras de sedimentos do Estuário Espírito Santo								
	S.1	S.3	S.4	S.5	S6	S7	S8	S9	S10
As	454.25 ± 0.15	498.46 ± 0.16	482.68 ± 0.16	549.38 ± 0.17	418.88 ± 0.14	351.68 ± 0.13	502.02 ± 0.16	198.42 ± 0.12	403.30 ± 0.12
Cd	41.85 ± 0.18	28.98 ± 0.18	17.89 ± 0.18	18.99 ± 0.18	149.82 ± 0.04	207.57 ± 0.15	32.08 ± 0.18	39.19 ± 0.18	3.75 ± 0.19
Cr	158.16 ± 0.11	135.40 ± 0.11	122.94 ± 0.11	132.09 ± 0.11	221.93 ± 0.10	260.66 ± 0.10	119.34 ± 0.11	14.15 ± 0.13	14.28 ± 0.13
Cu	4772.06 ± 0.15	4304.10 ± 0.15	3372.10 ± 0.14	3751.62 ± 0.15	20668.24 ± 0.39	29105.01 ± 0.53	3745.49 ± 0.15	816.81 ± 0.13	1923.09 ± 0.13
Mn	190.43 ± 0.06	16.25 ± 0.07	7.41 ± 0.07	7.70 ± 0.07	10.08 ± 0.07	6.60 ± 0.07	19.48 ± 0.07	0.35 ± 0.08	0.36 ± 0.08
Pb	342.64 ± 0.15	183.88 ± 0.15	26.92 ± 0.18	612.99 ± 0.23	281.68 ± 0.15	425.99 ± 0.17	159.53 ± 0.15	204.53 ± 0.015	206.45 ± 0.15
Zn	449.96 ± 0.14	766.61 ± 0.28	488.08 ± 0.15	537.73 ± 0.17	163.16 ± 0.12	93.44 ± 0.13	693.51 ± 0.24	315.97 ± 0.12	318.78 ± 0.12

Arsénio (As)

No caso de As para a época chuvosa, nos pontos MP1, MP3, MP6, MP7, MP9 e MP10 houve um aumento na concentração e nos pontos MP4, MP5 e MP8, houve diminuição da concentração em relação à época seca. Nos pontos MP4 e MP5, ainda que os valores sejam próximos, há uma diminuição significativa na época chuvosa. E ainda as concentrações na época chuvosa, quando maiores que na época seca, podem chegar a quase o dobro. Essa variação é mostrada no gráfico da figura 14.

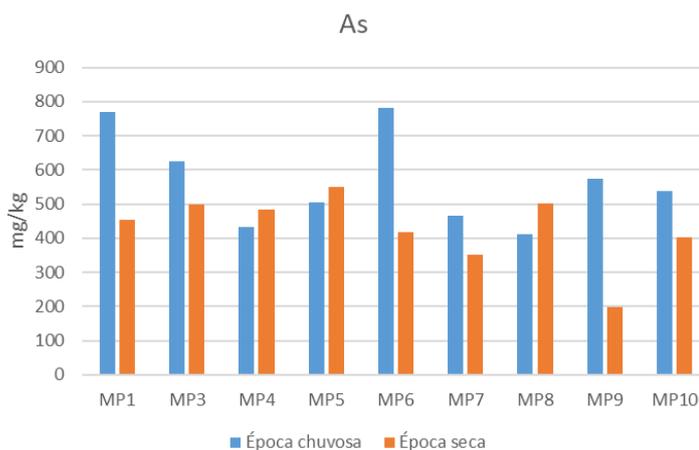


Figura 14: Variação da concentração de As nas épocas seca e chuvosa.

Cádmio (Cd)

Para Cd, os MP6, MP7 e MP8 apresentaram diminuição nos valores de concentração na época chuvosa enquanto que as amostras MP1, MP3, MP4, MP5, MP9 e MP10 apresentaram um aumento na concentração durante a época chuvosa. Para MP6 e MP7, os teores são cerca de 3 e 4-5 vezes maiores na época seca como é ilustrado no gráfico da figura 15:

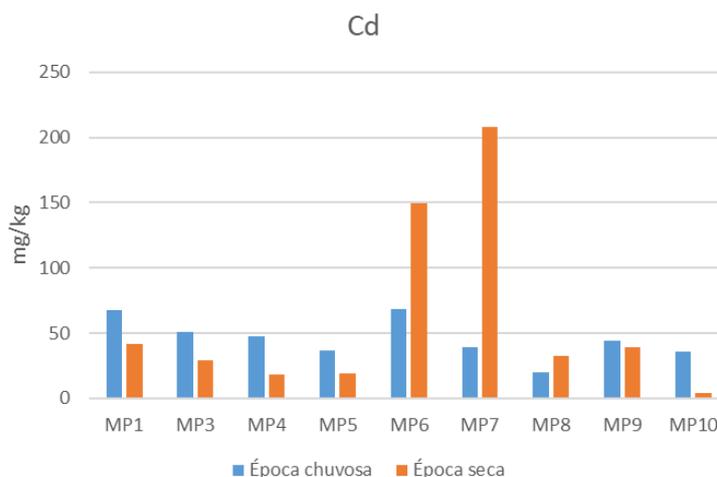


Figura 15: Variação da concentração de Cd nas épocas seca e chuvosa.

Crómio (Cr)

Na época chuvosa, houve uma diminuição da concentração de Cr, para a maioria das amostras. As amostras MP1, MP3, MP4, MP5, MP6, MP7, MP8 apresentaram valores de concentração baixos na época chuvosa, e as amostras MP9 e MP9 apresentaram valores altos de concentração em relação à época seca. Para MP6 e MP7, as concentrações são 2 e 3 vezes maiores na época seca. O gráfico da figura 16 mostra essa variação.

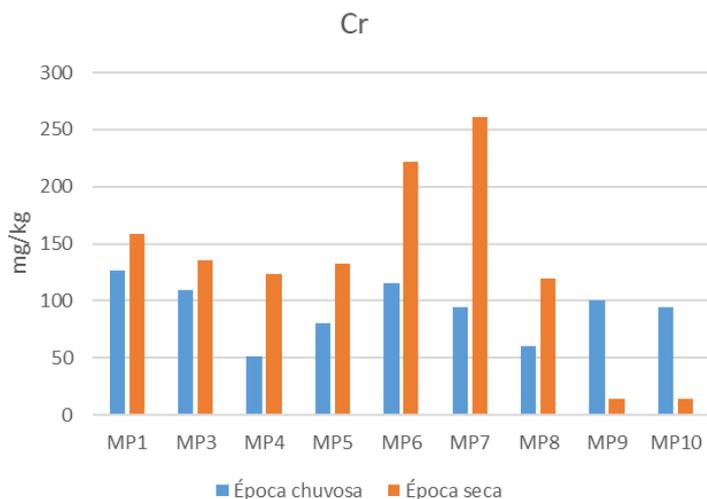


Figura 16: Variação da concentração de Cr nas épocas seca e chuvosa

Cobre (Cu)

Todas as amostras de Cu na época chuvosa apresentaram valores de concentração muito abaixo das amostras da época seca, ou seja, houve diminuição da concentração de Cu na época chuvosa em relação à época seca. Todas as concentrações são maiores na época seca, com valores anormalmente elevados para MP6 e MP7, como é mostrado no gráfico da figura 17.

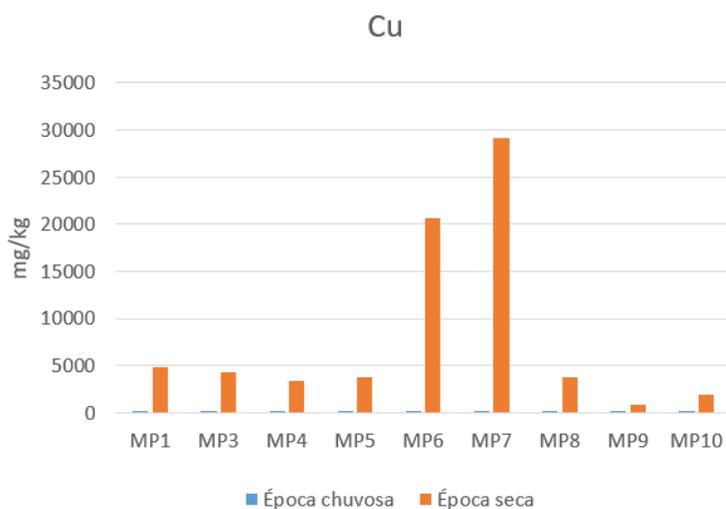


Figura 17: Variação da concentração de Cu nas épocas seca e chuvosa

Manganês (Mn)

Para manganês, em todas amostras analisadas os valores de concentração na época chuvosa estão acima dos valores da época seca, o que indica um aumento na concentração de manganês na época chuvosa. Para MP1 o aumento não é significativo e de MP3 a MP10, os valores das concentrações são muitíssimo elevados na época chuvosa. O gráfico da figura 18, mostra essa variação.

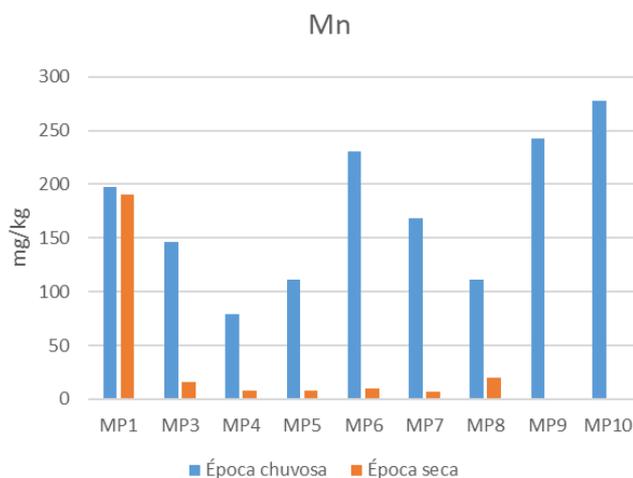


Figura 18: Variação da concentração de Mn nas épocas seca e chuvosa.

Chumbo (Pb)

Para o caso de Pb, nas amostras dos pontos MP1, MP3, MP4, MP6, MP9 e MP10 os valores de concentração na época chuvosa são maiores em relação aos da época seca, enquanto que nas amostras MP5, MP7 e MP8, os valores de concentração na época chuvosa são menores. Para MP1 e MP6, a variação não é significativa e para MP5 e MP7, as concentrações são 3 e 2 vezes maiores na época seca. como é ilustrado no gráfico da figura 19.

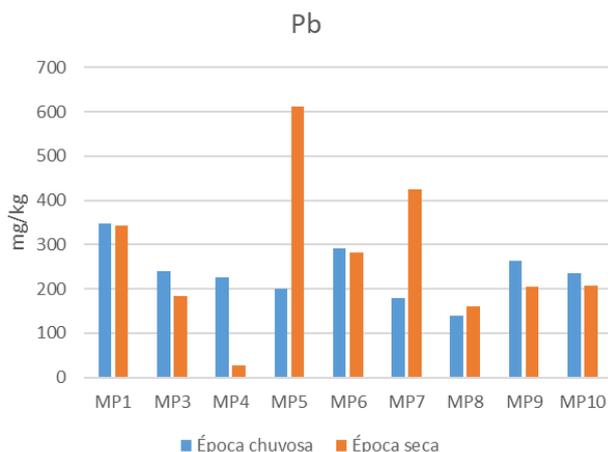


Figura 19: Variação da concentração de Pb nas épocas seca e chuvosa.

Zinco (Zn)

No caso de Zinco, na maioria das amostras da época chuvosa houve uma diminuição da concentração. As amostras MP1, MP3, MP4, MP5, MP6, MP8 e MP10 apresentaram valores de concentração abaixo dos valores da época seca e somente as amostras MP7 e MP9 apresentaram valores de concentração maiores em relação à época seca. Nos pontos onde as concentrações são maiores na época seca, podem chegar a ser cerca de oito vezes maiores como é ilustrado na figura 20.

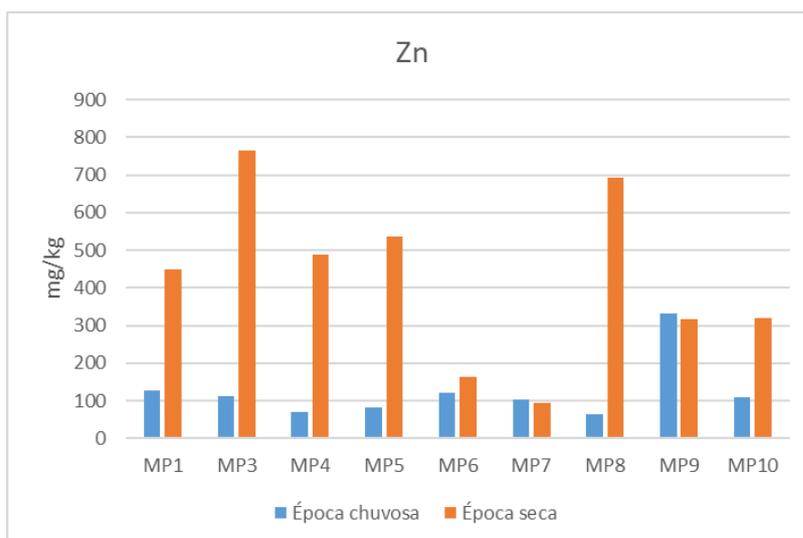


Figura 20: Variação da concentração de Zn nas épocas seca e chuvosa.

7.4. Comparação com outros estudos

Soares (2006) também analisou a influência da sazonalidade na concentração dos metais pesados em sedimentos e observou que houve uma diminuição na concentração de alguns metais tais como Ca, Cr, Fe, Mg, Mn e Zn durante a época chuvosa. Ainda Ali *et al.* (1999) citado em Soares (2006) em seus estudos apresentaram valores mais baixos dos metais Cu, Zn, Fe, Mn, Ni e Pb no período chuvoso. Este comportamento também foi verificado nas análises do presente trabalho, excepto para As e Mn que apresentaram valores altos de concentração na época chuvosa para a maioria dos pontos.

Segundo Soares (2006) é possível que o aparecimento de valores baixos dos metais na época chuvosa seja influenciado pela diluição provocada pelo aumento do volume de água e ainda devido ao menor tempo de permanência do sedimento no ecossistema aquático permitindo que

os metais possam ser libertados para a coluna de água. Esse ponto também é defendido por Edokpavi *et al.* (2017), ao afirmar que na época chuvosa a tendência é de diminuir a concentração dos metais pesados e acrescenta que para a época seca, espera-se que haja aumento da concentração dos metais devido à redução do volume e fluxo de água e ao aumento da evaporação.

Entretanto para este estudo verificou-se um desvio a essa tendência como é no caso de Mn. Segundo Islam *et al.* (2015), esse desvio pode se dar ao facto da realização de actividades industriais e portuárias arredores do estuário ou nas proximidades dos rios que desaguam no estuário. E como foi mencionado previamente, segundo Camal (2014), nos arredores do Estuário Espírito Santo, localiza-se o porto de Maputo, onde são realizadas várias actividades que servem de fonte de geração de vários metais, como Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Co, Se, Ni, Tl, U e Zn, que eventualmente são arrastados até aos corpos de água estuarinos.

Outra possível razão é apresentada por Edokpavi *et al.* (2017) que afirma que devido ao alto volume e fluxo maior de água na época chuvosa, há maior arraste de contaminantes até ao estuário, enquanto que na época seca, há um menor arraste de contaminantes pelos rios até ao estuário.

8. CONCLUSÕES

O principal objectivo do trabalho que é determinar os teores de metais pesados em sedimentos do Estuário Espírito Santo na época chuvosa foi cumprido, a partir de análises qualitativas e quantitativas.

Na análise qualitativa, pelo método de XRF foram identificados no total 37 elementos nas amostras sedimentos. Devido à presença desses metais é possível concluir que a poluição dos estuários não é somente de fontes naturais, mas também é proveniente de fontes antropogénicas, desde as actividades industriais, mineiras, portuárias e de descargas dos esgotos chegando aos estuários através dos rios que desaguam o estuário.

Foi possível determinar quantitativamente os metais nos estuários pelo método de ICP-OES, e a partir da determinação das concentrações foi possível comparar os resultados experimentais com os limites estabelecidos pela OMS. Dessa comparação conclui-se que a maioria dos metais apresenta níveis de concentração acima do limite admissível, excepto para os metais As e Pb, o que representa um risco para a biodiversidade local e ao Homem.

A partir da determinação quantitativa, foi possível também comparar os resultados da época chuvosa com os da época seca e constatou-se um aumento dos níveis de concentração para a maioria dos metais na época chuvosa, excepto para Zn e Cu, que apresentaram uma diminuição nos níveis de concentração na época chuvosa.

9. RECOMENDAÇÕES

- Evitar o consumo dos peixes, mariscos e outras espécies marinhas provenientes do estuário e proximidades;
- Análise de outros parâmetros como pH, oxigênio dissolvido e salinidade, para estudar a sua influência sazonal na concentração dos metais pesados.
- Realização de campanhas de conscientização das comunidades locais acerca da importância da preservação e boa gestão dos ambientes estuarinos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguiar, J. E. (2007). *Comparação de Metodologias para Caracterização da Geoquímica de Metais-traço em Sedimentos da Plataforma Continental do Ceará*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará.
2. Asfora, V. K. (2010). *Fluorescência de Raios-X por Dispersão de energia aplicada a caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.
3. Astatkie, H., Ambelu, A., Mengistie, E. (2021). Contamination of Stream Sediment With Heavy Metals in the Awetu Watershed of Southwestern Ethiopia. *Frontiers in Earth Science*: **9**(658737). doi: 10.3389/feart.2021.658737.
4. Bene, M. (1999). *Relação entre a Avifauna e Macróbentos no Estuário Espírito Santo*. Trabalho de Licenciatura, Faculdade de Ciências, Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Eduardo Mondlane, Maputo.
5. Boss, C. B., Fredeen, K. J. (2004). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 3ª edição. PerkinElmer, Inc. USA.
6. Brouwer, P. (2010). *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. (3ª ed.). PANalytical BV. Netherlands. Acedido em 23, Julho, 2023, em: <https://www.chem.purdue.edu/xray/docs/Theory%2520of%2520XRF.pdf>.
7. Caeiro, S., Costa, M. H., Ramos, T. B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., Medeiros, G., Painho M. (2005). Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*. **5**: 151-169. Acedido em 22, Julho, 2023, em: <https://www.researchgate.net/publication/222564133>.
8. Camal, D. I. (2014). *Análise da logística nos portos de Moçambique e seu Hinterland*. Tese de Mestrado em Logística. Instituto Superior de Contabilidade e Administração do Porto, Portugal. Acedido em 17, Setembro, 2024, em: https://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/5694/1/DM_DeniseCamal_2014.pdf.pdf
9. Cardoso, P. C. S.; Lima, P. L.; Bahia, M. O.; Amorim, M. I. M.; Burbano, R. R.; Farias, R. A. F. (2001). Efeitos biológicos do mercúrio e seus derivados em seres humanos: uma revisão bibliográfica. *Revista Paraense de Medicina*. **15**(4): 51-58. Belém. Acedido em 2, Maio, 2025, em: <https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/pt/lil-314726>.

10. Castro, S. V. (2006). *Efeitos de Metais Pesados Presentes na Água sobre a Estrutura das Comunidades Bentônicas do Alto Rio das Velhas-Mg*. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.
11. Costa, C. R., Olivi, P., Botta, C. M. R., Espindola, E. L. G. (2008). Toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*. 31(7). São Paulo. Acedido em 2, Maio, 2025, em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038>.
12. Edokpayi, J. N., Odiyo, J. O., Popoola, E. O., Msagati, T. A. M. (2017). Evaluation of temporary seasonal variation of heavy metals and their potential ecological risk in Nzhelele River, South Africa. *Open Chemistry*. **15**: 272-282. Acedido em 17, Setembro, 2024, em: <https://doi.org/10.1515/chem>.
13. Fernandes, A., Alves, B. (2017). *Dos estuários e das propriedades gerais dos espaços estuarinos*. XI Congresso da Geografia Portuguesa. Porto. Acedido em 18, Setembro, 2023, em: <https://www.researchgate.net/publication/321882988>.
14. Ferreira, R. J. S. (2001). *Determinação de metais traço em sedimentos de rios: caso da Bacia Itaijai-açu*. Dissertação de Mestrado em Química Analítica. Universidade Federal de Santa Catarina. Brasil. Acedido em 26, Abril, 2023, em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/79773>.
15. Fukumoto, M. M. (2007). *Determinação da história deposicional recente do Alto Estuário Santista, com base nos teores de metais e na suscetibilidade magnética dos sedimentos*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
16. Islam, M. S., Uddin, M. K., Tariq, M. S., Shammi, M., Kamal, A. K. I., Sugano, T., Kurasaki, M., Saito, T., Tanaka, S., Kuramitz, H. (2015). Alteration of Water Pollution Level with the Seasonal Changes in Mean Daily Discharge in Three Main Rivers around Dhaka City, Bangladesh. *Environments 2015*, **2**(3):280-294. Acedido em 17, Setembro, 2024, em: <https://doi.org/10.3390/environments2030280>.
17. Kempenaers, L. (2020). *The Basics of Elemental Analysis with XRF-Q&A*. Malvern Panalytical. Acedido em 12, Setembro, 2024, em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/learn/knowledge-center/insights/the-basics-of-elemental-analysis-with-xrf-qa>.
18. Koury, J. C., Oliveira, C. V., Donangelo, C. M. (2007). Association between copper plasma concentration and copper-dependent metalloproteins in elite athletes. *Revista*

- Brasileira de Medicina do Esporte*. **13**(4). Acedido em 12, Setembro, 2024, em: <https://www.scielo.br/j/rbme/a/Ws8M9wfjJd67bRXXMHyDtpFF/?format=pdf&lang=en>.
19. Lenntech. (2024) *Periodic Table*. Acedido em 17, Setembro, 2024, em: <https://www.lenntech.com/periodic/periodic-chart.htm>.
20. Levine, M. (2021). ICP-OES: *química de ICP, análise de ICP-OES, fortalezas y limitaciones*. Universidad Ariel. Acedido em 17, Agosto, 2023, em: <https://www.news-courier.com/analysis/articles/icp-oes-icp-chemistry-icp-oes-analysis-strengths-and-limitations-342265>.
21. Malhadas, M. S., Leitão, P. C., Ribeiro, J., Silva, A., Leitão, P., Cota, T. (2012). Sistema integrado de simulação de cheias no Estuário do Espírito Santo (Baía de Maputo, Moçambique). *2^{as} Jornadas de Engenharia Hidrográfica*. Lisboa. Acedido em 23, Julho, 2023, em <https://www.researchgate.net/publication/345807073>.
22. Mavila, C. C. (2022). *Determinação de Metais pesados em Sedimentos para a Avaliação dos Ambientes Aquáticos dos Estuários: Espírito Santo e Púnguê em Mocambique*. Trabalho de Licenciatura. Universidade Eduardo Mondlane. Maputo.
23. Miller, J. N., Miller, J. C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 6^a edição. Pearson. Londres.
24. Nascimento, R. C. M., Costa, C. R., Magarotto, M. G., Silva-Calvacanti, J. S., Costa, M. F. (2020). Qualidade da água de três estuários tropicais expostos a diferentes níveis de urbanização. *Revista de Gestão Costeira Integrada*: **20**(3):169-178. Acedido em 24, Julho, 2023, em: http://www.aprh.pt/rgci/pdf/rgci-n284_Nascimento.pdf.
25. Niencheski, L. F., Machado, E. D., Silveira, I. M. O., Montes, M. J. F. (2014). Metais traço em peixes e filtradores em quatro estuários da costa brasileira. *Tropical Oceanography*: **42**(1): 94-93. Recife. Acedido em 16, Setembro, 2023, em: <https://periodicos.ufpe.br/revistas/index.php/TROPICALOCEANOGRAPHY/article/download/5886/5143/10771>.
26. Olayinka-Olagunju, J. O., Dosumu, A. A., Olatunji-Ojo, A. M. (2021). Bioaccumulation of Heavy Metals in Pelagic and Benthic Fishes of Ogbese River, Ondo State, South-Western Nigeria. *Water, Air & Soil Pollution*. **232**(2). Nigéria. Acedido em 31, Outubro, 2023, em: <https://doi.org/10.1007/s11270-021-04987-7>.
27. Oliveira, R. C. B., Marins, R. V. (2011). Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes

- para o Ambiente Aquático: Revisão. *Revista Virtual de Química*: 3(2): 88-102. Fortaleza-CE. Acedido em 23, Julho, 2023, em <http://www.uff.br/rvq>.
28. Perina, F. C., Abessa, D. M. S. (2020). Contamination and toxicity in a subtropical Estuarine Protected Area influenced by former mining activities. *Ocean And Coastal Research*. 68(20313). São Paulo. Acedido em 24, Julho, 2023, em <http://dx.doi.org/10.1590/S2675-28242020068313>.
29. Santana, L. M. B. M., Lotufo, L. V. C., Abessa, D. M. S. (2015). A Contaminação Antrópica e Seus Efeitos em Três Estuários do Litoral do Ceará, Nordeste do Brasil – Revisão. *Arquivos de Ciências do Mar*. 48(2): 93-115. Acedido em 17, Julho, 2023, em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/28660>.
30. Santos, E. J. (2007). *Determinação de Elementos Formadores de Hidretos e Mercúrio em Amostras Ambientais e Biológicas com Amostragem em Suspensão por Geração Química de Vapor Acoplada à Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado*. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Acedido em 23, Julho, 2023, em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/89614>.
31. Santos, S. S., Gama E. M., da França, R. S., Souza, A. S., Matos, R. P. (2013). *Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas*. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer: 9(17). Goiânia. Acedido em 23, Julho, 2023, em: <https://www.conhecer.org.br/enciclop/2013b/MULTIDISCIPLINAR/espectrometria.pdf>.
32. Silva, M. C. (2000). Estuários – Critérios Para Uma Classificação Ambiental. *RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos*: 5(1): 25-35. Lisboa.
33. Skoog D., West D., Holler F., Crouch S. (2006). *Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição norte-americana*. Editora Thompson. São Paulo.
34. Soares, C. R. A. (2006). *Concentração de metais pesados em sedimento, água e macrófitas aquáticas em duas represas do município de Viçosa, MG*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais.
35. Souza, M. J. B. (2009). *Avaliação de Metais-Traço no Sedimento do Sistema Estuarino dos Rios Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim (Aracruz - Es)*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória.

36. Thermofisher. (2021) *XRF Technology in the Lab: XRF Tecnology for non-scientists*. Thermofisher Scientific. Acedido em 23, Julho, 2023, em: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/brochures/xrf-technology-lab-eBook-non-scientist-2019.pdf>.
37. Thompson, M. (2005). *Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF)*. Analytical Methods Committee. Acedido em 23, Julho, 2023, em: https://www.rsc.org/images/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-spectrometrytechnical-brief-21_tcm18-214849.pdf.
38. Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresunters*: **33**: 566-575. Dublin. Acedido em 26, Maio, 2023, em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF02414780.pdf>.
39. USEPA (2006). *Voluntary Estuary Monitoring Manual - Chapter 2: Overview, covering the science, the problems, and the solution*. United States Environmental Protection Agency. Acedido em 9, Abril, 2023, em: <https://www.epa.gov/nep/volunteer-estuary-monitoring-methods-manual>.
40. Villars, M. T., Delvigne, G. A. L. (2001). *Estuarine processes*. Universidad Nacional Autónoma de México. Cidade de México. Acedido em 23, Julho, 2023, em: http://www.sisal.unam.mx/labeco/LAB_ECOLOGIA/Lagunas_Costeras_files/estuarine%20Processes.pdf.
41. Virga, R. H. P.; Geraldo, L. P.; Santos, F. H. (2007). Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 27(4): 779-785. Campinas. Acedido em 2, Maio, 2025, em: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000400017>.
42. Yi, J., Lo, L. S. H., Liu, H., Qian, P-Y., Cheng, J. (2021) Study of Heavy Metals and Microbial Communities in Contaminated Sediments Along an Urban Estuary. *Frontiers in Marine Science*: **8**(741912). doi: 10.3389/fmars.2021.741912.

ANEXOS

Anexo 1. Procedimentos experimentais

A figura A1 mostra imagens das amostras dos sedimentos após a secagem.



Figura A1: Amostras de sedimento após a secagem.

A figura A2 mostra os equipamentos usados em uma das etapas da preparação da amostra.



a)



b)

Figura A2: Equipamentos utilizados na preparação das amostras: a) Centrifugador de marca *Biobase BKC-TLAB*; b) Estufa de marca *Biobase*.

A figura A3 mostra o espectrômetro utilizado para a determinação de metais em sedimentos.



Figura A3: Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) *SHIMADZU* modelo 9800.

A figura A4 mostra os padrões usados na preparação da curva de calibração normal.

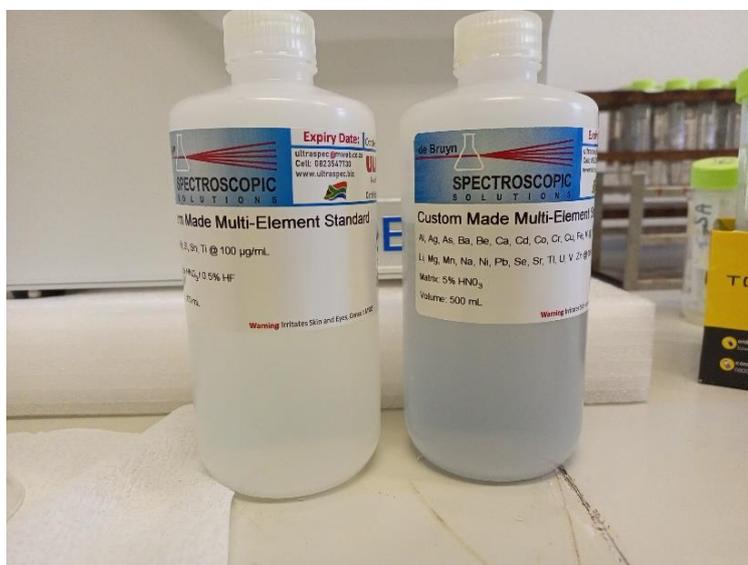


Figura A4: Solução padrão multielementos 100 µg/mL.

Anexo 2. Rectas de calibração normal obtidas por ICP-OES para a determinação de metais

Nas figuras A5, A6 e A7 são apresentadas as rectas de calibração dos metais analisados.

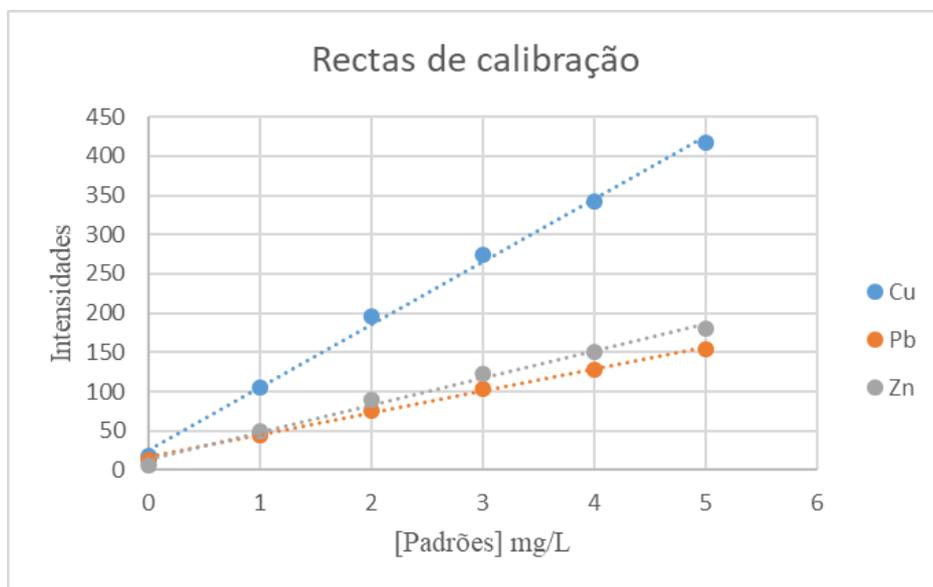


Figura A5: Rectas de calibração dos metais Cu, Pb e Zn.

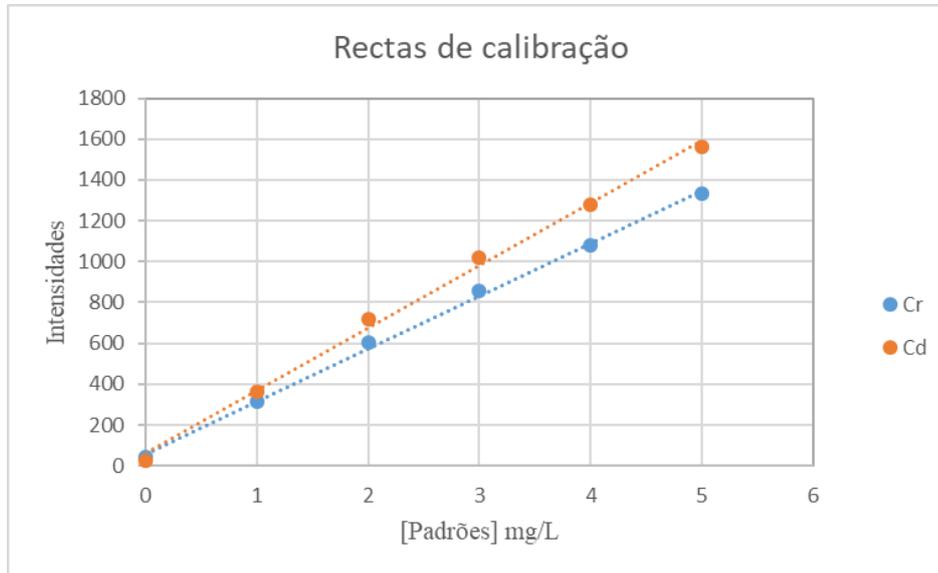


Figura A6: Rectas de calibração dos metais Cr e Cd.

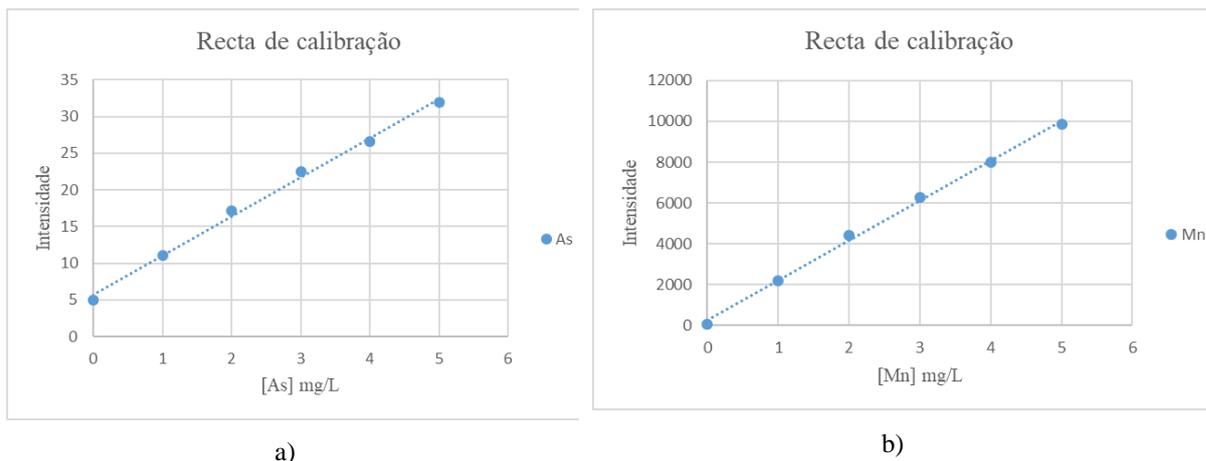


Figura A7: Rectas de calibração dos metais: a) As e b) Mn.

A tabela A1 apresenta as equações das rectas de calibração normal para os metais determinados.

Tabela A1: Equações de recta das curvas de calibração

<i>Metal</i>	<i>Equação da recta</i>	<i>R²</i>
<i>As</i>	$y = 5.3405x + 5.6633$	0.9954
<i>Cd</i>	$y = 306.18x + 62.614$	0.9968
<i>Cr</i>	$y = 257.3x + 61.955$	0.9982
<i>Cu</i>	$y = 79.764x + 26.092$	0.9974
<i>Mn</i>	$y = 1950.4x + 262.81$	0.9974
<i>Pb</i>	$y = 27.868x + 16.816$	0.997
<i>Zn</i>	$y = 34.475x + 13.415$	0.9921

Anexo 3: Resultados brutos

A tabela A2 apresenta as massas em gramas das amostras pesadas.

Tabela A2: Massa dos sedimentos para cada amostra dos pontos de amostragem

Amostra	MP1	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8	MP9	MP10
Massa (g)	0.5005	0.5002	0.5002	0.5004	0.5003	0.5003	0.5008	0.5005	0.5004

Na tabela A3 são apresentadas as intensidades lidas para cada amostra determinada por ICP-OES.

Tabela A3: Intensidades das amostras

Metais	Amostra de sedimentos								
	MP1	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP8	MP9	MP10
	Int.	Int..	Int.						
As	46.622	38.977	28.810	32.543	47.089	30.235	27.397	36.220	34.526
	46.976	39.113	28.772	32.625	47.772	30.795	27.848	36.620	34.418
Cd	269.673	217.690	209.142	174.086	271.002	180.524	123.317	197.568	171.968
	271.619	216.429	208.271	174.611	271.804	184.980	124.670	198.346	170.967
Cr	386.573	345.858	195.518	269.592	357.224	302.803	216.832	319.490	305.309
	386.509	340.396	194.070	268.308	358.879	307.710	217.558	323.183	306.856
Cu	134.893	104.968	82.249	93.914	117.207	92.368	72.601	149.725	102.583
	134.251	104.248	83.217	92.893	116.710	94.693	73.108	149.540	102.886
Mn	4137.467	3151.005	1801.458	2447.851	4765.957	3512.336	2434.588	5001.392	5625.625
	4114.525	3084.667	1803.851	2430.796	4758.765	3590.961	2440.766	4981.263	5743.334
Pb	113.531	83.558	79.531	73.080	97.965	66.862	56.121	90.836	82.620
	113.930	83.380	79.812	72.691	97.964	66.895	55.053	89.993	82.401
Zn	57.393	52.827	37.308	41.503	55.271	48.342	34.833	128.265	50.968
	57.979	52.385	37.510	41.014	55.750	49.402	35.405	127.178	50.943

Anexos 4: Resultados da análise de XRF

Nas figuras que se seguem são apresentados os espectros obtidos da análise qualitativa por XRF para cada amostra.

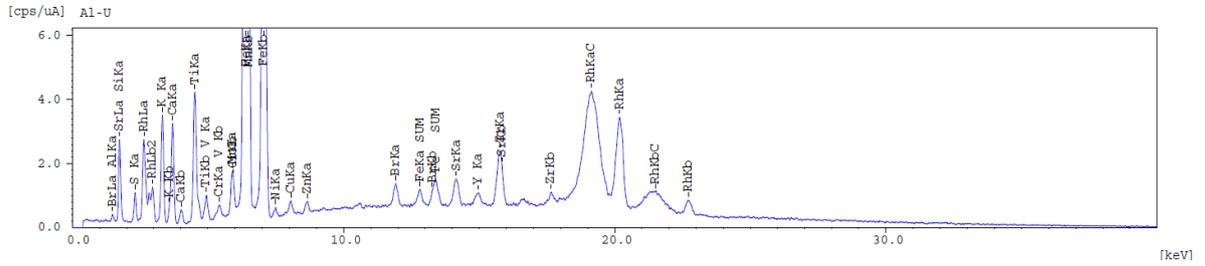


Figura A8: Espectro de raios-X da amostra MP1.

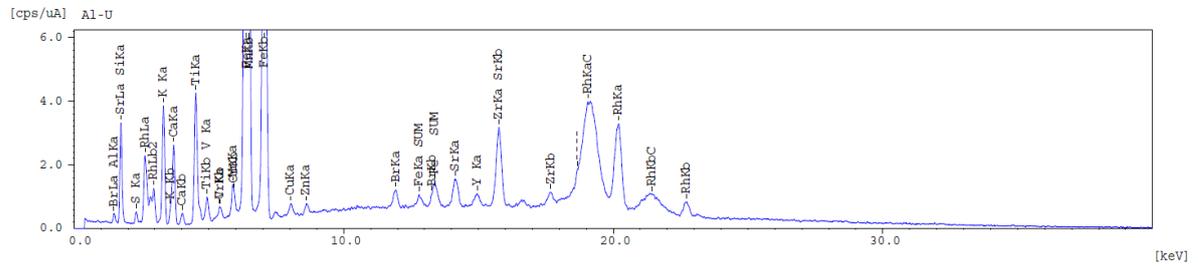


Figura A9: Espectro de raios-X da amostra MP3.

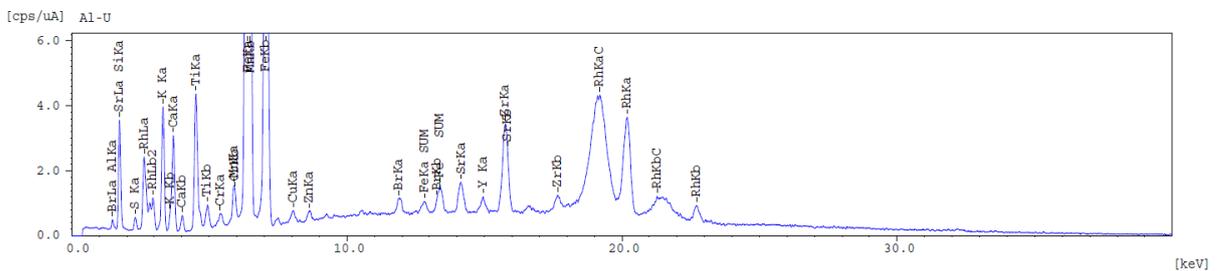


Figura A10: Espectro de raios-X da amostra MP4.

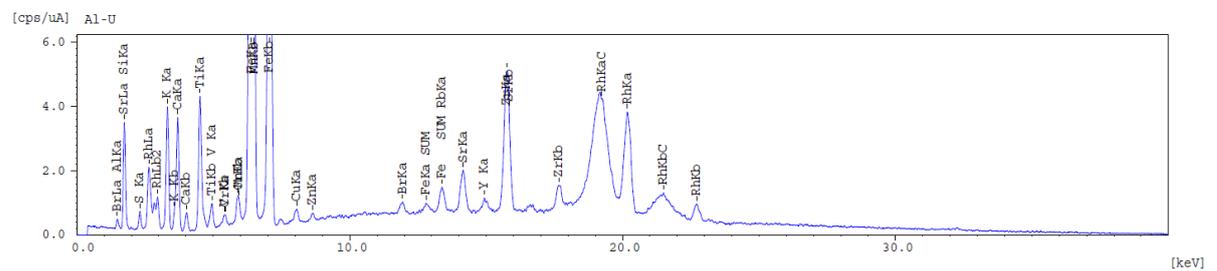


Figura A11: Espectro de raios-X da amostra MP5.

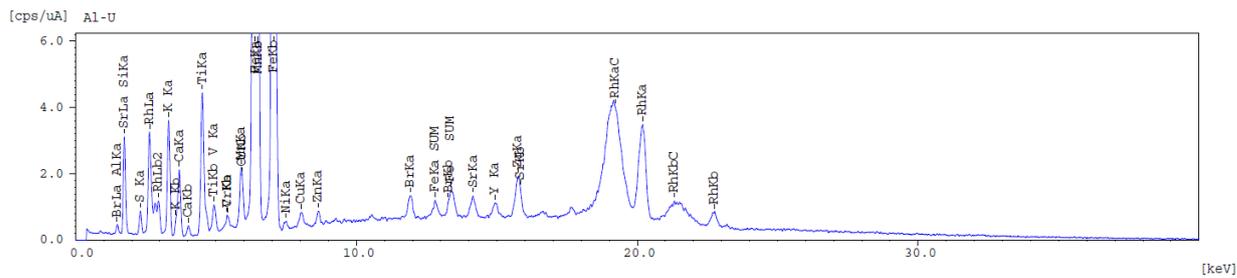


Figura A12: Espectro de raios-X da amostra MP6.

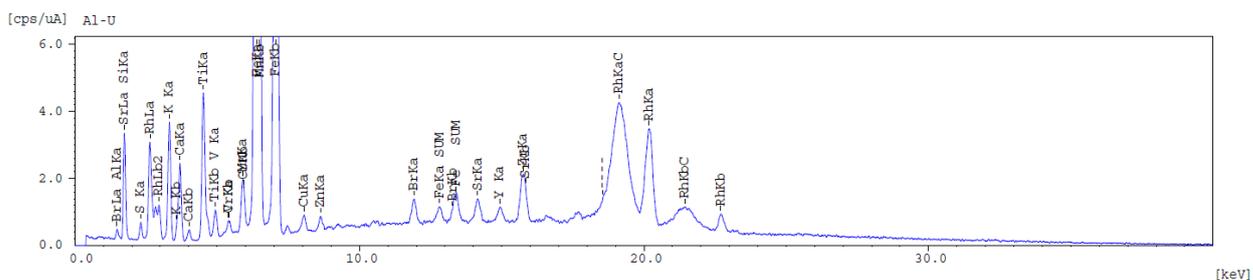


Figura A13: Espectro de raios-X da amostra MP7.

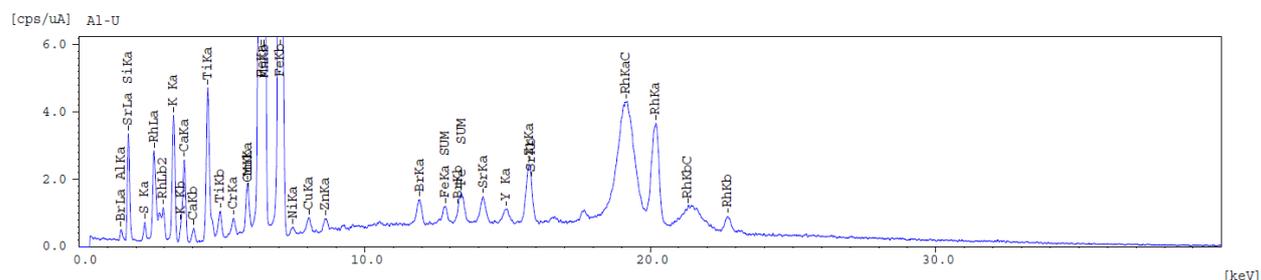


Figura A14: Espectro de raios-X da amostra MP8.

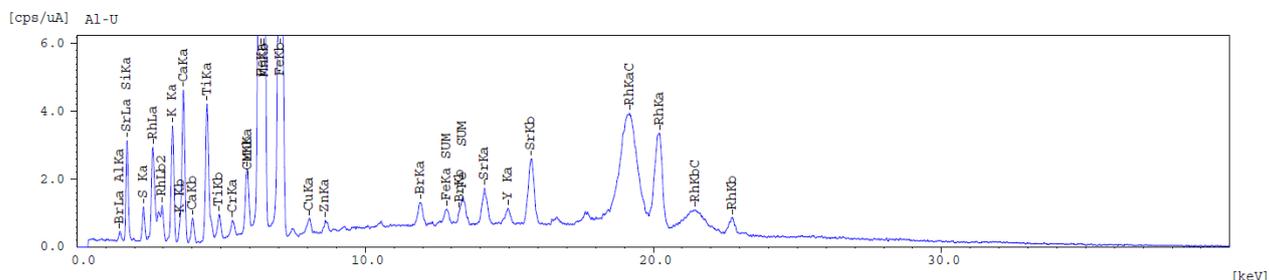


Figura A15: Espectro de raios-X da amostra MP9.

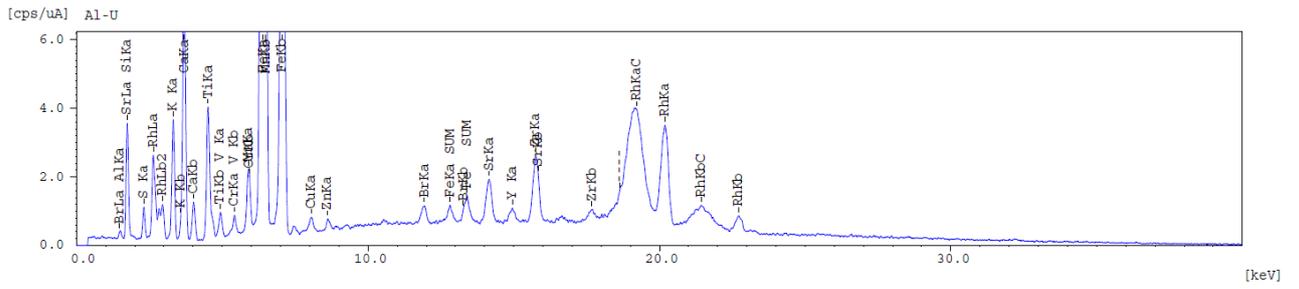


Figura A16: Espectro de raios-X da amostra MP10.