

ANÁLISES QUÍMICAS AMBIENTAIS UTILIZADAS NA MINERAÇÃO ARTESANAL E DE PEQUENA ESCALA (MAPE), DE OURO

Arol Josue Rojas*

Cristiano Morita Barrado*

Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo*

Resumo: A Mineração Artesanal e em Pequena Escala (MAPE), é um setor complexo e diversificado em grande parte do mundo sobre tudo em países em desenvolvimento. Abrange uma ampla gama de atividades, desde mineradores independentes informais em busca de subsistência até entidades formais de mineração comercial de pequena escala. Para muitos países, a (MAPE) é tanto uma importante fonte de subsistência quanto uma fonte de danos ambientais. É de amplo conhecimento que existe uma extensa gama de subprodutos desta atividade humana que, uma vez despejados em rios, costas e estuários, causam alterações ecológicas específicas. É o caso dos metais pesados. Por exemplo a (MAPE), de ouro é, por si só, a maior fonte de liberação intencional de mercúrio no mundo. Essa contaminação traz consequentes efeitos na vida de milhares de pessoas, tanto aquelas diretamente envolvidas nas atividades de mineração quanto aquelas que vivem nas proximidades. Devido esse fato, existem técnicas de Análises Químicas Ambientais muito utilizadas para tentar conhecer as dimensões da contaminação provocada por esta atividade. Nesta pesquisa serão desenvolvidas duas das mais amplamente empregadas para tal fim. Sendo elas a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

Palavras-chave: Espectrometria; Mineração; Ouro.

INTRODUÇÃO

Segundo O'Faircheallaigh e Corbet, (2016), a Mineração Artesanal e de Pequena Escala (MAPE) tornou-se uma atividade econômica globalmente importante nas últimas décadas. Estima-se que entre 20 e 30 milhões de pessoas estejam envolvidas na mineração em mais de 80 países, das quais entre 75 e 125 milhões

* Instituto de Química - UFCAT: arol.rojas@academico.ifpb.edu.br; cristiano@ufcat.edu.br; alberth@ufcat.edu.br.

dependem indiretamente da MAPE para seu sustento. A MAPE concentra-se na extração de diamantes, pedras preciosas e, particularmente, ouro (Au). De acordo com Male, Reichelt e Pocock, (2013), a mineração artesanal ou de pequena escala de ouro é praticada na África, América do Sul, Filipinas e Indonésia. A MAPE representa aproximadamente 10 a 15% da produção global anual de mineração. A mineração concentra-se em recursos de fácil acesso, geralmente próximos à superfície, esses depósitos minerais viáveis tendem a se esgotar rapidamente.

De acordo com Zolnikov, *et al.*, (2019), a mineração artesanal está implicada em sérios problemas de poluição ambiental e saúde humana. Seus resíduos, ao entrarem em contato com a água, reagem e liberam metais em suas diferentes formas, bem como íons como o hidrogênio, que a acidificam. A gravidade reside no fato de que esses metais são altamente tóxicos, biodisponíveis e não biodegradáveis o que facilita sua circulação no compartimento biótico do ecossistema.

Segundo Attiogbe, Mohammed e Kinslove, (2020), é inegável que a mineração contribui para o desenvolvimento econômico e social, mas, ao mesmo tempo, seus impactos ambientais são significativos, principalmente em fontes de água, que apresentam concentrações elevadas de metais pesados, ultrapassando os padrões de qualidade da água. De acordo com Siddiqui e Pandey, (2019), esses impactos ambientais não se restringem à água, mas também se distribuem no solo próximo às áreas de mineração de ouro, onde a principal fonte é o mercúrio, que apresenta sérios efeitos sobre a saúde humana.

Devido esses fatos ocasionados pela MAPE, entram neste cenário diversas técnicas analíticas de laboratório como as espectrometrias, neste caso a Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), que são cruciais na mineração de ouro para exploração, monitoramento ambiental e controle de processos, permitindo a identificação e quantificação de elementos como ouro e contaminantes (arsênio, chumbo) no solo, água e ar, o que garante eficiência, reduz custos e minimiza o impacto ecológico, oferecendo análises rápidas, precisas e não destrutivas. Dito de outra forma as espectrometrias são ferramentas essenciais para uma mineração de ouro mais sustentável e eficiente, fornecendo informações detalhadas sobre a composição dos materiais e o meio ambiente. Entregando alta sensibilidade e precisão para metais traço em matrizes complexas (água, solo).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Mercúrio e a Mineração de Ouro

Segundo Español, (2012), o mercúrio é um elemento natural de origem magmática, que emana como produto da desgaseificação ao longo de falhas profundas, um processo que continua até hoje. Seu símbolo químico é Hg, derivado da palavra grega *hydrargyrum*, que significa prata líquida. Possui número atômico 80, massa molecular 200,6, ponto de fusão de $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, densidade de 13,55, pressão de vapor de $1,22 \times 10^{-3}\text{ mm}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($2,8 \times 10^{-3}\text{ mm}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$) e solubilidade em água de $6 \times 10^{-6}\text{ g/100 mL}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Em sua forma pura, o mercúrio é um metal pesado, branco-prateado, líquido em condições normais de temperatura e pressão.

De acordo com Weinberg, (2010), na verdade, é o único elemento metálico que é líquido à temperatura ambiente, portanto, um recipiente aberto contendo mercúrio metálico, exposto a um ambiente fechado, libera vapor suficiente para saturar a atmosfera; é um mau condutor de calor, mas um bom condutor de eletricidade. Possui sete isótopos estáveis com as seguintes porcentagens de abundância: ^{195}Hg (0,15%), ^{198}Hg (10,1%), ^{199}Hg (17,0%), ^{200}Hg (23,3%), ^{201}Hg (13,2%), ^{202}Hg (29,6%) e ^{204}Hg (6,7%).

Para Adriano, (2001), o mercúrio tem sido, é e provavelmente um elemento extraordinário devido às suas características físico-químicas, as diferentes facetas ou espécies em que ocorre, capaz não só de formar ligações com outros elementos para criar sais, mas também com uma grande afinidade pelo carbono, o que sem dúvida lhe confere um efeito particularmente prejudicial na biosfera, à medida que se acumula e é amplificado ao se mover pelas cadeias alimentares.

De acordo com Español, (2012), seus efeitos na saúde humana lhe conferiram um lugar único entre as toxinas de relevância global, levando a acordos, inimagináveis em outros tempos, para seu controle e eventual eliminação de muitas das atividades em que é utilizado e tem sido indispensável até agora. Muitas mortes e doenças custaram o acordo de uma série de medidas vinculativas, em pleno reconhecimento do risco que a mobilidade excessiva desse elemento na natureza representa para o futuro da humanidade. No entanto, de nossa perspectiva, isso é insuficiente, pois carece das ferramentas e do conhecimento para avaliar o verdadeiro impacto que esse elemento pode estar causando nos ecossistemas e em suas populações, deixando um equilíbrio por um fio. Embora dinâmico, esse equilíbrio não é capaz de

garantir reajustes dentro do horizonte temporal que nos permitam estar a salvo de um possível colapso.

Segundo Donkor, *et al.*, (2006), o mercúrio não se decompõe nem se degrada em substâncias inofensivas; apenas muda de estado e natureza química, o que significa que, uma vez em circulação na biosfera, não desaparece. Portanto, é uma das principais preocupações globais em termos de poluição. Segundo Laino-Guanes, *et al.*, (2015), o mercúrio destaca-se entre os metais com maior potencial tóxico, sendo o contaminante mais associado à mineração artesanal de ouro. Para Hammond, Rosales e Ouboter, (2013), embora seu uso seja ilegal em muitos países, ainda é amplamente utilizado na América Latina, África e Ásia, devido à sua eficiência na separação do ouro, à facilidade de manuseio e ao baixo custo.

Estudos realizados por Saldaña, *et al.*, (2022), indicam que a mineração em pequena escala acarreta sérios impactos ambientais devido à presença e liberação de metais pesados, incluindo o mercúrio utilizado pelos garimpeiros, o que também compromete a saúde dos trabalhadores. Isso torna necessário identificar as fontes primárias de contaminação por mercúrio e outros metais. Para Weinhouse, (2021), a mineração de ouro, realizada por meio de métodos tradicionais, é reconhecida como o principal fator da demanda global por mercúrio e a principal fonte de liberação desse elemento no meio ambiente, configurando-se como uma atividade com impactos negativos significativos. Essa atividade emprega métodos rudimentares que incorporam o uso de mercúrio para a recuperação do ouro presente no minério. De acordo com Veiga, (1997), as emissões de vapores desse elemento geram poluição ambiental e causam efeitos negativos tanto para os mineradores quanto para os moradores das proximidades.

Desta forma a mineração de ouro é apontada como a maior fonte de exposição humana ao mercúrio. O tipo de atividade realizada e os padrões de consumo são condições que aumentam a concentração de mercúrio (Hg); trabalhadores que queimam amálgama apresentam concentrações mais elevadas em exames de sangue, urina e cabelo (Calao, *et al.*, 2021). Pesquisas realizadas no Peru por (Loza e Ccancapa, 2020), associadas à mineração de ouro, indicaram concentrações extremamente elevadas de mercúrio em todos os pontos de amostragem, além de condições ácidas das águas que circundam a área. Essa pesquisa demonstra que a amalgamação (método para separar o ouro da ganga), neste processo de separação

seus resíduos são liberados no meio ambiente como metilato de mercúrio inorgânico, que causa intoxicação generalizada. Outro claro exemplo são as pesquisas realizadas por Davies, (2014), segundo o autor, o rio Agusan, nas Filipinas, está contaminado com mercúrio em mais de 14 km, resultado da mineração de ouro, com efeito tóxico sobre a vida aquática.

De acordo com Weinhouse, (2021), apesar dos riscos, o uso do mercúrio nas atividades de mineração de ouro, está experimentando uma rápida expansão global, o que tem consequências substanciais para a saúde, especialmente para as populações próximas às operações expostas ao mercúrio. Desta forma, a Organização Mundial da Saúde observa que, apesar disso, a mineração artesanal de ouro é realizada em mais de 70 países, com uma prevalência particular na América do Sul, África e Ásia.

História da Espectroscopia

Muitas tecnologias do século XXI visam solucionar problemas em diversas frentes: ambiental, saúde pública, detecção, novos materiais, nanotecnologia, química, e muitas outras que desafiam nossa imaginação. Uma delas, a espectroscopia, atingiu um nível de desenvolvimento tão elevado que, por exemplo, na área da saúde, é tão essencial que é praticamente impossível imaginar um diagnóstico sem o seu uso. Podemos literalmente ver o interior do corpo humano sem a necessidade de procedimentos invasivos. No campo ambiental, conseguimos detectar quantidades incrivelmente pequenas de poluentes no ar, solo e água. Além disso, não se pode esquecer que essa tecnologia é, e sempre foi, uma ferramenta de primeira linha nas mais diversas ciências. A espectroscopia e tecnologias relacionadas são instrumentos essenciais em laboratórios de todo o mundo.

O primeiro registro documentado de uma série de luzes coloridas observadas no chão, emanando da luz solar que passava sobre um copo d'água colocado no parapeito de uma janela, foi descrito por Leonardo da Vinci em 1497. Uma observação mais detalhada, motivada pelo desejo de explicar o fenômeno, foi feita por Isaac Newton em 1666. Naquele ano, ele cunhou a palavra "espectro" para descrever a luz solar dispersa em suas diferentes cores ao passar por um prisma.

Ele desenvolveu o primeiro espectroscópio, usando um dispositivo com uma abertura para permitir que a luz passasse por uma lente, um prisma e uma tela

(Albella, *et al.*, 1993). Os avanços nessa área não ocorreram de forma contínua. Foram, por assim dizer, saltos quânticos em seu desenvolvimento.

Em 1729, o cientista e matemático francês Pierre Bouger (1698-1758) observou que a quantidade de luz que passava por uma amostra líquida diminuía com o aumento da espessura da amostra. Em 1752, Thomas Melville (1726-1753), da Universidade de Glasgow, observou o brilho da luz amarela emitida por uma mistura de álcool e sal. Ele verificou que, quando o sal era removido, a cor amarela desaparecia. Já para 1786, o astrônomo e projetista de instrumentos americano David Rittenhouse (1732-1796) produziu a primeira grade de difração usando dois parafusos (Bockris, 2003). Em 1826, o escocês William Henry Fox Talbot (1800-1877) observou as cores produzidas por diferentes sais colocados em uma chama. Em 1845, Sir William Herschel relatou a fluorescência de uma solução de quinina exposta à luz solar. Em 1852, o cientista alemão August Beer (1825-1863) publicou um artigo mostrando que a quantidade de luz absorvida é proporcional à quantidade de soluto dissolvido em soluções aquosas (Hernández, 2013).

Em 1859, o físico alemão Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) e o químico Robert Wilhelm Eberhard von Bunsen (1811-1889) descobriram os elementos cério e rubídio usando técnicas de análise espectral. Em 1861, William Crookes (1832-1919) descobriu o elemento tálio usando o método de análise espectral. O físico suíço Anders Jonas Ångström (1814-1874) publicou estudos detalhados dos comprimentos de onda das linhas espectrais do Sol, ele é considerado um dos fundadores da espectroscopia moderna (Atkins, 2006).

Entre 1873 e 1874, Joseph Norman Lockyer deduziu que a estrutura espacial da emissão atômica dentro do plasma induzido por uma faísca de alta tensão é uma função da concentração do elemento emissor. Ele também mostrou que uma quantificação aprimorada é possível comparando a emissão do analito com a de outro elemento na amostra. Em 1877, L.P. Gouy usou um nebulizador pneumático para transferir amostras líquidas para a chama, detectando assim linhas de absorção anteriormente desconhecidas (Thomsen, 2006).

Em 1882, o físico americano Henry A. Rowland (1848-1901) produziu uma curva experimental aprimorada de concentração versus absorção usando uma nova grade de difração fabricada na Universidade Johns Hopkins. Essas grades produzidas em seu laboratório foram um padrão internacional por mais de 20 anos. Em 1882, W.

N. Hartley, de Dublin, conduziu um estudo sistemático das mudanças nas intensidades das linhas espectrais com a concentração. Ele então produziu a primeira análise espectrográfica semiquantitativa, determinando as quantidades de berílio e cério presentes (Lakcowicz, 2006).

Em 1896, o físico Pieter Zeeman (1865-1943) observou a divisão das linhas espectrais geradas por um campo magnético (Prêmio Nobel em 1902 por esta descoberta). Em 1900, o físico alemão Max Planck (1858-1947) introduziu o conceito de quantum (Prêmio Nobel em 1918 por esta descoberta). Frank Twyman, da Adam Hilger Ltd. Londres, produz o primeiro prisma de quartzo comercial para estudos espectrográficos. O primeiro trabalho sobre espectroscopia de emissão atômica foi relatado por A. Schuster e G. Hemsalech. Sua técnica consistia em mover um filme fotográfico no plano focal do espectrógrafo (Hernández, 2013).

Em 1905, Albert Einstein (1879-1955) descobre o efeito fotoelétrico (Prêmio Nobel em 1921 por este trabalho). Esta teoria explica por que, quando um fóton colide com um material, um elétron é ejetado. Este é conhecido como o “ano milagroso da física”. Estas são as primeiras observações com espectrometria de fluorescência atômica. Em 1906, o físico americano Theodore Lyman (1874-1954) descobriu a série ultravioleta de linhas de hidrogênio (Atkins, 2006). Em 1906, o físico britânico Charles Barkla (1877-1944) descobriu que cada elemento tem um padrão de raios X característico e que o grau de penetração desses raios X está relacionado com o peso atômico do elemento (Prêmio Nobel em 1917 por esta descoberta).

Em 1912, o físico alemão Max von Laue (1876-1960) sugeriu o uso de cristais para difratar raios X (Prêmio Nobel em 1914 por esta descoberta). Em 1938, o primeiro espectrômetro de raios X comercial foi introduzido pela Hilger and Watts, Ltd. (Thomsen, 2006). Entre 1947 e 1948, a ARL e a Baird Atomic produziram e comercializaram os primeiros "Leitores Diretos" espectrômetros de emissão óptica que utilizavam tubos fotomultiplicadores e detectores, reduzindo a análise multielementar de metais de horas para minutos e, posteriormente, para segundos, tornando disponíveis os primeiros instrumentos comerciais de espectrometria de massa por ionização térmica. Em 1948, H. Friedman e L. S. Birks constroem o protótipo do primeiro espectrômetro comercial de comprimento de onda de espalhamento de raios X secundários com tubo selado. Em 1955, o espectroscopista australiano Alan Walsh (1916-1998) desenvolve o espectrômetro de absorção atômica

(EAA), que foi descrito como o avanço mais significativo na indústria de análise química do século XX. J. Sherman desenvolve os “parâmetros fundamentais”; um método que fornece as relações teóricas entre a concentração do analito e a intensidade dos raios X. Em 1956, o primeiro espectrômetro de emissão óptica a vácuo (ARL Quantovac) torna-se comercialmente disponível. Tomboularian e Hartman desenvolveram os primeiros experimentos com radiação síncrotron na Universidade Cornell (Albella, *et al.*, 1993).

Em 1961, a Columbia Scientific Industries e a Texas Nuclear fabricaram o primeiro analisador portátil de fluorescência de raios X. Em 1962, foi desenvolvido o primeiro detector de lítio-germânio para espectroscopia de raios gama. Em 1963, foi desenvolvido o primeiro espectrômetro de emissão de raios X controlado por computador. O químico britânico Stanley Greenfield inventou o espectrômetro de plasma acoplado indutivamente (ICP), que deu um grande impulso à análise instrumental. Há especulações sobre a utilidade analítica da espectrometria de fluorescência atômica (Lakowicz, 2006).

Em 1980, foram relatados os primeiros estudos utilizando espectrometria de plasma acoplado indutivamente (ICP-AFS) como fonte de elementos para espectrometria de massa de íons. Em 1981, o físico suíço Kai M. Siegbahn (1918-?) recebeu o Prêmio Nobel pelo desenvolvimento da espectroscopia eletrônica de alta resolução. Em 1982, foi desenvolvido o primeiro multicoletor para espectrometria de massa por ionização térmica. Um detector óptico de estado sólido foi desenvolvido para o espectrógrafo de emissão óptica acoplado indutivamente. Em 1983, a lâmpada de cátodo oco foi utilizada para correção de fundo em espectroscopia de absorção atômica. Estes são os primeiros instrumentos ICPMS magnéticos quadrupolos.

Em 1984, o detector de deriva de silício foi introduzido para aplicações sensíveis à posição. Em 1985, técnicas de ionização negativa foram desenvolvidas para Espectrometria de Massa por Ionização Térmica. A ablação a laser foi usada pela primeira vez com ICP-MS para amostragem direta de amostras sólidas. Em 1988, o primeiro espectrômetro de emissão óptica com tempo de resposta eletrônico (Spectro I.A.) foi lançado comercialmente. Em 1990, os Espectrômetros de Massa com Fonte de Arco foram descontinuados. Em 1992, o primeiro espectrômetro com um dispositivo de injeção de carga e detector de estado sólido foi lançado comercialmente pela Thermo Jarrell Ash. Em 1999, foram desenvolvidas técnicas de

ICP-MS, células de colisão e detectores de estado sólido. Em 2000, foi desenvolvido um tubo de raios X miniatura de baixa potência (Thomsen, 2006).

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

Nos últimos anos, a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) emergiu como uma técnica muito proeminente e explorada nas mais diversas indústrias (Giussani, Monticelli e Rampazzi, 2009). É uma técnica analítica moderna e multifuncional que é usada principalmente para a análise de um elemento em diferentes amostras, como amostras ambientais, industriais, vegetais, de tecido e farmacêuticas, com uma ampla variedade de concentrações (Li, *et al.*, 2020).

A Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), é uma dessas técnicas acopladas que possui a capacidade de realizar análises elementares rápidas e múltiplas com sensibilidade muito maior, como partes por bilhão (ppb), a partes por milhão (ppm), com muita pouca interferência (Pollard, *et al.*, 2007). Ela se baseia na emissão espontânea de fótons ou átomos cuja excitação ocorre em uma descarga de radiofrequência. Além disso, esses fótons possuem algumas energias características que são determinadas principalmente por meio de uma estrutura de energia quantizada para os íons e átomos (Hou, *et al.*, 2006). É uma técnica versátil e sensível com baixos limites de detecção, menos interferências químicas e um processo mais rápido em comparação com outras técnicas espectrométricas, o que resulta em resultados específicos e precisos (Charles e Fredeen, 1997).

O princípio básico da Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), depende da emissão espontânea de fótons gerados por íons ou átomos, sendo esses íons e átomos excitados por uma descarga de radiofrequência (Majumdar e Dubey, 2017). Na ICP-OES, as amostras são inicialmente introduzidas em um plasma de argônio acoplado indutivamente por meio de um sistema de injeção de amostra, no qual as moléculas são atomizadas e ionizadas no plasma e, eventualmente, excitadas (Soltanpour, *et al.*, 1996).

Quando os elétrons retornam de um nível de energia excitado para um nível de energia mais baixo, os íons e átomos liberam fótons que são chamados de emissão iônica ou atômica, e a emissão é então coletada por um detector usando óptica de círculo Echelle ou Rowland, que separa diferentes comprimentos de onda de emissão uns dos outros (Ghosh, *et al.*, 2013).

O detector mede então as intensidades do sinal de emissão dos respectivos comprimentos de onda, e este comprimento de onda de emissão corresponde à diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental do elétron, e a intensidade do sinal de emissão é proporcional à abundância do elemento no plasma (Aguilera, *et al.*, 2009). Em ICP-OES, uma amostra geralmente é introduzida como uma amostra líquida no instrumento, que é injetada em direção ao canal central do plasma de argônio induzido por radiofrequência (RF), onde a amostra líquida é transformada na forma de um aerossol.

Em sua essência, o ICP-OES mantém temperaturas muito altas (8000-10000 K), para secar e vaporizar rapidamente o aerossol, liberando os elementos como analito no estado gasoso como átomos livres. Além disso, a amostra de aerossol é conduzida ao plasma onde, com a ajuda do plasma, a amostra é dissolvida, vaporizada, atomizada e excitada, bem como ionizada para convertê-la em íons e promovê-la a um estado excitado pela emissão de fótons, e o estado fundamental é então alcançado tanto pelos átomos quanto pelos íons excitados. Em seguida, os fótons do ICP-OES são coletados com a ajuda de um espelho côncavo ou lente, e esta lente óptica de focalização forma uma imagem do ICP na abertura de entrada com a ajuda de um dispositivo de seleção de comprimento de onda chamado monocromador e o comprimento de onda específico selecionado é então convertido por um detector, principalmente um fotodetector, que os converte em um sinal elétrico que é então processado e amplificado por integradores e registrado por um computador (Radehaus, Sauer e Willebrand, 1998).

Hikmat, (2024), determinou mercúrio e outros metais pesados (As, Cd, Cr, Ni e Pb), essa pesquisa foi elaborada devido à sua toxicidade para o corpo humano. O preparo da amostra foi feito com auxílio de digestão por micro-ondas. A determinação dos metais pesados foi realizada por ICP-OES. Os parâmetros de validação utilizados foram linearidade, limite de detecção (LoD), limite de quantificação (LoQ), precisão e exatidão. Os teores médios de mercúrio, arsênio, cádmio, cromo, níquel e chumbo em

resíduos do processamento de minério de ouro sedimentar foram de 1617,64, 5525,09, 20,24, 484,96, 259,67 e 1210,27 $\mu\text{g/kg}$, respectivamente.

Seney, Kiefer e Aljic (2021), empregaram Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), para a determinação de Hg solubilizado durante a cianetação simulada de rejeitos contaminados provenientes de minas de ouro artesanais e de pequena escala. A verificação das concentrações de Hg foi realizada por comparação com os resultados obtidos utilizando um Analisador Direto de Mercúrio (DMA-80). Os padrões e as amostras aquosas contendo mercúrio dissolvido foram introduzidos no ICP-OES imediatamente após a adição de AuCl_3 e HCl a cada solução. Os resultados indicaram a ausência de retenção de sólidos dissolvidos, confirmando a preservação do Hg nas soluções.

Olujimi, *et al.*, (2015), utilizaram 28 amostras de solo de mineração ativa. As amostras foram analisadas para metais por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), enquanto o risco à saúde foi avaliado utilizando os métodos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA).

Os resultados indicaram que o Índice de geoacumulação de metais pesados para o local variou de 0 (sem contaminação) a 6 (extremamente contaminado). Segundo os pesquisadores o impacto da poluição antropogênica por metais pesados no sítio da mina de *Igun* indicaram que o Índice de geoacumulação (Igeo) e risco à saúde humana variaram em cada local, sugerindo que o solo variou de não contaminado a extremamente contaminado em relação ao metal analisado. As formas químicas das amostras de solo no sítio da mina de *Igun* diferiram ligeiramente entre si, com a maioria dos metais presentes.

ICP-MS (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado)

A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), é rotineiramente utilizada em diversos campos de pesquisa, como ciências da Terra, ambientais, biológicas e forenses, bem como nas indústrias alimentícia, de materiais, química, de semicondutores e nuclear. A alta densidade iônica e a alta temperatura do plasma fornecem um atomizador e ionizador de elementos ideal para todos os tipos de amostras e matrizes introduzidas por uma variedade de dispositivos especializados. Propriedades excepcionais, como alta sensibilidade, relativa

tolerância a sais, resposta independente do composto e altíssima precisão de quantificação, levam ao desempenho inigualável da ICP-MS na detecção, identificação e quantificação confiável de elementos traço.

Desta forma a crescente disponibilidade de compostos de referência relevantes e a alta seletividade de separação ampliam a capacidade de identificação molecular da Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), ligada a técnicas de separação específicas para cada espécie. A ICP-MS é uma ferramenta eficiente e altamente sensível para descobertas de compostos relevantes e desconhecidos, orientadas a elementos-alvo.

É preciso salientar que a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), desempenhou e ainda desempenha um papel importante em muitos campos da ciência aplicada e da pesquisa.

Hoje, a ICP-MS, é rotineiramente utilizada em diversos campos, como geoquímica, ciências ambientais e biológicas, indústrias (alimentícia, química, semicondutora, nuclear), ciência forense e arqueologia. Segundo Jarvis (1992), após a introdução do primeiro instrumento comercialmente disponível em 1983, a técnica tem sido continuamente aprimorada. De acordo com Nelms (2005), diversos fabricantes produzem instrumentos confiáveis e robustos com limites de detecção muito baixos (ppt) e alta resolução espectral (10000) para detecção de isótopos multielementares.

A detecção e quantificação de 85% de todos os elementos até concentrações não mensuráveis por outras técnicas abre uma ampla janela analítica, permitindo uma abordagem holística única. Isso significa uma verdadeira abordagem não direcionada, que quantifica parcialmente todos os elementos detectáveis em uma varredura de massa completa, descobrindo problemas de forma mais confiável do que pré-selecionando alguns elementos e excluindo os inesperados.

Um dos aspectos importantes da ICP-MS é que por si só fornece informações químicas em um nível básico, como o conteúdo total de elementos individuais ou razões elementares e isotópicas. Aqui, a técnica tem um histórico excepcional como uma ferramenta analítica altamente sensível, de alto rendimento e, ao longo de todo o seu ciclo de vida, bastante econômica. Ao medir rotineiramente dezenas de parâmetros em uma amostra e milhares de amostras por ano, os custos calculados por parâmetro para um ciclo de vida instrumental (~10 anos), são da mesma ordem

de grandeza que o custo de um frasco de amostra. Esta é uma relação custo-benefício extremamente boa, apesar de um custo de material e operacional um pouco maior (consumo de argônio).

De acordo com Wieser e Schwieters (2005), para abranger toda a faixa de massa de todos os elementos, um simples analisador de massa quadrupolar fornece resolução suficiente ($R = 300$) para detectar todos os isótopos de um elemento que diferem em 1 unidade de massa atômica (u). Essa detecção específica de isótopos é específica para cada elemento, uma vez que cada elemento possui pelo menos um isótopo que difere de todos os outros em 1 u . Sem pré-concentração, os limites de detecção geralmente estão na faixa de nanogramas por litro e abaixo, quando se utiliza um instrumento ICP-MS de alta sensibilidade e resolução. De fato, o acesso simples à quantificação de isótopos é a característica mais útil do ICP-MS. Segundo Wieser e Schwieters (2005), uma grande parte dos elementos (80%), é composta por vários isótopos. Isótopos estáveis naturais são rotineiramente medidos, assim como isótopos instáveis em pesquisas nucleares. As razões isotópicas fracionadas cineticamente exigem espectrômetros de massa ICP de maior precisão que são fornecidos com unidades de detecção multicoletor.

De acordo com De Laeter JR, *et al.*, (2003), elementos altamente concentrados podem ser medidos usando seus isótopos de baixa abundância (menos sensíveis), protegendo assim o detector e aumentando a flexibilidade do instrumento para medir elementos de alta e baixa concentração na mesma análise, sem diluir as amostras. Além disso, medir pelo menos dois isótopos do mesmo elemento permite não apenas a identificação segura do elemento, mas também o reconhecimento das contribuições de massas interferentes pelo desvio nas razões isotópicas naturais.

Suárez, *et al.*, (2023), desenvolveram uma pesquisa, com o objetivo de distinguir as diferentes vias de exposição ao mercúrio (Hg), em comunidades de mineração artesanal e de pequena escala de ouro (MAPE), e diferenciar as fontes de contaminação por Hg. A composição das espécies de Hg foi analisada em biomarcadores humanos. Nesta pesquisa, a determinação de Hg foi realizada em amostras de cabelo humano ($N = 96$), em sua maioria de indivíduos não diretamente envolvidos em atividades de MAPE, provenientes das seis regiões de mineração de ouro mais relevantes da Colômbia. Para tanto, as concentrações de MeHg, Hg (II) e THg foram determinadas simultaneamente por espectrometria de massa com diluição

isotópica (IDMS) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (GC-ICP-MS), utilizando a técnica de dupla adição de padrões específicos para cada espécie. Apenas 16,67% dos participantes estiveram envolvidos em algum momento com atividades de MAPE, e o consumo de peixe variou de 3 a 7 vezes por semana, o que se situa entre níveis de ingestão médios e altos.

Dan-Badjo, *et al.*, (2019), indicam que a mineração de ouro gera elementos-traço no meio ambiente, frequentemente associados a efeitos adversos à saúde humana. Esses autores determinaram os níveis de elementos-traço na água, no solo e em plantas na área de *Komabangou*, que é o principal sítio de mineração artesanal de ouro no Níger. As amostras coletadas foram pré-tratadas antes da análise de elementos-traço por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para amostras de solo e por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para amostras de água e plantas. Nos solos, as concentrações atingiram até 555 mg kg⁻¹ e 468 mg kg⁻¹ para arsênio (As) e zinco (Zn), respectivamente. Nas águas, os níveis mais elevados foram observados para Zn (540 mg L⁻¹), seguidos, em ordem decrescente, por cobre (Cu) (7,4 mg L⁻¹) e alumínio (Al) (4,27 mg L⁻¹).

As concentrações de As e Zn foram de 134 mg kg⁻¹ e 388 mg kg⁻¹; 49 mg kg⁻¹ e 46 mg kg⁻¹, respectivamente, nas folhas das plantas analisadas da área de extração de ouro. De fato, os resultados obtidos revelaram contaminação por elementos-traço tanto no solo quanto na água na maioria das amostras coletadas na área de extração de ouro, com valores acima dos limites recomendados pela OMS, em particular para As, Cr, Ni, Pb e Zn. Portanto, o estabelecimento de um programa de monitoramento e tratamento para solos e águas contaminados nessa área de extração de ouro seria necessário para preservar a saúde humana.

Raoilimanantsoa, *et al.*, (2025), utilizaram 76 amostras de água (n=76), que foram coletadas de bacias de amalgamação e lagoas de lavagem de minério moído em 13 locais de mineração artesanal de ouro (MAPE) no oeste do Quênia. As amostras foram filtradas, e os metais presentes no filtrado e os metais retidos nos filtros foram analisados quanto a elementos-traço por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Com base no volume filtrado e nos resultados da ICP-MS, as concentrações totais de metais nas amostras originais (pré-filtração) foram calculadas.

Segundo Raoilimanantsoa, *et al.*, (2025), as concentrações de metais nas bacias de amalgamação eram elevadas. As concentrações medianas de arsênio (240,23 µg/L), cromo (312,97 µg/L) e mercúrio total (3,52 µg/L) excederam em várias vezes o padrão de água potável do Quênia. Apenas 3,38% do arsênio, 0,28% do cromo, 40,51% do manganês, 0,22% do mercúrio e 0,01% da massa de chumbo estavam presentes no filtrado, com o restante da massa metálica retida nos filtros.

A pesquisa conclui que, as concentrações de arsênio, cromo, manganês e chumbo às quais os trabalhadores da mineração artesanal de ouro (MAPE), são expostos no processo de amalgamação foram aproximadamente 5 a 100 vezes maiores do que as relatadas em estudos anteriores sobre metais em águas superficiais próximas a locais de MAPE.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na concepção do estudo intitulado “Análises Químicas Ambientais utilizadas na Mineração Artesanal e de Pequena Escala (MAPE), de Ouro” a pesquisa foi levantada de uma análise bibliográfica, através de artigos, catálogos, sites, monografias e teses, com o único objetivo de se obter o máximo de informação para ditar de maneira mais assertiva o caminho para o desenvolvimento desse trabalho científico. Desta forma foi considerada a ideia de propiciar a compreensão das diversas técnicas de laboratório, sendo escolhidas a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), num primeiro momento foram escolhidas como palavras chaves para realizar a busca nos sites “Mineração Artesanal; Mercúrio; Mineração de Ouro” assim como palavras orientadas em outros idiomas como o inglês “Mining Gold; Spectroscopy; Mercury and Gold” utilizando bases de dados bem reconhecidas como Google Acadêmico, Scholar Google, Scielo.

Como critérios de inclusão/exclusão foram adotados estudos que forneceram informação relacionada com a mineração de ouro e as técnicas estudadas (inclusão), e como critério de exclusão os estudos que não tivessem como alvo a análise de mercúrio como principal agente contaminante. Então resumidamente a triagem da pesquisa foi: Seleção da temática em questão, seleção das palavras-chaves que iriam nortear a pesquisa, a definição e seleção dos artigos científicos com as características desejadas e finalmente a análise destes.

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Para mensurar os avanços e a importância que representa a utilização das técnicas analíticas de laboratório como a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), no setor da Mineração e especificamente na Mineração Artesanal e de Pequena Escala (MAPE), de Ouro, foi preciso desenvolver a citada pesquisa de cunho bibliográfico onde observamos a sinergia existente entre mineração de ouro e a utilização destas técnicas, conhecendo os graves problemas de contaminação gerados pelo mercúrio como principal elemento associado ao processo de amalgamação do ouro.

A pesquisa demonstra que o uso destas técnicas se deve ao infinito de informações que elas geram, além da alta sensibilidade e precisão para metais traço, aplicados em matrizes complexas como por exemplo água e solos. Desta forma permite identificar os possíveis elementos contaminantes como o mercúrio.

CONCLUSÕES

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), é uma técnica analítica poderosa, versátil e avançada, com excelentes propriedades de detecção. Devido às suas características extraordinárias, tem sido amplamente empregada na análise de uma grande variedade de elementos químicos nos últimos anos, com grande sucesso. Oferece o menor tempo de detecção, menores limites de detecção, faixa dinâmica linear mais ampla e maior tolerância à matriz, bem como interferências químicas negligenciáveis. Além disso, pode lidar com múltiplos tipos de amostras, incluindo líquidos aquosos, inorgânicos, orgânicos e sólidos. Possui um complexo sistema instrumental que permite detectar de 2 a 70 elementos simultaneamente com grande precisão.

Quando discutimos a respeito de pesquisas sobre concentrações em nível de traços, sabemos que precisamos de técnicas analíticas versáteis, robustas, de altíssima sensibilidade e capazes de fornecer informações precisas e confiáveis sobre concentrações e identidade de espécies. Em relação à maioria desses critérios, a determinação de elementos-traço por ICP-MS apresenta desempenho extremamente bom e não é superada por outras técnicas de MS. Por outro lado, uma vantagem única e excepcional do ICP-MS é o uso de padrões de elementos certificados, caros e

inespecíficos, permitindo um controle quantitativo sobre perdas elementares, decomposição de espécies ou contaminação em cada etapa de um experimento.

REFERÊNCIAS

- ADRIANO, D.C. Mercurio. En: Oligoelementos en entornos terrestres. Springer, Nueva York, NY, 2001.
- AGUILERA. *et al.* Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copper-based alloy laser-induced plasma. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy** 64:685-689, 2009.
- ALBELLA. *et al.* (Coord.). Introducción a la ciencia de materiales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1993.
- ATKINS, W. Principios de química: Los caminos del descubrimiento, **Editorial Médica Panamericana**, Buenos Aires, 2006.
- ATTIOGBE, F.K.; MOHAMMED, A.R.; KINGSLOVE, Q. Assessing the potential health impact of selected heavy metals that pollute lake amponsah in Bibiani, Western North region, Ghana. **Ghana. Sci. African**, 9, [10.1016/j.sciaf.2020.e00531](https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00531). 2020.
- BOCKRIS, J. Electroquímica moderna, Vol. 1, Reverté, Madrid, 2003.
- CALAO. *et al.* Occupational human exposure to mercury in artisanal small-scale gold mining communities of Colombia. *Environment International*, 146, 106216. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106216>, 2021.
- CHARLES, B.; FREDEEN, K.J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Perkin Elmer Corp, 1997.
- DAN-BADJO. *et al.* Impacts of artisanal gold mining on soil, water and plant contamination by trace elements at Komabangou, Western Niger, **Journal of Geochemical Exploration**, Volume 205, 106328, ISSN 0375-6742, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.06.010>. 2019.
- DE LAETER JR. *et al.* Atomic weights of the elements: Review 2000-(IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 2003; 75: 683, 2003.

- DONKOR. *et al.* Artisanal mining of gold with mercury in Ghana. **West African Journal of Applied Ecology**, 9 (1), pp. 1-8. Paper 2 of 18. 2006.
- ESPAÑOL, S. Editorial: Contaminación con mercurio por la actividad minera. **Biomédica** 32(3), editorial. DOI: 10.7705/issn.0120-4157, 2012.
- GHOSH. *et al.* Inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy: a review. **A J Pharma Anal** 3:24-33, 2013.
- GIUSSANI, B.; MONTICELLI, D.; RAMPAZZI, L. Role of laser ablation inductively coupled plasma–mass spectrometry in cultural heritage research: a review. **Anal Chem Acta** 635:6-21, 2009.
- HAMMOND, D.S.; ROSALES, J.; OUBOTER, P. Man aging the Freshwater Impacts of Surface Mining in Latin America. Technical Note: IDB-TN-519. Inter American Development Bank (IDB), 30 pp, 2013.
- HERNÁNDEZ, M. Estudio del suelo mediante técnicas espectroscópicas, *Investigación y Ciencia* 442, 10-11, 2013.
- HIKMAT. Determination and contamination status of mercury and other heavy metals in artisanal and small-scale gold mining at Banyumas region, Central Java, Indonesia, using ICP-OES, <https://doi.org/10.1080/03067319.2024.2390149>. 2024.
- HOU. *et al.* Inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation** 1-25, 2006.
- JARVIS, K.E. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Blackie: Glasgow, London, 1992.
- LAINO-GUANES. *et al.* Concentración de metales en agua y sedimentos de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala. **Tecnol. Cienc. Agua** 6 (4), 61-74, 2015.
- LAKCOWICZ, J. Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd Ed. **Springer Verlag**, Luxemburgo, 2006.
- LI. *et al.* Recent advances in applications of metal–organic frameworks for sample preparation in pharmaceutical analysis. **Coord Chem Rev** 411:213-235, 2020.
- LOZA, D.C.A.L.; CCANCAPA, S.Y. Mercurio en un arroyo altoandino con alto impacto por minería aurífera artesanal (La Rinconada, Puno, Perú). **Revista internacional de contaminación ambiental**, 36(1), 33-44. 2020.

- MAJUMDAR, A.J.; DUBEY, N. Applications of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-OES) in impurity profiling of pharmaceuticals. **Int J Pharm Life Sci**, 8(1), 2017.
- MALE, Y.A.; REICHEL, M.; POCKOCK, N. "Recent mercury contamination from artisanal gold mining on Buru Island, Indonesia - Potential future risks to environmental health and food safety". **Marine Pollution Bulletin**, vol.77, pp.428-433, 2013.
- NELMS, S. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook**. Blackwell: Carlton, Victoria, 2005.
- O'FAIRCHEALLAIGH, C.; CORBET, T. "Understanding and improving policy and regulatory responses to artisanal and small scale mining", **The Extractive Industries and Society**, vol.3, pp. 961-971, 2016.
- OLUJIMI. *et al.* Heavy Metals Speciation and Human Health Risk Assessment at an Illegal Gold Mining Site in Igun, Osun State, Nigeria. **J Health Pollut.** 2015 Jul 2;5(8):19-32. doi: 10.5696/i2156-9614-5-8.19. PMID: 30524767; PMCID: PMC6221479. 2015.
- POLLARD. *et al.* Analytical chemistry in archaeology. Cambridge University Press, 2007.
- RADEHAUS, C.V.; SAUER, J.R.; WILLEBRAND, H. inventors; Eagle Optoelectronics LLC, University of Technology Corp, assignee. Optical wavelength tracking receiver. United States patent US 5,838,470, 1998.
- RAOILIMANANTSOA. *et al.* Metals in water used by artisanal and small-scale gold miners for gold-mercury amalgamation in Western Kenya. **Environ Health**. <https://doi.org/10.1186/s12940-025-01256-6>. 2025.
- SALDAÑA. *et al.* A preliminary study on health impacts of Mexican mercury mining workers in a context of precarious employment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, 71, 126925, 2022.
- SENEY, C.S.; KIEFER, A.M.; ALJIC, S. Determination of mercury solvation during cyanidation of artisanal & small-scale gold mining tailings via inductively coupled plasma optical emission spectroscopy in comparison to direct mercury analysis. **Int J Environ Anal Chem**.101(14):2058-68. 2021.

- SIDDIQUI, E.; PANDEY, J. Assessment of heavy metal pollution in water and surface sediment and evaluation of ecological risks associated with sediment contamination in the Ganga River: a basin-scale study. **Environmental Science and Pollution Research**, 26(11), 10926-10940. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04495-6>, 2019.
- SOLTANPOUR. *et al.* Inductively coupled plasma emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods* 5:91-139, 1996.
- SUÁREZ. *et al.* Determination of methylmercury and inorganic mercury in human hair samples of individuals from Colombian gold mining regions by double spiking isotope dilution and GC-ICP-MS, **Environmental Research**, Volume 231, Part 1, 115970, ISSN 0013-9351, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115970>. 2023.
- THOMSEN, V. Atomic spectroscopy, *Spectroscopy* 21, 32-42 2006.
- VEIGA, M.M. **Mercury in artisanal gold mining in Latin America: facts, fantasies, and solutions**. UNIDO Expert Group Meeting-introducing new technologies for abatement of global mercury pollution deriving from artisanal gold mining. Vienna, July 1-3, 23 pp, 1997.
- WEINBERG, J. Introducción a la contaminación por mercurio para las ONG. Red Internacional de Eliminación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (IPEN), 2010.
- WEINHOUSE, C. “A population-based mercury exposure assessment near an artisanal and small-scale gold mining site in the Peruvian Amazon”. **Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology** [en línea], 2021, Vol. 31 (1), págs. 126-136. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41370-020-0234-2>, 2021.
- WIESER, M.E.; SCHWIETERS, J.B. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements. **Int. J. Mass Spectrom.** 2005; 242: 97, DOI:10.1016/j.ijms.2004.11.029, 2005.
- ZOLNIKOV. *et al.* Continued medical waste exposure of recyclable collectors despite dumpsite closures in Brazil. **J Health Pollut.** Jul 23;9(23):190905. doi: [10.5696/2156-9614-9.23.190905](https://doi.org/10.5696/2156-9614-9.23.190905). 2019.