



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE E CONSERVAÇÃO

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS NA ÁGUA E NO
SEDIMENTO DO BAIXO CURSO DA BACIA DO
ITAPECURU-MA, BRASIL**

FRANCISCO EDUARDO PAIVA SILVA E SILVA



São Luís, MA
2018

FRANCISCO EDUARDO PAIVA SILVA E SILVA

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS NA ÁGUA E NO
SEDIMENTO DO BAIXO CURSO DA BACIA DO
ITAPECURU-MA, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biodiversidade e Conservação da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Biodiversidade e Conservação.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Gilvanda Silva Nunes

Linha de Pesquisa da PPGBC: Ecotoxicologia, Mutagênese e Carcinogênese.

São Luís

2018

Paiva Silva e Silva, Francisco Eduardo.

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS NA ÁGUA E NO SEDIMENTO DO BAIXO CURSO DA BACIA DO ITAPECURU-MA, BRASIL / Francisco Eduardo Paiva Silva e Silva, Jaciara Ferreira Moraes, Magda Márcia Becker, Paul Braylé. - 2018.

70 f.

Orientador(a): Gilvanda Silva Nunes. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Biodiversidade Conservação/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Elemento traço. 2. Físico-química. 3. Poluição. 4. Rio Itapecuru. I. Braylé, Paul. II. Márcia Becker, Magda. III. Silva Nunes, Gilvanda. IV. Título.

FRANCISCO EDUARDO PAIVA SILVA E SILVA

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS NA ÁGUA E NO
SEDIMENTO DO BAIXO CURSO DA BACIA DO
ITAPECURU-MA, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biodiversidade e Conservação da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Biodiversidade e Conservação.

Aprovada em / /

Profa. Dra. Gilvanda Silva Nunes (Orientadora)
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof^o. Dr. Paulo César Mendes Villis
Universidade Ceuma
Coordenação do Mestrado em Meio Ambiente

Prof^a. Dra. Marianna Basso Jorge
Universidade Federal do Maranhão
Departamento de Oceanografia e Limnologia - DEOLI

**Be strong, you never know
who you are inspiring." - M.R. Kologie**

À minha Mãe, Maria Eliane

Dedico esta conquista a você, mãe. Mulher guerreira e de fibra que me ensinou a sorrir e a ter fé mesmo nas dificuldades.

AGRADECIMENTOS

Deus, que sempre esteve comigo me dando toda a força para seguir em frente e abençoando todos os meus sonhos.

À Universidade Federal do Maranhão pela oportunidade.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

À minha querida família, paciente, rocha forte e sempre me apoiando nos meus estudos. Em segundo, mas não menos importante, à família Souza, pois se cheguei até aqui eles foram fundamentais.

À Leandro Souza, companheiro, amigo e um grande colaborador.

À Profa. Dra. Gilvanda Nunes, que desde minha graduação me acolheu não como aluno, mas como filho científico. Acreditou sempre no meu trabalho e sempre esteve disposta a me orientar e ajudar.

Aos colegas e amigos do Núcleo de Análises de Resíduos de Pesticidas – NARP, pelo auxílio prestado e pelos agradáveis momentos.

Aos meus queridos amigos Paul Braylé, Antonin Hoffman e Jaciara Moraes, pela importância colaboração nesse trabalho.

Aos meus amigos, Tainá Leal, Ingrid Costa, Lorena Carreiro, Layane Souto, Fernanda Gabrielle, Zingara Ingrid, Gleycian Silva e Leliane Garcia, pelo companheirismo e apoio.

A todos que, de algum modo, foram importantes colaboradores na realização e conclusão dessa pesquisa.

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Responsável por abastecer 55% da população de São Luís, Maranhão, a bacia do rio Itapecuru sempre foi essencial para o desenvolvimento da região. No entanto, impactos antropogênicos devido ao crescimento populacional e à expansão agrícola, vêm acarretando alterações na qualidade da água. O presente trabalho objetivou, pois, avaliar a dinâmica de parâmetros físico-químicos nas águas e de elementos metálicos (Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Pb, Se e Zn) na água e no sedimento no baixo curso do rio Itapecuru, em função de suas variações espaciais (três cidades Rosário, Santa Rita e Itapecuru Mirim) e temporais (estações seca e chuvosa). Em relação aos limites estabelecidos pela legislação brasileira, os resultados das análises físico-químicas da água para o período chuvoso a qualificam para o consumo humano, enquanto que para a estação seca observam-se inadequações nos parâmetros turbidez (102 – 165 UNT), oxigênio dissolvido (4,10 – 4,36 mg.L⁻¹), sólidos totais dissolvidos (2 – 6,64 g.L⁻¹) e salinidade (0,18 – 0,65 PPT), principalmente na cidade de Rosário. Nas amostras de águas foram observados teores de Al e Fe acima do permitido em todos os pontos amostrais, durante a estação seca (0,17 – 1,18 mg.L⁻¹ Al ; 1,18 – 3,70 mg.L⁻¹ Fe), bem como nas cidades de Rosário e Itapecuru-Mirim, na estação chuvosa (0,18 – 0,39 mg.L⁻¹ Al ; 0,77 – 2,02 mg.L⁻¹ Fe). De modo geral, os resultados sugerem um efeito sazonal significativo ($p < 0,05$) nas amostras de água e de sedimento, e as concentrações encontradas são possíveis de causar efeitos adversos à biota aquática e ao homem.

Palavras-chave: Rio Itapecuru; Poluição; Físico-química; Elemento traço

ABSTRACT

Responsible for supplying 55% of the population of the capital São Luís, Maranhão, the Itapecuru river basin has always been essential for the development of the region. Though, anthropogenic impacts due to uncontrolled population growth and agricultural expansion have led to changes in water quality. This study aimed to evaluate the physical-chemical parameters in water and trace elements (Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Pb, Se and Zn) in surface water and sediments in the lower Itapecuru river in three cities (Rosário, Santa Rita and Itapecuru-Mirim), and it was conducted during the dry and wet seasons to understand the frequency of pollution throughout the year. In relation to the limits established by Brazilian legislation, the results of the physical-chemical analysis of the water for the wet season qualify it for human consumption, whereas for the dry season, inadequacies are observed in the turbidity (102 – 165 NTU), dissolved oxygen ($4.10 - 4.36 \text{ mg.L}^{-1}$), total dissolved solids ($2 - 6.64 \text{ g.L}^{-1}$) and salinity (0.18 – 0.65 PPT), mainly in the city of Rosário. In water samples the concentration of Al and Fe were higher than the allowed at all sampling points during the dry season ($0.17 - 1.18 \text{ mg.L}^{-1}$ Al ; $1.18 - 3.70 \text{ mg.L}^{-1}$ Fe), as well as in the cities of Rosário and Itapecuru-Mirim, during the wet season ($0.18 - 0.39 \text{ mg.L}^{-1}$ Al ; $0.77 - 2.02 \text{ mg.L}^{-1}$ Fe). In conclusion, the results suggest a significant seasonal effect ($p < 0.05$) on water and sediment samples, and the concentrations found are likely to cause adverse effects to aquatic biota and man.

Key words: Itapecuru river; pollution; physical-chemical; trace elements

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MP – Metal Pesado

Al – Alumínio

Cd – Cádmio

Cr – Cromo

Fe – Ferro

Mn – Manganês

Pb – Chumbo

Se – Selênio

Zn – Zinco

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

IQA – Instituto da Qualidade Automotiva

CESTEB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

ICP-OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 2

Tabela 1. Variação sazonal dos parâmetros físico-químicos das amostras de águas coletadas baixo curso do rio Itapecuru 43

Material Suplementar

Tabela S1. Variação sazonal dos níveis minerais encontrados em amostras de água no baixo rio Itapecuru..... 69

Tabela S2. Variação sazonal dos níveis macro e microminerais encontrados em amostras de sedimentos no baixo rio Itapecuru 70

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 1

Figura 1. Bacia Hidrográfica do Itapecuru. No detalhe as divisões entre os cursos Alto, Médio e Baixo.....21

CAPITULO 2

Figura 1. Locais de amostragem ao longo do baixo rio Itapecuru, Maranhão, Brasil38

Figura 2. Concentrações de elementos traço nas águas superficiais juntamente com os pontos de amostragem do rio Itapecuru (média \pm DP), na estação chuvosa (a - b) e seca (úmida) (c - d). Todos os gráficos estão na mesma escala.49

Figura 3. Dendrograma de Análise Hierárquica de Agrupamento (AHA) para amostras de água do rio Itapecuru na estação seca (a) e chuvosa (úmida) (b). Para mais detalhes sobre os pontos de amostragem, veja a Fig. 152

Figura 4. Gráficos de scores, PC2 vs PC1 para os pontos de amostragem, durante a amostragem de água na estação seca. Para obter mais detalhes sobre os pontos de amostragem e os parâmetros físico-químicos, consulte as Figuras 1 e tabela 1, respectivamente.....54

Figura 5. Gráfico das pontuações PC2 vs PC1 para os pontos de amostragem durante a coleta de água na estação chuvosa. Para mais detalhes sobre os pontos de amostragem e parâmetros físico-químicos, veja a Figura 1 e a Tabela 1, respectivamente.55

Figura 6. Concentração de elementos traço em sedimento com os pontos de amostragem do rio Itapecuru (média \pm DP), na estação chuvosa (a - b) e seca (úmida) (c - d). Todos os gráficos estão na mesma escala.....59

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	14
1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS	16
2.1 Metais Pesados	17
2.1.1 Metais pesados no ambiente aquático.....	17
2.2 Classificação das águas doces.....	18
2.2.1 Padrões e parâmetros de qualidade.....	18
2.4 Bacia hidrográfica do Rio Itapecuru	20
2.4.1 Geologia e declividade.....	22
2.4.2 Clima.....	22
2.4.3 Erosão e assoreamento.....	22
2.4.4 Cobertura florestal e o uso do Solo da Bacia.....	22
2.4.5 Indústrias.....	23
2.4.6 Metais Pesados no rio Itapecuru.	23
2.5 Método de detecção de metais em água e sedimento pela espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo (ICP-OES)	23
3 OBJETIVO	25
3.1. Objetivo geral	25
3.2 Objetivos Específicos	25
CAPITULO II	35
1. INTRODUÇÃO	35
2. MATERIAIS E MÉTODOS	36
2.1 Materiais e Equipamentos	36
2.2 Área de estudo e Amostragem.....	37
2.3 Determinação da concentração dos elementos traço	39
2.3.1 Preparo da amostras.	39
2.3.2 Condições operacionais do ICP-OES.	40
2.4 Análises estatísticas	40
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1 Qualidade da água do rio Itapecuru no seu baixo curso.	41
3.2 Concentrações de metais na água e sedimentos.....	45
3.2.1. Contaminação da água do rio.....	45
3.2.2 Contaminação dos sedimentos.....	56
3 CONCLUSÃO	59
CONSIDERAÇÕES FINAIS	68

CAPÍTULO I

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS NA ÁGUA E NO SEDIMENTO DO BAIXO CURSO DA BACIA DO ITAPECURU-MA, BRASIL

Silva, F.E.P.S.S.^{a*}; Becker, M. M.^{b,c}; Braylé, P.^c; Moraes, J.F.^b; Nunes, G.S.^b

São Luís

2018

1. INTRODUÇÃO

O rio Itapecuru, localizado no Estado do Maranhão, está com sua bacia hidrográfica completamente modificada devido ao uso incorreto do solo no seu entorno, à poluição de suas águas e ao assoreamento do seu leito, fatores que têm levado à escassez dos peixes.(SILVA e CONCEIÇÃO, 2011). O desmatamento das margens do rio é um dos fatores responsáveis pela degradação da bacia, e tem contribuído significativamente para o processo de assoreamento. Soma-se a isso a intensa atividade industrial, de siderúrgicas e a presença de lixões ao longo do seu curso, e percebe-se que essa importante bacia está agonizando.

Com 1,2 mil km de extensão, o rio Itapecuru, que liga o sul do Estado do Maranhão ao Atlântico, corta 55 municípios e abastece cerca de 65% da população da capital, São Luís, e corre o risco de desaparecer (PORTAL BRASIL, 2014; CODEVASF, 2012). O processo de poluição da água, o assoreamento, a destruição das matas ciliares e a retirada ilegal de areia já fizeram o rio perder 73% do seu volume (COSTA *et al.*, 2015). Sabe-se que a degradação do solo altera a estrutura física e também a capacidade deste de produzir, devido à perda dos elementos nutritivos e assoreamento das suas partículas, ocasionando a deposição no leito dos rios, lagos reduzindo o seu volume e conseqüentemente a sua profundidade (THOMAS; JOSEPH; THRIVIKRAMJI, 2018).

Um dos grupos de poluentes que causa preocupação, não só pela sua toxicidade como também pela sua elevada mobilidade nos compartimentos ambientais (solo, água e sedimentos), é o grupo dos metais pesados. A presença de usinas siderúrgicas, empreendimentos industriais e lixões ao longo do curso do rio Itapecuru, sobretudo no baixo curso, onde a urbanização é mais intensa, certamente têm sido as principais causas do aporte desses contaminantes às águas e aos sedimentos dessa importante fonte de água do Estado. Assim, faz-se urgente a tomada de medidas que revertam o processo de deterioração do rio, como a realização não só de projetos de educação ambiental que conscientizem os moradores do local da importância de seu papel na conservação do rio, mas também de monitoramentos em relação à presença de poluentes importantes, como por exemplo os elementos traços.

O presente trabalho objetivou fazer uma avaliação da situação do Rio Itapecuru, no seu baixo curso, em relação à contaminação por elementos traços, de forma a avaliar os possíveis impactos no ambiente aquático, causados pelas atividades humanas. Esse diagnóstico inicial tornar-se necessário para se ter uma base para controle da concentração desses contaminantes. O trabalho fornecerá dados importantes para trabalhos futuros envolvendo simulações de contaminação, bem como ensaios ecotoxicológicos com espécies

autóctones. Também, espera-se que este estudo desperte o interesse dos gestores públicos para implantação de programas de monitoramento, bem como fiscalização de indústrias e controle dos dejetos lançados no ecossistema aquático. Sendo assim, sua fundamental importância no sentido das ações futuras de conservação para garantir a riqueza de espécies e reduzir as ameaças existentes sobre a biodiversidade.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Metais Pesados

Os metais pesados são comumente definidos na literatura como os metais de densidade superior a 5g/cm (YETISEN *et al.*, 2013). No entanto, esta definição é discutível, uma vez que negligencia todas as propriedades químicas das substâncias. Esses metais possuem características específicas como boa condução de eletricidade e aparência brilhante. Alguns desses elementos podem participar de reações catiônicas envolvendo enzimas no metabolismo inibindo-as ou mesmo ativando-as, como é o caso dos elementos essenciais. Dentre esses elementos, os mais conhecidos são: arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni), manganês (Mn), mercúrio (Hg) e zinco (Zn), sendo portanto os principais elementos nos estudos de contaminação de água e sedimentos (RASOOL *et al.*, 2016; TAO *et al.*, 2016; ADAMU *et al.*, 2015).

Alguns metais podem ser classificados como essenciais para a vida (por exemplo, cobre, cobalto, molibdênio, manganês e zinco), pois possuem uma função biológica conhecida e são constituintes obrigatórios nos metabolismos dos seres humanos e animais (VANDERMEERSCH *et al.*, 2015). Em contrapartida, outros elementos, (por exemplo, chumbo, cádmio, mercúrio estanho, vanádio e alumínio), não tem funções biológicas e sua ingestão pode levar a efeitos adversos para a saúde. A Organização Mundial de Saúde (OMS) indicou recentemente arsênio, chumbo, mercúrio e cádmio em sua lista de prioridades dos dez principais produtos químicos de grande preocupação para a saúde humana (WHO, 2010).

Os metais pesados podem estar presentes no solo, subsolo, águas superficiais, águas subterrâneas, estando muitas vezes em níveis de concentração relativamente baixos. Estes, quando despejados pelas indústrias, provocam efeitos tóxicos em animais e plantas aquáticas. Quando combinados a radicais orgânicos, podem desencadear um processo chamado bioacumulação ao longo de cadeiras tróficas aquáticas (JAISHANKAR *et al.*, 2014).

A contaminação por esses elementos no ambiente aquático tem atraído à atenção mundial, devido à abundância, persistência e toxicidade desses contaminantes (ISLAM *et al.*, 2015; AHMED *et al.*, 2015). Uma das grandes preocupações ecológicas refere-se ao impacto ambiental causado pela liberação antrópica de metais pesados nos diversos ambientes naturais e, de maior importância, naqueles de maior interação com populações humanas. Tanto águas, materiais particulados e sedimentos como organismos aquáticos têm sido utilizados nesta avaliação (JESUS *et al.*, 2004).

2.1.1 Metais pesados no ambiente aquático

A introdução de metais pesados nos ecossistemas aquáticos pode ocorrer de maneira natural ou antropogênica. Entre as formas naturais, tem-se a erosão causada por chuvas e os processos de liberação e transporte de rochas provenientes de rochas matriz, nas quais esses metais estão presentes naturalmente (BAKRADZE *et al.*, 2018)

A qualidade da água é afetada diretamente pelo acúmulo de metais pesados, favorecendo o processo de bioacumulação e alterando as transferências na cadeia trófica (NASCIMENTO, HYPOLITO, RIBEIRO, 2006). Assim, a contaminação por metais pesados é um importante problema ambiental em todo mundo.

No ambiente aquático, os sedimentos têm sido amplamente utilizados como indicadores ambientais para a avaliação da poluição por metais na água natural (ISLAM *et al.*, 2015). Os sedimentos têm sido considerados como um compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna d'água, devido às altas capacidades de sorção e acumulação associadas.

A poluição ambiental por meio de metais pesados em sedimentos de rios tem chamado a atenção global (NGUYEN *et al.*, 2016), uma vez que a toxicidade destes elementos aumentam à medida que se acumulam nestes compartimentos (NETHAJI *et al.*, 2016). Além disso, os sedimentos são considerados reservatórios de metais pesados (SEIBERT, 2002). O efeito desses contaminantes correlacionados a sedimentos dar-se principalmente por sua biodisponibilidade, sendo esta fortemente influenciada por fatores físicos, químicos e biológicos (SEIBERT, 2002).

A determinação destes elementos no sedimento é representativa e seu perfil reflete variação a longo período na época e no ambiente por meio de alteração no tamanho das partículas e de componentes químicos (GAO, 2017). Esta característica deve-se ao fato de os metais pesados poderem se acumular nos sedimentos, ao se associarem a partículas

deste compartimento (FERREIRA *et al.*, 2010). Como consequência, atuam negativamente sobre a saúde humana e sobre os ecossistemas. Nesta perspectiva, há uma necessidade de indicadores de qualidade dos sedimentos (DUODU *et al.*, 2016).

Desse modo, as concentrações tornam-se várias ordens de grandeza maiores do que nas águas do mesmo local, possibilitando o uso dos mesmos como um bom indicador de poluição ambiental, possibilitando ainda o conhecimento das principais fontes de poluição dentro de um determinado sistema aquático (PRESTON *et al.*, 2014). Ressalta-se que uma grande parte dos metais encontrados no meio aquático é comumente encontrada nos sedimentos (SEIBERT, 2002).

2.2 Classificação das águas doces

O enquadramento dos corpos d'água deve ser baseado nos níveis de qualidade requerida para seus usos preponderantes. Cada classe corresponde uma determinada qualidade a ser mantida no corpo d'água, que é expressa em padrões através da referida Resolução CONAMA (GONÇALVES, 2009).

As águas do território brasileiro são divididas em doces, salobras e salinas, através da Resolução CONAMA n° 357 (2005), sendo as águas doces divididas em 5 classes, onde apenas a classe 4 não pode ser empregada para qualquer tipo de uso humano e da maioria dos seres vivos, devido à baixa qualidade desta (WEINBERG, 2013).

2.2.1 Padrões e parâmetros de qualidade

Os parâmetros de qualidade da água representam suas características físicas, químicas e biológicas, de acordo com a necessidade específica de cada uso de água; por isso, a seleção adequada destes ajudará na obtenção de informações similares às reais (WEINBERG, 2013; LOPES, 2007).

A seguir, discutiremos sobre cada um dos parâmetros de qualidade.

a. Temperatura

A temperatura é um fator importante por ter influência sob a aceleração ou retardamento de atividades biológicas, na absorção de oxigênio, na precipitação de compostos e na formação de depósitos (PIASENTIN, 2009).

As variações deste parâmetro nas águas podem ocorrer através de transferência natural de calor por irradiação, condução e convecção por meio das interações com o solo e a atmosfera, ou por contato com despejos industriais lançados e torres de resfriamento (WEINBERG, 2013; LOPES, 2007).

b. Turbidez

A turbidez é um parâmetro que indica a quantidade de suspensão contida na água, que interferem na passagem da luz dificultando alguns tipos de reações importantes (PIASENTIN, 2009). Em estações mais chuvosas, aumenta o aporte de material particulado através do escoamento superficial ocasionando maiores valores de turbidez (WEINBERG, 2013; LOPES, 2007).

c. Sólidos Totais Dissolvidos

Os sólidos totais dissolvidos constituem a somatória dos teores dos constituintes dos minerais presentes na água. A presença destes em quantidades elevadas agride sensivelmente a vida aquática, incluindo em sedimentação do leito do curso d'água, supressão de organismos produtores de alimentos, danos às desovas dos peixes, abrigo de resíduos orgânicos e bactérias provocando decomposição anaeróbica (WEINBERG, 2013; PIASENTIN, 2009; LOPES, 2007).

d. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH é a medida da concentração de íons de hidrogênio em uma solução. Este parâmetro tem enorme influência sobre diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente e sobre processos de tratamento das águas (WEINBERG, 2013; PIASENTIN, 2009; LOPES, 2007).

e. Nitrogênio

O nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo do ecossistema aquático, sendo que sua principal forma encontrada nas águas corresponde ao nitrato(NO_3^-), cuja a presença que está relacionada ao despejo de dejetos humanos e animais. Além do mais, o nitrogênio é considerado o principal responsável pelo processo de eutrofização de águas (WEINBERG, 2013; PIASENTIN, 2009; LOPES, 2007).

f. Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido nas águas representa importante parâmetro para a caracterização desses ecossistemas. A oxigenação das águas ocorre por meio da interação com a atmosfera e a fotossíntese, sendo que através deste último mecanismo pode-se avaliar impactos ambientais como eutrofização e poluição orgânica (WEINBERG, 2013; PIASENTIN, 2009; LOPES, 2007).

g. Demanda Bioquímica de Oxigênio

A demanda bioquímica de oxigênio indica a quantidade de oxigênio dissolvido gasta para oxidar a matéria orgânica pela decomposição microbiana. O aumento deste parâmetro pode indicar desequilíbrio da vida aquática, comprometendo a fauna, pode provocar sabores e odores desagradáveis nas águas e afetar a aparelhagem das estações de tratamento. Os maiores valores de DBO estão associados a despejos de efluentes (WEINBERG, 2013; PIASENTIN, 2009; LOPES, 2007).

h. Fosfato

As fontes artificiais de fósforo em águas naturais são principalmente as descargas de esgotos sanitários. O aumento de suas concentrações pode também favorecer o processo de eutrofização (WEINBERG, 2013; PIASENTIN, 2009; LOPES, 2007).

i. Coliformes Fecais

Os coliformes fecais correlacionam-se às bactérias do trato intestinal, como a *Escherichia coli*, que é utilizada como indicador por ser específica de fezes humanas e outros animais de sangue quente. O monitoramento destes organismos representa importante componente de qualquer avaliação de qualidade das águas, pois possibilita a ingestão direta ou indireta das águas (WEINBERG, 2013; PIASENTIN, 2009; LOPES, 2007).

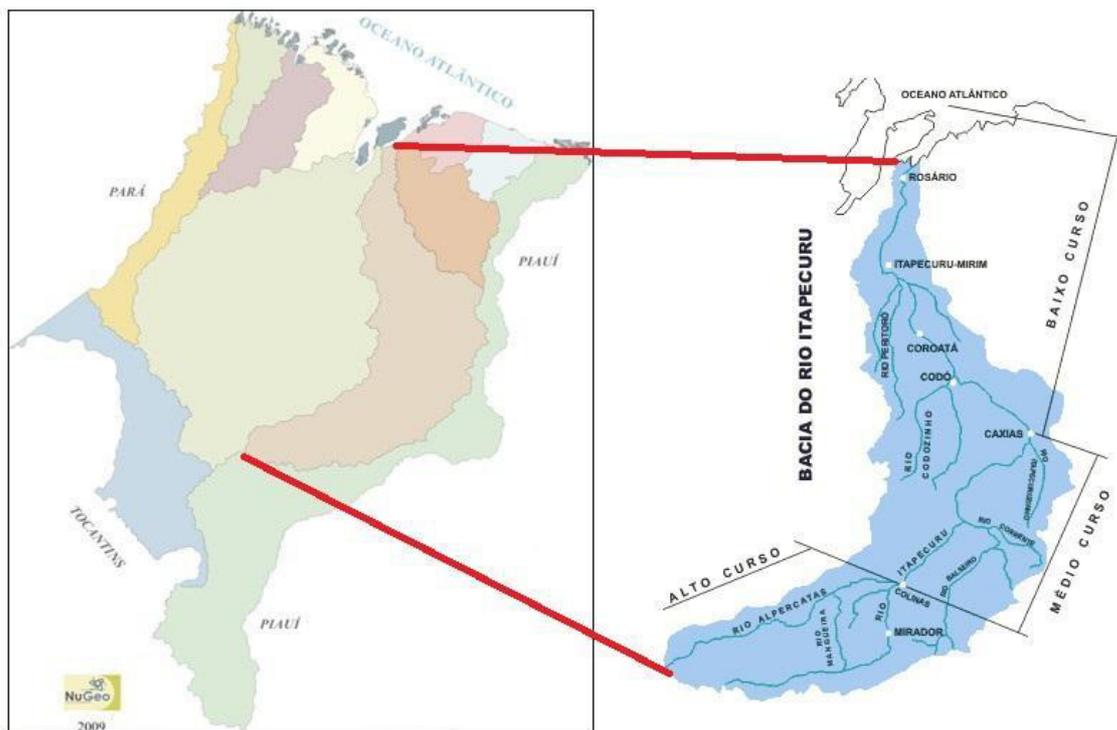
2.4 Bacia hidrográfica do rio Itapecuru

O Rio Itapecuru, rio principal da Bacia do Itapecuru, é um rio genuinamente maranhense que nasce entre as serras Itapecuru e Alpercatas, dentro do Parque Estadual do Mirador, a uma altitude de 480 m, e percorre o Estado do Maranhão de Sul a Norte por aproximadamente 1.041 quilômetros (COSTA, AZEVEDO E FERREIRA, 2015).

De origem indígena, a palavra “itapecuru” significa “caminho da pedra grande”. Com sua nascente em um complexo formado pelas serras de Crujeiras, Itapecuru e Alpercatas, a cerca de 500 metros de altitude, na região dos limites dos municípios de Mirador, Grajaú, São Raimundo das Mangueiras, e dentro do Parque Estadual de Mirador. Deságua na Baía do Arraial, percorrendo uma distancia de 1.050 km, até chegar ao leste da Ilha de São Luís (SILVA, 2005b, ALCÂNTARA,2004).

Portanto, o Rio Itapecuru sofre considerável ação antrópica, pois passa por 55 municípios e favorece uma população de 1.622.875 pessoas (PORTAL BRASIL, 2014).

Dado principalmente por suas características morfológicas e suas variações de vazão e altitude, das regiões que atravessa o mesmo pode ser dividido em alto, médio e baixo curso, conforme a **Figura 1**.



Fonte: NUGEO, 2009

Figura 1 -Bacia Hidrográfica do Itapecuru. No detalhe as divisões entre os cursos Alto, Médio e Baixo.

O alto e o médio Itapecuru são regiões de menores densidades populacionais, porém à atividade apresentam grandes áreas desmatadas devido à cultura da soja e principalmente agropastoril. O baixo Itapecuru sofre pela ação antrópica, devido à imensa quantidade de resíduos oriundos de esgotos sanitários, industriais e ao adensamento populacional (SILVA *et al*, 2005).

Silva *et al*, (2015), produziram um estudo de campo aplicando questionários em diferentes segmentos da população em seis sedes municipais marginais do baixo curso do rio Itapecuru. Em seus resultados, constatou-se que a concentração populacional nas margens do rio tem despejado lixo e esgoto “in natura” no rio sem nenhum tratamento.

Uma das principais ferramentas para o gerenciamento da qualidade de um ecossistema aquático é a coleta sazonal de amostras de água e de sedimentos para avaliação físico-química e determinação do teor de metais pesados. Tal trabalho está aqui proposto, de forma a disponibilizar informações eficazes na gestão da bacia hidrográfica do Itapecuru, possibilitando uma avaliação das condições ambientais, visando a manter seu equilíbrio conservação.

2.4.1 Geologia e declividade

As formações do rio Itapecuru são consideradas pertencentes ao cretáceo inferior, ocupando uma área de 50% do território maranhense e constituindo-se de arenitos finos, avermelhados e rosados (SILVA & CONCEIÇÃO, 2011).

As rochas apresentam características de cada formação geológica, que refletem-se nos níveis de permeabilidade, no processo de infiltração e formação dos lençóis de águas subterrâneas (SILVA & CONCEIÇÃO, 2011).

As camadas sedimentares deste rio se arranjam de forma sucessiva e paralela em horizontes com declives insignificantes para o Norte (SILVA & CONCEIÇÃO, 2011).

2.4.2 Clima

O rio Itapecuru é classificado como dirrérico, pois nasce e desemboca em clima quente e semi-úmido, mas passa no seu curso médio, por clima quente e semi-árido. Essa característica deve-se ao fato o rio de percorrer diferentes gradientes de topografia que possuem diferentes regiões climáticas (SILVA & CONCEIÇÃO, 2011).

Koppen (1928) classifica a bacia do Rio Itapecuru no tipo clima tropical úmido, apresentando temperaturas elevadas médias acima de 20°C, precipitação entre 1000 e 1500 mm/ano, tendo duas estações bem definidas.

2.4.3 Erosão e assoreamento

O assoreamento é determinado por meio de deposição de partículas nas áreas mais rebaixadas, comprometendo a perenidade e reduzindo a profundidade e o volume útil (FEITOSA & ALMEIDA, 2002).

Segundo Santos *et al.* (2015), o rio Itapecuru encontra-se muito assoreado e com coberturas vegetais ribeirinhas danificadas em quase todo o seu percurso.

Silva & Conceição (2011), afirmam que a derrubada ciliar acabou facilitando a erosão. Além disso, o uso intensivo do solo tem ocasionado sérios problemas de erosão, levando ao assoreamento observado em muitos trechos do médio curso do rio Itapecuru.

2.4.4 Cobertura florestal e o uso do solo da bacia

O rio Itapecuru, segundo Santos *et al.* (2015), apresenta coberturas vegetais ribeirinhas danificadas ao longo de quase todo seu curso. Essa degradação gera remoção e considerável perda dos solos, o que acelera os processos de erosão ao longo do rio (FEITOSA & ALMEIDA, 2002).

Quando os solos encontram-se desprovidos de cobertura vegetal, aumentam os processos de erosão, levando à maior escassez de materiais agregadores, expondo os solos à erosão eólica (FEITOSA & ALMEIDA, 2002).

2.4.5 Indústrias

Ao longo de todo o curso do rio Itapecuru, observa-se um setor industrial que conta com 69 indústrias de pequeno, médio e grande portes. As atividades industriais geram resíduos sólidos que acabam interferindo de forma negativa no ambiente aquático, causando perda de qualidade e redução de biodiversidade (FEITOSA & ALMEIDA, 2002). Por tanto, O despejo de resíduos às margens do rio ocasiona comprometimento na qualidade da água deste, além de poluição do ar, contaminação do solo e proliferação de doenças contagiosas (FEITOSA & ALMEIDA, 2002).

2.4.6 Metais Pesados no rio Itapecuru

Silva *et al.* (2014) avaliaram as concentrações de metais no sedimento do médio curso do rio Mearim em Bacabal, onde observou altas concentrações dos metais de manganês, zinco e chumbo, o que indica as rochas daquela área são constituídas de minerais primários.

Bezerra *et al.* (2009) descreveram o comportamento dos cátions Cu (II), Cd (II) e Pb (II), condicionando-as à matéria orgânica nos rios Itapecuru, Bacanga e Pericumã. Neste observaram que o íon de cádmio apresentou-se mais biodisponível nas amostras dos rios analisados.

2.5 Método de detecção de metais em água e sedimento pela espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo (ICP-OES)

Baixas concentrações de elementos traços necessitam de técnicas sensíveis para as suas determinações. Entre as técnicas existentes, daquela que tem sido mais explorada na atualidade é a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo (MRMOŁANIN *et al.*, 2018), que pode ser utilizada para esse tipo de determinação, por apresentar boa sensibilidade em medições precisas e exatas, oferecendo baixo limites de detecção (COSTA *et al.*, 2013). Tal técnica vem sendo muito utilizada no Brasil desde o final dos anos 70 por sua capacidade de análise multielementar, tornando-se vantajosa em estudos de materiais biológicos. Ao longo dos anos, os componentes ópticos e sistemas de detecção têm sido aprimorados, sendo

que atualmente existem equipamentos com configuração de vista radial e axial, o que proporciona maior versatilidade à técnica (PETRY, 2005)

A técnica ICP-OES baseia-se em transportar e converter a amostra em solução em um aerossol através do processo de nebulização (ZHANG et al., 2018; GAZULLA et al., 2017). Tratando-se, então, de uma técnica robusta que oferece a possibilidade de analisar elementos traços de forma rápida ou simultânea em materiais biológicos, alimentos, bebidas e matrizes ambientais. Diferentemente dos instrumentos com óptica seqüencial, embora que seja uma técnica com mais versatilidade, são os mais custosos em termo tempo e consumo de amostra.

Atualmente, estudos têm se voltado o melhoramento da sensibilidade dos equipamentos analíticos. A busca por melhores limites de detecção (LDs), que muitas vezes encontra-se em amostras ambientais em ordem de ng.L^{-1} tem sido um desafio. Sendo assim, por tanto, melhores limites de quantificação (LQs) e, conseqüentemente, melhor precisão no estudo (CRUZ et al., 2015). No entanto, fazem-se necessárias algumas estratégias para diminuir as interferências, uma vez que a composição das matrizes, principalmente de sedimento, pode interferir significativamente nos resultados de elementos traços (SANTANA et al., 2013; CHAND e PRASAD, 2013).

Diversos autores têm utilizado o ICP-OES para detecção de elementos traço em solo e água (REHAN; GONDAL; REHAN, 2018; ELIAS et al., 2018; FRAHM et al., 2016), bebidas não alcoólicas (SANTOS; GOMES; FARIA, 2014) e amostras botânicas (ZHANG et al., 2017). Souza e Wasserman (2015) determinaram elementos traço (Al, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn) em amostras de água contaminadas com lodo oriundos da estação de tratamento de água próximo ao Lago Juturnaíba por ICP-OES.

3 OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral

Identificar e quantificar os níveis de concentrações de elementos traço no sedimento e na água, no baixo curso do rio Itapecuru, de forma a definir áreas estratégicas para investigação e avaliações futuras, bem como estabelecer as áreas prioritárias para conservação.

3.2 Objetivos Específicos

✓ Otimizar metodologias analíticas para determinação multielementar de metais pesados em amostras de água e de sedimento, utilizando a técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma induzido - ICP-OES;

✓ Determinar os níveis de metais pesados em sedimentos e águas no baixo curso da Bacia do Itapecuru, em pontos amostrais previamente definidos e georreferenciados, em duas estações, seca e úmida;

✓ Averiguar e comparar as concentrações de metais pesados em 72 amostras de água e sedimentos entre os períodos sazonais, pontos amostrais e distâncias previamente definidas;

✓ Verificar e comparar as concentrações de elementos traço em amostras de água e sedimentos, levando em conta os pontos de amostragem;

✓ Realizar um levantamento da literatura de referências dos efeitos dos metais pesados encontrados, sobre a vida e a reprodução de espécies aquáticas comumente encontradas no ecossistema aquático;

✓ Apoiar o poder público na defesa de áreas que devem ser sujeitas à intervenção pública, áreas pouco contaminadas e áreas livres de contaminação, fornecendo aos gestores os resultados desse trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMU, C.I. et al. Heavy metal contamination and health risk assessment associated with abandoned barite mines in Cross River State, southeastern Nigeria. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, s.l.,v. 3, p.10-21, 2015.

AHMED, M.K.; Shaheen, N.; ISLAM, M.S.; AL-MAMUN, M.H.; ISLAM, S., BANU, C.P. Trace elements in two staple cereals (rice and wheat) and associated health risk implications in Bangladesh. **Environmental Monitoring and Assessment**. 187, 326–336. 2015.

ALCÂNTARA, E. H. Caracterização da bacia hidrográfica do rio Itapecuru, Maranhão. **Caminhos de Geografia** v. 7, n. 11, p. 97-113, 2004.

BAKRADZE, E., VODYANITSKII, Y., URUSHADZE, T., CHANKSELIANI, Z., ARABIDZE, M. About rationing of the heavy metals in soils of Georgia. **Annals Of Agrarian Science**. v. 16, n. 1, p.1-6, 2018.

CHAND, VIMLESH; PRASAD, SURENDRA. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques. **Microchemical Journal**, v. 111, p.53-61, jul. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.11.007>.

COSTA, C. F.; AZEVEDO, C. A. S. de; FERREIRA, S. de S.; MOURA, E. P. da S. Análise microbiológica da água do rio Itapecuru em Caxias, MA, Brasil. **Revista Interface**. Edição nº 10, p. 274-283. 2015.

COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO DOS VALES DO SÃO FRANCISCO E DO PARNAÍBA (CODEVASF). Vale do Itapecuru: caracterização da Bacia. 2012. Disponível em:<<http://www2.codevasf.gov.br/osvales/bacia-do-itapecuru/caracterizacao-da-bacia>>. Acesso em: 30 agost. 2016.

COSTA, C. F.; AZEVEDO, C. A. S. DE; FERREIRA, S. DE S.; MOURA, E. P. DA S. Análise microbiológica da água do rio Itapecuru em Caxias, MA, Brasil. *Revista Interface*. 10, 274-283. 2015.

COSTA, S. S. L. da et al. Multivariate optimization of an analytical method for the analysis of dog and cat foods by ICP OES. *Talanta*, v. 108, p.157-164, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.002>.

CRUZ, S. M. et al. Microwave-induced combustion method for the determination of trace and ultratrace element impurities in graphite samples by ICP-OES and ICP-MS. *Microchemical Journal*, v. 123, p.28-32, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.05.008>

DUODU, G. O.; GOONETILLEKE, A.; AYOKO, G. A. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Environmental Pollution*, Vol. 219, p. 1077–1091, 2016.

ELIAS, MD SUHAIMI ET AL. Assessment of toxic elements in sediments of Linggi River using NAA and ICP-MS techniques. *Methodsx*, v. 5, p.454-465, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mex.2018.05.001>.

FEITOSA, A. C.; ALMEIDA, E. P. A DEGRADAÇÃO AMBIENTAL DO RIO ITAPECURU NA SEDE DO MUNICÍPIO DE CODÓ-MA. *Cad.Pesq - UFMA*. v. 13, n. 1,p. 31-45, 2002.

FERREIRA, A. P.; HORTA, M. A. P.; CUNHA, C. L. N. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticoraxnycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. *JournalofIntegratedCoastal Zone Management*. v. 10(2), p. 229-241, 2010.

FRAHM, E. et al. Chemical soil surveys at the Bremer Site (Dakota county, Minnesota, USA): Measuring phosphorous content of sediment by portable XRF and ICP-OES. *Journal Of Archaeological Science*, v. 75, p.115-138, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2016.10.004>.

GAO, Z. Evaluation of heavy metal pollution and its ecological risk in one river reach of a gold mine in Inner Mongolia, Northern China. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Available online 24 January 2017.

GAZULLA, M.f. et al. High precision measurement of silicon in naphthas by ICP-OES using isooctane as diluent. **Talanta**, v. 164, p.563-569, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.023>.

GONÇALVES, E. M. Avaliação da qualidade da água do rio Uberabinha – Uberlândia – MG. Programa de pós – graduação em tecnologia dos processos químicos e bioquímicos, UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2009. Dissertação (Mestrado).

ISLAM, M.S. & AHMED, M.K. & HABIBULLAH-AL-MAMUN, M. & HOQUE, M.F. Preliminary assessment of heavy metal contamination in surface sediments from a river in Bangladesh. **Environmental Earth Sciences**, V. 73, P. 1837–1848. 2015.

ISLAM, M.S.; AHMED, M.K.; RAKNUZZAMAN, M., HABIBULLAH-AL-MAMUN, M., ISLAM, M.K., 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological Indicators**. V. 48, P. 282–291, 2015.

JAISHANKAR, M., TSETEN, T., ANBALAGAN, N., MATHEW, B., B., BEEREGOWDA, K., N., Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, **Interdisciplinary Toxicology**. Vol. 7(2), 60–72, 2014

JESUS, H.C; MENDONÇA, S; ZANDONADE, E. Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória. **ES. Química Nova**, 27, No. 3, 2004.

LOPES, F. W. A. Avaliação da qualidade das águas e condições de balneabilidade na bacia do Ribeirão de Carrancas-MG. Curso de Mestrado de Engenharia Florestal, UFLA, Lavras/MG, 2007. Dissertação (Mestrado).

MRMOŁANIN, J. M. et al. Multielemental quantification in dark chocolate by ICP OES. **Journal Of Food Composition And Analysis**, v. 67, p.163-171, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2018.01.008>.

NASCIMENTO, S. C.; HYPOLITO, R.; RIBEIRO, A. A. Disponibilidade De Metais Pesados Em Aterro De Indústria Siderúrgica. **Eng. sanit. ambient.** Vol.11, Nº 3, p. 196-202, 2006.

NETHAJI, S.; KALAIVANAN, R.; VISWAM, A.; JAYAPRAKASH, M. Geochemical assessment of heavy metals pollution in surface sediments of Vellar and Coleroon estuaries, southeast coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, Available online 1 December 2016.

NGUYEN, T. T. H.; ZHANG, W.; LI, Z.; LI, J.; GE, C.; LIU, J.; BAI, X.; FENG, H.; YU, L. Assessment of heavy metal pollution in Red River surface sediments, Vietnam. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 113, Is. 1–2, 15 December 2016, P. 513–519.

PORTAL BRASIL. Formações rochosas e cachoeiras são marcas do Vale do rio Itaipuru. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2014/08/formacoes-rochosas-e-cachoeiras-sao-marcas-do-vale-do-rio-itaipuru>. Acesso em: 03 de abril de 2018.

PETRY, C. F. Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES. Programa de Pós-graduação em química, UFRGS, Porto Alegre/RS, 2005. Dissertação (Mestrado).

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S.; SILVA, W. R. & FERREIRA, W. Valores de Referência de Qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **R. Bras. Ci. Solo**, V. 38, P. 1028-1037, 2014.

RASOOL, A. et al. Arsenic and heavy metal contaminations in the tube well water of Punjab, Pakistan and risk assessment: A case study. **Ecological Engineering**, s.l., v. 95, p.90-100, 2016.

REHAN, I.; GONDAL, M.A.; REHAN, K.. Determination of lead content in drilling fueled soil using laser induced spectral analysis and its cross validation using ICP/OES method. **Talanta**, v. 182, p.443-449, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.024>.

BRASIL. CONAMA-357. RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

SANTANA, FERNANDA A. de et al. Direct determination of gallium in bauxite employing ICP OES using the reference element technique for interference elimination. **Microchemical Journal**, v. 110, p.198-201, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.03.011>.

SANTOS, D.; GOMES, I.; FARIA, M. D. A Representação do profissional de biblioteconomia: um estudo com textos culturais. **Rdbci: Revista Digital de Biblioteconomia e Ciência da Informação**, v. 12, n. 3, p.75-80, 4 set. 2014. Universidade Estadual de Campinas. <http://dx.doi.org/10.20396/rdbci.v12i3.1595>.

SANTOS, M. F. S.; LIMA, P. S.; SANTOS, W. S.; LIMA, L. B. Indicadores de sustentabilidade de afluentes da bacia do RIO Itapecuru do município de Caxias, Maranhão. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC' 2015.

SEIBERT, E. L. Determinação de elementos traço em amostras de água do mar, sedimento, mexilhões e ostras, da região costeira da ilha de santa catarina, sc, brasil, por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado. Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, Florianópolis/ SC, 2002. Tese (Doutorado).

SILVA, R. N. M.; RODRIGUES, E. E.; LEITE, I. M.; MENDES, J. L. P.; FERNANDES, J.R. R. Oferta e demanda de água na ilha de São Luís. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005a, Campo Grande. Livro de resumos. Mato Grosso do Sul: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental,

2005. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/IV-003.pdf>>. Acesso em: 03 de abril de 2018.

SILVA, M. R. C.; RODRIGUES, E. H. C.; CARVALHO, T. R.; PEREIRA, M. A. A.; SILVA, I. P. Avaliação das concentrações de metais totais no sedimento do médio curso do rio Mearim em Bacabal-MA. V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2014.

SILVA, D. J.; CONCEIÇÃO, G. M. Rio Itapecuru: Caracterização Geoambiental e Socioambiental, Município de Caxias, Maranhão, Brasil. **ScientiaPlena**, Vol. 7, Num. 1, 2011.

SILVA, R. N. M.; GOMES, L. V.; FREITAS, M. I. C.; GEDEON, A. D.; DUARTE, M. C. R.; Percepção ambiental do rio Itapecuru, nas cidades de Pirapemas, Cantanhêde, Itapecuru Mirim, Bacabeira, Santa Rita e Rosário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande. **Livro de resumos**. Mato Grosso do Sul: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005b. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/VI-007.pdf>>. Acesso em: 03 de abril de 2018.

SOUZA, VINÍCIUS A.; WASSERMAN, JULIO C.. Distribution of heavy metals in sediments of a tropical reservoir in Brazil: Sources and fate. **Journal Of South American Earth Sciences**, v. 63, p.208-216, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2015.07.014>.

TAO, W. et al. Influence of silver nanoparticles on heavy metals of pore water in contaminated river sediments. **Chemosphere**, s.l, v. 162, p.117-124. 2016.

THOMAS, J.; JOSEPH, S.; THRIVIKRAMJI, K.p.. Assessment of soil erosion in a tropical mountain river basin of the southern Western Ghats, India using RUSLE and GIS. **Geoscience Frontiers**, Vol. 9, n. 3, P.893-906, 2018.

VANDERMEERSCH, G.; LOURENÇO, H.; ALVAREZ-MUNOZ, D.; CUNHA, S.; DIOGENE, J.; CANO-SANCHO, G.; SLOTH, J.J.; KWADIJK, C.; BARCELO, D.; ALLEGAERT, W.; BEKAERT, K.; FERNANDES, J.O.; MARQUES, A.; ROBBENS, J.

Environmental contaminants of emerging concern in seafood e European database on contaminant levels. **Environ. Res.** 143, 29e45. 2015.

WEINBERG, A. Uso de índices de qualidade de água para a caracterização da bacia hidrográfica do rio Guandu. Escola Politécnica, UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2013. Trabalho de Conclusão de Curso.

WHO. Preventing Disease through Healthy Environments. Action Is Needed on Chemicals of Major Public Health Concern. Public Health and Environment World Health Organization, pp. 1e 4. 2010

YETISEN, A.K., AKRAM, M.S., LOWE, C.R., 2013. Lab Chip 13 (12), 2210.

ZHANG, Ni et al. Multielemental analysis of botanical samples by ICP-OES and ICP-MS with focused infrared lightwave ashing for sample preparation. **Microchemical Journal** v. 134, p.68-77, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.05.006>.

ZHANG, Guoxia et al. Solution-based calibration strategy for laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry using desolvating nebulizer system. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 145, p.51-57, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2018.04.004>.

CAPITULO II

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS NA ÁGUA E NO SEDIMENTO DO BAIXO CURSO DA BACIA DO ITAPECURU-MA, BRASIL

Silva, F.E.P.S.S.^{a*}; Becker, M. M.^{b,c}; Braylé, P.^c; Moraes, J.F.^b; Nunes, G.S.^b

(Artigo preparado segundo as normas da revista Chemosphere)

São Luís

2018

Assesment of contamination by trace elements in water and sediment of a hydrographic bassin at Pre-Amazonian region

Silva, F.E.P.S.S.^{a*}; Becker, M. M.^{b,c}; Braylé, P.^c; Moraes, J.F.^b; Nunes, G.S.^b

^aPrograma de Pós-Graduação em Biodiversidade e Conservação, Departamento de Biologia, Universidade Federal do Maranhão (UFMA). ^bNúcleo de Análise de Resíduos de Pesticidas (NARP), Departamento de Tecnologia Química, UFMA. ^cBAE Laboratory, Université de Perpignan Via Domitia (UPVD). *francisco_eduardo3@hotmail.com

Abstract

Responsible for supplying 55% of the population of the capital São Luís, Maranhão, the Itapecuru river basin has always been essential for the development of the region. Though, anthropogenic impacts due to uncontrolled population growth and agricultural expansion have led to changes in water quality. This study aimed to evaluate the physical-chemical parameters in water and trace elements (Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Pb, Se and Zn) in surface water and sediments in the lower Itapecuru river in three cities (Rosário, Santa Rita and Itapecuru-Mirim), and it was conducted during the dry and wet seasons to understand the frequency of pollution throughout the year. In relation to the limits established by Brazilian legislation, the results of the physical-chemical analysis of the water for the wet season qualify it for human consumption, whereas for the dry season, inadequacies are observed in the turbidity (102 – 165 NTU), dissolved oxygen (4.10 – 4.36 mg.L⁻¹), total dissolved solids (2 – 6.64 g.L⁻¹) and salinity (0.18 – 0.65 PPT), mainly in the city of Rosário. In water samples the concentration of Al and Fe were higher than the allowed at all sampling points during the dry season (0.17 – 1.18 mg.L⁻¹ Al ; 1.18 – 3.70 mg.L⁻¹ Fe), as well as in the cities of Rosário and Itapecuru-Mirim, during the wet season (0.18 – 0.39 mg.L⁻¹ Al ; 0.77 – 2.02 mg.L⁻¹ Fe). In conclusion, the results suggest a significant seasonal effect ($p < 0.05$) on water and sediment samples, and the concentrations found are likely to cause adverse effects to aquatic biota and man.

Key words: Itapecuru river; pollution; physical-chemical; trace elements

HIGHLIGHTS

- According to Brazilian legislation, the results were not adequate for certain water quality parameters, such as total dissolved solids and salinity, at some sampling points.
- In the wet season, all the points had high concentrations of Al and Fe in the water. In addition, the high Mn content in the sediment at some points, which it can mean a serious contamination of anthropogenic origin, thus resulting in risks to aquatic organisms and human health.

1 Introduction

Rich in large hydrographic basins, the State of Maranhão is distinguished by the expressive stability and volume of water throughout the year. The seven basins that compose it (Gurupi, Itapecuru, Mearim, Munim, Parnaíba, Tocantins and Turiaçu) are indispensable for human survival, as they are sources of natural resources and for performing a set of functions, such as transportation, agricultural irrigation and tourism. (NUGEO, 2011).

Among those hydrographic basins, the Itapecuru river basin deserves to be highlighted because it is the second largest basin totally within the territory of the state of Maranhão, with 52,972 km² of extension, corresponding to 16% of the surface of the state (Barros, Fraga e Birindelli, 2011). The Itapecuru river and its tributaries cross 55 cities and, thus, has contributed historically to the development of these, playing a relevant role in the settlement, in the expansion of agricultural production through important navigation routes to the interior of the state, as well as in the progress of mills and beneficiation industries. However, in spite of its undeniable importance, throughout its extension of the basin it is possible to observe several evidences of environmental degradation, such as discharges of domestic and industrial effluents, pesticide leaching from agricultural areas, soil degradation, riparian forest destruction, scarcity of fish diversity and illegal sand removal. The combination of these adverse factors has been responsible for the loss of 73% of its volume (Costa, *et al.*, 2015).

The continuous damage to the natural potential of the basin shows the need for environmental studies of water and sediment quality, in order to identify sources of pollution and, from there, to establish concrete measures for its recovery.

The physico-chemical composition of a water body is an indicator of its quality as it reflects the natural environment as well as reveals the introduction of chemicals when values higher than those set by legislation are attained (Gupta, Pandey e Hussain, 2017).

Similarly, the occurrence of high concentrations of inorganic species, such as metal ions in the sediments, may be a good indication of anthropogenic pollution (Kumar, *et al.*, 2016). Contamination by these elements in the aquatic environment, in particular heavy metals, is a matter of concern because of the abundance, persistence and ecotoxicity of these pollutants (Islam, *et al.*, 2015; Ahmed, *et al.*, 2015). As the sediments integrate the contaminants over time and are in constant flux overlying the water column, the analysis of these chemical species allows the knowledge of their distribution and behavior in the coastal sediments, also providing a record of the spatial and temporal history of the pollution in a particular region or ecosystem (Li, *et al.*, 2018).

The objective of this study was to evaluate the physical-chemical parameters of the water in the lower Itapecuru river, as well as to analyze the distribution of some trace elements in the water column and sediment, in the two seasons and in different cities. The focus of this evaluation was a prediagnosis of the situation hydrography of the river, urbanization, industrial companies and other anthropogenic activities.

2 Materials and methods

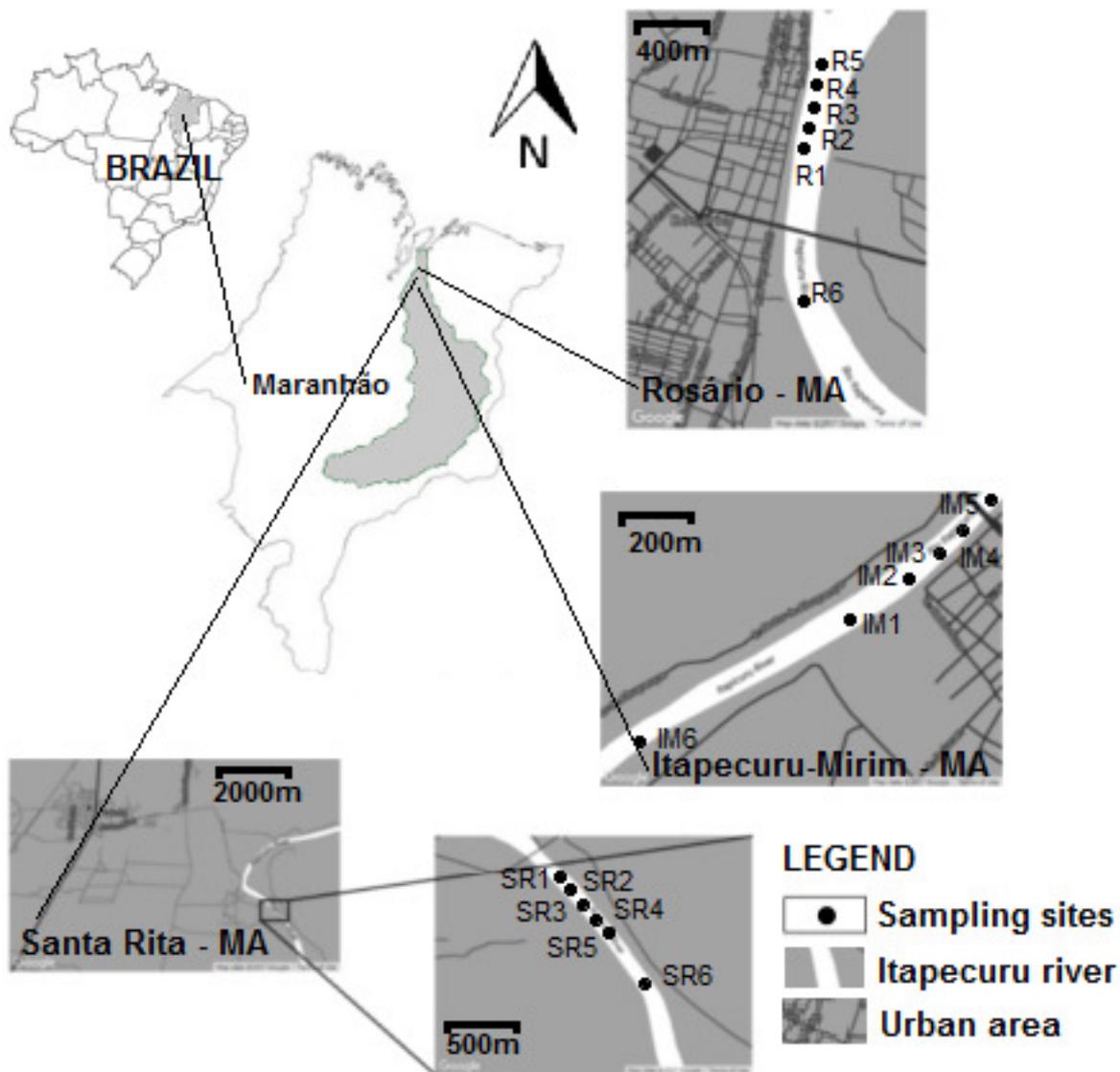
2.1 Materials and equipments

The experimental study was developed at the Laboratory of the Nucleus of Analysis of Pesticide Residues, NARP, Federal University of Maranhão, UFMA. All reagents used were of analytical purity and water, deionized (Milli-Millipore 18.2 M Ω cm⁻¹). The materials used, such as glass and plastics used in the analyzes of the metals, were previously left in HNO₃ (10% v/v) bath for at least 24 h, and then rinsed with deionized water and dried. The membranes used for the water filtrations were previously decontaminated by washing in HCl at 0.5 mol.L⁻¹ for 24 h, then rinsed and dried.

A multi-parameter equipment (HORIBA, model sU-50) was used to detect physico-chemical parameters. The digestion of the sediment samples was carried out in a microwave oven (MARS, X-Press 6.0), and the analyzes of the elements Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Pb, Se and Zn were performed on a plasma optical emission spectrophotometer inductively coiled (ICP-OES) (Shimadzu, model 9820). For ICP-OES analysis, stock solutions of these elements, at a concentration of 1000 mg.L^{-1} , were prepared from the dilution of analytical purity standards in HNO_3 (2% v/v) (Merck Millipore Certipur®; Specsol®). All precision equipment and glassware used were previously calibrated.

2.2 Study area and sampling

The water and sediment samples were collected in the cities of Santa Rita, Rosário and Itapecuru-Mirim, from September to November 2016 (dry season) and April 2017 (rainy season). For this sampling were defined for each city six sample points, such as proximity to human activities such as deforestation, soil loss, erosion and dumping of household and industrial waste (Santos, *et al.*, 2015; Feitosa e Almeida, 2012). All of sampling site positions were determined with global positioning system tracker (GPS). In each city, a locality was selected upstream of the areas with polluting sources; the others were about 100m (**Figure 1**).



Sampling points	Coordinates	
Rosario 1 (R1)	S02°56'15,0"	W044°14'40,6"
Rosario 2 (R2)	S02°56'11,0"	W044°14'38,8"
Rosario 3 (R3)	S02°56'06,8"	W044°14'39,0"
Rosario 4 (R4)	S02°56'02,8"	W044°14'38,0"
Rosario 5 (R5)	S02°55'59,7"	W044°14'37,6"
Rosario 6 (R6)	S02°56'43,3"	W044°14'40,6"
Santa Rita 1 (SR1)	S03°23'46,9"	W044°21'57,4"
Santa Rita 2 (SR2)	S03°23'42,7"	W044°21'51,3"
Santa Rita 3 (SR3)	S03°23'40,2"	W044°21'48,7"
Santa Rita 4 (SR4)	S03°23'37,9"	W044°21'46,1"
Santa Rita 5 (SR5)	S03°23'36,0"	W044°21'43,6"
Santa Rita 6 (SR6)	S03°23'33,5"	W044°21'41,2"
Itapecuru-Mirim 1 (IM1)	S03°10'15,8"	W044°16'28,3"
Itapecuru-Mirim 2 (IM2)	S03°10'02,0"	W044°16'38,0"
Itapecuru-Mirim 3 (IM3)	S03°09'59,7"	W044°16'39,8"
Itapecuru-Mirim 4 (IM4)	S03°09'56,5"	W044°16'42,0"
Itapecuru-Mirim 5 (IM5)	S03°09'54,0"	W044°16'44,3"
Itapecuru-Mirim 6 (IM6)	S03°09'51,3"	W044°16'47,3"

Fig. 1. Sampling sites along the lower Itapecuru river, Maranhão, Brazil

At the time of collection, the following parameters were analysed: temperature (T), pH, oxidation potential (OP), turbidity (TU), salinity (SAL), dissolved oxygen (DO) and total dissolved solids (TDS).

For analysis by ICP-OES, the surface water samples were collected in polyethylene bottles of 500 mL capacity, in HNO₃ (5% v / v) which ratio was added for preservation. In the laboratory, the samples were subjected to vacuum filtration using membranes 0.45 µm porosity and 47 ± 0.5 mm in diameter, then kept under refrigeration until the time of analysis (APHA, 2012). Sediment samples were collected in 0.025 m² Van Veen bottles with depths ranging from 1 to 5 m. After collection, the samples were transferred to polyethylene weak, kept in refrigerated thermal box and transported immediately to the laboratory. The samples were then pre-prepared by oven drying at 60°C followed by agglomeration and sieving in a 2 mm mesh (Botwe, Nyarko and Lens, 2018; Malvandi, 2017).

2.3 Determination of trace elements concentrations

2.3.1 Sample preparation

Approximately 0.5 g of the dried sediment was transferred to the accompanying polypropylene vessel (MARS X-Press), and to it was added a 10 mL volume of concentrated HNO₃. Then, the sample was submitted to digestion in the microwave oven, according to the program contained in the equipment Workstation, based on the EPA method 3015a (US-EPA, 2007). After digestion, the resulting mixture was diluted to 50.0 mL with solution of HNO₃ (2%v/v), then filtered through quantitative filter paper (28 µm) directly into polyethylene vials, then analyzed by ICP- OES. Immediately prior to the readings, the solution was diluted 1:10, due to the high concentration of the elements, which at first provided measurements by ICP-OES above the linear bands.

Regarding the water samples, there was no need for the acid digestion step; 100 mL of each sample was subjected to vacuum filtration followed by addition of 2 mL of concentrated HNO₃ and storage at -10 °C until the time of ICP-OES analysis. Blank samples, consisting of acidified deionized water in the same way, were prepared for each analysis, which was done in triplicate.

2.3.2 ICP-OES operational conditions

After spectrophotometric response tests based on the evaluation of the signal-to-noise ratio, as the highest sensitivity of each element were established, optimized: nebulizer: pneumatic type of concentric tube; software: ICPE - solution Launcher; 1.2 kW radio frequency generator; Argon flow rates: 0.6 L.min⁻¹ and 10 L.min⁻¹ for the auxiliary and main cylinders, respectively; drag gas flow: 0.7 L.min⁻¹; peristaltic pump rotation speed: 40 rpm; background correction: 2 points; axial view with the following wavelength (nm) values: Al = 167,081; Cd = 226,502; Cr = 267,716; Fe = 239.562; Pb = 220.353; Se = 196,090, and Zn = 213,856.

In order to characterize the efficiency of the method as a whole, from sample preparation to ICP-OES analysis, the following figures of merit were adopted: precision, determined by means of the relative standard deviation (RSD) calculations; sensitivity, through the determination of limits of detection (LDs) and quantification (LQs), and linearity. All calculations were made from the analytical curve of each element, constructed with at least seven points (Vanini, *et al.*, 2015; Santos, *et al.*, 2011).

2.4 Statistical analysis

The Statistica program (version 10.0) was used to analyze the data at the significance level of 5%. Initially, for verification of normality, the Shapiro-Wilk test was applied, followed by non-parametric analyzes, in the case of non-normal data. Due to the

large number of water and sediment samples, the statistical comparisons of the concentrations of metals, in the two seasonal periods, were carried out, encompassing all the collection sites using the Mann-Whitney test.

In the correlation analysis, all the data were standardized and then determined, through descriptive analysis, the physico-chemical parameters that could be contributing to the variation of the dissolved metal ions contents in the water in the two seasonal periods.

3 Results and discussion

3.1 Water quality of the Itapecuru river in its low course

The results of the physical-chemical analysis of the surface water samples, as well as the values established by the legislation as maximum limits to resolution 357/2005 of the National Environmental Council (CONAMA, 2005), are presented in **Table 1**. The temperature ranged from 29.9 to 32.2 °C in the dry season and 28.34 to 31.76 °C in the wet season, and no significant differences were observed between the results ($p > 0.05$). The highest temperatures during the drought period (dry season) coincided with the period of lower rainfall and discharge of the respective sampling points.

Regarding pH, all values were within the ideal range (6.0 - 9.0) (CONAMA, 2005), except for point R1 in the dry season, which presented pH 5.4. The study of water pH is important because its value interferes in the chemical speciation and even in the bioavailability of metallic species in the aquatic environment. Although there are records that point out that in the optimum pH range trace elements are found to be mostly dissolved in the water than retained in the sediment (Choppala, *et al.*, 2018), the opposite has already been observed in other studies (Machado, *et al.*, 2016; Alves, *et al.*, 2010). However, the behavior of metal species in the aquatic environment depends on other factors, such as ionic strength and the complexation of these in the presence of dissolved organic matter (Mostofa, *et al.*, 2012).

The oxidation/reduction potential (ORP) varies according to the content of dissociated chemical species in the sample, thus measuring the electron transfer capacity between the present ions (Wang, *et al.*, 2017; Sutherland, Tack e Ziegler, 2012). In the present study, it was observed that, in the dry season, lower values of ORP were obtained for the points in the city of Rosário, while during the wet season, it was possible to notice some agreement among the results in all the localities.

Table 1. Physico-chemical profile of Itapecuru river water in dry and rainy (wet) season

Sample points	T (°C)		pH		POR (mV)		TU (NTU)		DO (mg.L ⁻¹)		TDS (g.L ⁻¹)		SAL (%)	
	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet
R1	29.9	28.55	5.4*	6.74	290	233	65.7	26.3	5.34	7.2	6.74*	0.056	0.63*	ND
R2	30.3	28.81	7.5	6.79	183	201	102*	24.8	4.10*	5.9	6.29*	0.073	0.59*	ND
R3	30.6	28.59	7.7	6.87	185	214	114*	25.3	5.15	5.85	7.07*	0.039	0.65*	ND
R4	30.9	28.61	7.6	6.7	177	229	121*	27.6	4.28*	6.21	4.93*	0.046	0.46	ND
R5	31.3	28.66	7.9	6.69	163	222	148*	25.4	5.37	6.48	4*	0.047	0.38	ND
R6	31.8	28.79	7.8	7.35	104	143	165*	27.7	4.36*	6.23	2*	0.046	0.18	ND
SR1	32.2	29.15	6	7.3	281	129	35	37.7	5.14	6.83	0.031	0.043	ND	ND
SR2	31.5	28.48	7.1	6.95	260	171	16	42.1	4.86*	5.09	0.036	0.043	ND	ND
SR3	31	28.47	7.1	6.61	254	210	16	40.3	5.24	6.41	0.034	0.04	ND	ND
SR4	30.9	28.35	7.2	6.56	252	213	13	40.2	3.34*	7.15	0.032	0.042	ND	ND
SR5	31.2	28.34	7.2	6.77	260	211	14	39.2	5.13	6.28	0.031	0.044	ND	ND
SR6	31.5	28.34	7.2	6.2	258	281	14	39.7	5.43	5.03	0.032	0.043	ND	ND
IM1	30	29.22	7.4	7.08	156	251	9	42.8	6.2	6.61	0.035	0.057	ND	ND
IM2	29.9	28.73	6.5	6.8	243	255	9	38.9	4.8*	6.32	0.033	0.052	ND	ND
IM3	29.9	28.77	6.9	6.57	230	277	8	40.1	5.4	7.98	0.031	0.051	ND	ND
IM4	29.9	28.65	6.9	6.57	257	283	9	40.9	4.6*	6.72	0.034	0.051	ND	ND
IM5	29.9	28.67	6.7	6.8	279	282	10	25.2	5.89	6.72	0.043	0.051	ND	ND
IM6	29.9	31.76	6.7	7.42	273	209	9	56.7	6.67	4.87*	0.034	0.028	ND	ND
CONAMA	-	-	6.0 - 9.0		-	-	> 100	> 5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
VMA (Class 2)	-	-	6.0 - 9.0		-	-	> 100	> 5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5

(*)Values above the water quality standards set by the Brazilian law - CONAMA 357/05; MVA: Maximum value allowed by the Brazilian Law ; T = temperature ; TU = Turbidity (NTU: Nephelometric Turbidity Units); DO = Dissolved oxygen; TDS = Total dissolved solids; SAL = salinity; R, SR e IM = Cities of Rosário. Santa Rita and Itapecuru Mirim. ND: Not detected.

In the cities of Santa Rita and Itapecuru Mirim, turbidity results (TU), in both seasons, were in agreement with maximum values (MVA) for fresh water; however, for the city of rosary, very high values of turbidity were verified in the dry period, with the exception of point R1. The high turbidity causes changes in light penetration into the water body due to the presence of suspended particles, which causes adverse effects on biota. The erosive processes provoked by the exploitation and destruction of riparian forest, as well as the constant contribution of domestic and industrial wastewater, is certainly contributing to the increase of turbidity in these localities. The parameter dissolved oxygen (DO) is inversely proportional to the magnitude of water contamination by organic matter. However, other environmental factors, such as oxidation potential, salinity and temperature, may also interfere with the amount of O₂ in the aquatic environment. In this study, DO values found in the wet season varied from 4.87 to 7.98 mg.L⁻¹ and were higher than those obtained in the dry season (3.34 - 6.67 mg.L⁻¹). This difference, confirmed statistically ($p < 0.05$), can be attributed, among other factors, to the fact that the solubility of the gases in water decreases with the elevation of temperature (Canpana, *et al.*, 1996). Comparing point 6 to the other points collected during the dry season, there is a decrease in the level of DO in the cities of Santa Rita and Itapecuru-Mirim, which may be associated with organic dump, such as domestic effluents of the riverside communities located nearby.

The Comparison of the DO results obtained in the wet season with the reference values (OD > 5 mg.L⁻¹) (Conama, 2005), it is observed that, with the exception of sampling point IM6, all the points showed adequate water quality. In the dry season, most of the points revealed DO values close to or slightly below this limit, mainly in the city of Rosario. In this locality, it was also observed high salinity (SAL), which may have contributed to reduce the solubility of oxygen in the water. Probably, the observed salinity was influenced by the intrusion of the high tide, a phenomenon common in this area.

The total solid dissolved parameter (TDS) shows the presence of soluble salts that produce ions such as sodium (Na^+), calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), hydrogencarbonate (HCO_3^-), sulphate (SO_4^{2-}) or chloride (Cl^-) (Wilson, et al., 2014). It is important to highlight that high TDS values indicate anthropomorphic sources of these ions. The intense agricultural activity observed in the areas near the collection points in the city of Rosario probably explains the TDS values above the reference value ($\text{TDS} \leq 0.5$) (CONAMA, 2005), in the dry season. In these areas, agricultural leaching, the presence of livestock rejects, soil contamination, and consequent water pollution by the use of fertilizers are factors, besides the point sources of discharge of polluted waters (Parron, Muniz and Pereira, 2011), are factors that result in the high amount of dissolved ions in the water.

In the dry season, most of the evaluated points in the city of Rosario did not meet the reference values in relation to the parameters TU, DO, TDS and SAL, as well as some points of the cities of Santa Rita and Itapecuru-Mirim, in relation to the parameter DO. On the other hand, during the rainy season, all physico-chemical parameters in all cities are within the admitted range, except DO at point IM6, as already mentioned.

3.2 Metal concentrations in water and sediments

3.2.1 Contamination of river water

The mean concentrations of 8 trace elements in surface water, according to the sampling season (dry/wet), are shown in Fig. 1 a - d. The aluminum and Fe presented the high mean levels (CONAMA, 2005), at some points in the cities of Rosario and Itapecuru-Mirim at dry season. This revealed the impacts caused not only by industrial dumping, probably from steel mills, but also by the dumps located in the vicinity of the sampling points, and the latter are causing continuous contamination of the soils and consequently the river waters. This was evident due to the discrepancy of the levels of these elements observed in the other points sampled in the same area.

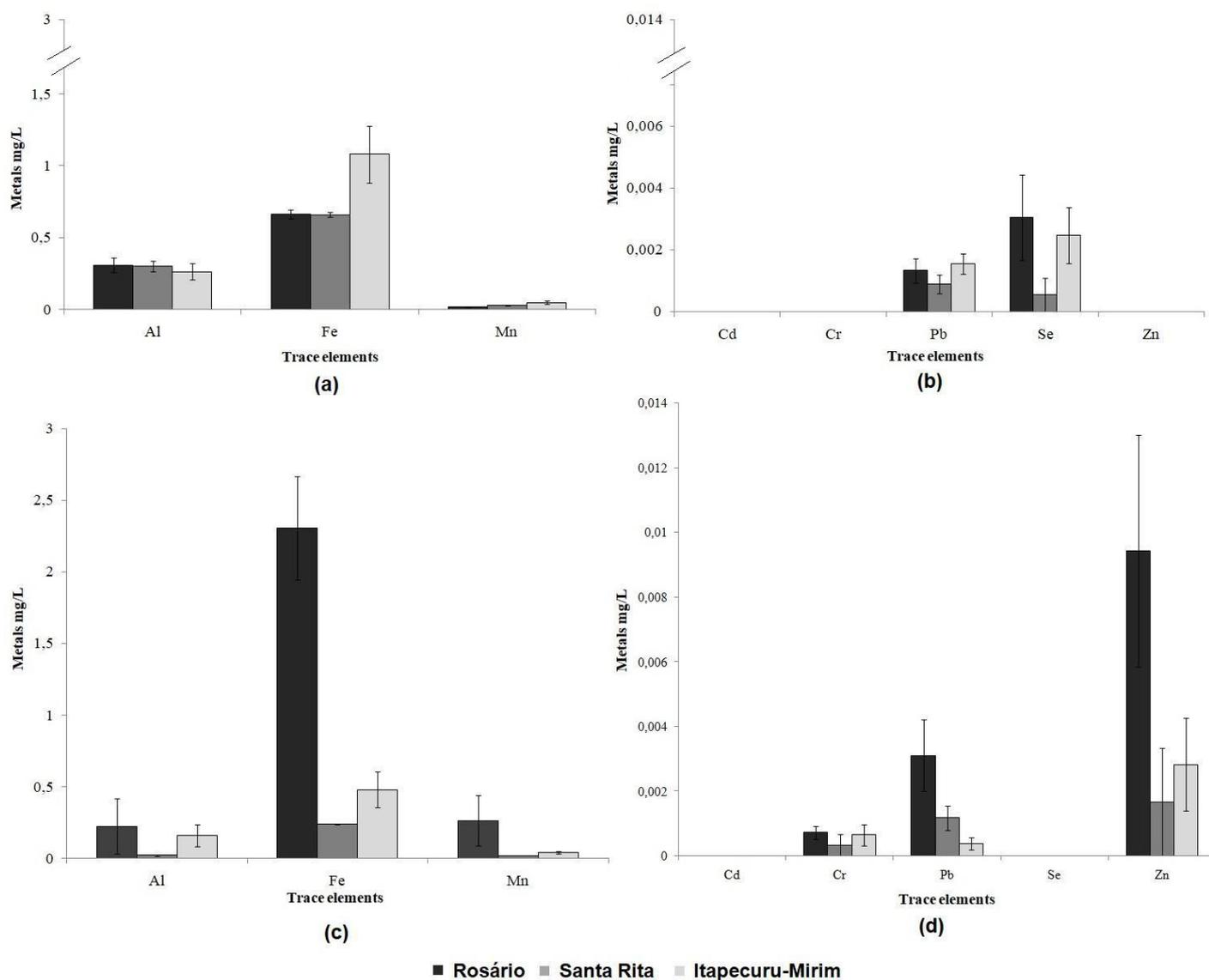


Fig. 2. Trace elements concentrations in surface water along with the sampling sites from the Itapecuru river (Mean \pm S.D.), in the rainy (a - b) and dry (wet) season (c - d). All graphics are in the same scale.

The effect of the dilution was observed during the wet season, with consequent decrease of the mineral contents, with the exception of the Al and Fe elements that were higher than the MVA. This was possibly due to the activities (domestic and industrial), together with the natural leaching process caused by the rains and soil erosion of the river banks. The soil profile at the shores includes laminated red sandstones containing an expressive amount of iron oxide, argillite and aluminum silicates that tend to contribute to the increase of Al and Fe in water (Bjerregaard, Andersen and Andersen, 2015). Unfortunately, in the State of Maranhão, soil quality reference values (QRVs) have never been established in relation to the presence of chemical substances, as required by current legislation (CONAMA, 2009). Otherwise, it would be possible to infer more accurately about the sources of all types of contamination in these areas. In the absence of QRVs for metals, for example, it becomes much more difficult to state that the contents of the metallic species found in the waters are due to man-made contamination, and not due to the lithology and soil geomorphology itself, over time, to leave the solid fraction of the soil, to the liquid fraction and, hence, to contaminate the other aquatic environments, including groundwater (Alves, *et al*, 2014).

The high concentrations of Al may be negatively influencing aquatic life in these localities. It is worth mentioning that physiological alterations have already been observed in fish caused by Al, besides hematological, metabolic, respiratory and nervous system dysregulations (Sivakumar, khatiwada and sivasubramanian., 2012; Meyer-Baron, *et al.*, 2007). In humans, studies associate the presence of Al with the occurrence of autism cases (Mold, *et al.*, 2018) and Alzheimer's disease (Mirza, *et al.*, 2017; Stephens and Jolliff, 2015). There is further indication that the increase in Al concentrations in water bodies is directly linked to acidification, which increases the toxicity of Al for fish and other aquatic organisms, such as benthic macroinvertebrates (Herman; Nejadhashemi, 2015; Soucek, 2005). Hoppe, *et al.* (2015) further affirm that the presence of the Al³⁺ ion in the aqueous medium influences the speciation of other

metals, as observed in the ecotoxicological assays employing *Daphnia magna*; in this same study, it was observed that the presence of Al favors the bioavailability of Cu, which may represent an increase of the biosorption of this toxic metal.

Fe in high concentrations can impart undesirable color and taste to water, cause stains on clothing and sanitary utensils, as well as promote the proliferation of iron-bacteria, resulting in the biological contamination of water (Lucas, *et al.*, 2014; Menezes, *et al.*, 2008). Although essential to life, excess iron can be extremely harmful to aquatic organisms (Bo, *et al.*, 2016; Stancheva, Makedonski and Peycheva, 2014; Crichton, 2008). Studies have shown that this metal can be absorbed by fish via gills, skin or food (Teien, *et al.* 2008). In this study, concentrations of Fe close to 3.0 mg.L^{-1} were detected in some samples of water in the city of Rosario (R3 and R6) in the dry period. Recently some studies involving ecotoxicological trials have shown that the *Danio rerio* fish species has bioaccumulated in the range of 1.25 to 1.32 mg.g^{-1} (Zhang, *et al.*, 2015). Regarding the Mn, the concentrations detected in the water were below the MVAs in most cities, both in the wet and dry periods. The exception was verified in the city of Rosario at dry season, with Mn levels equal to or higher than the limit values. Industrial steel processes developed in the vicinity, mainly at point R5, may be contributing to these results; however, it would be necessary to analyze and evaluate the effluents released, in order to confirm this hypothesis. Mn is considered an essential element, being the constituent and cofactor of a series of enzymes that are fundamental for brain function. However, this element may be neurotoxic in high concentrations (Bjerregaard, Andersen and Andersen, 2015; Arndt, Borella and Espósito, 2014). Some studies have shown morphological changes in fish brain tissue due to Mn toxicity, as well as generalized oxidative stress (Arndt, Borella and Espósito, 2014; Vieira, *et al.*, 2012). Thus, in spite of the low toxicity, it is extremely important to identify the possible sources of Mn pollution, when this is evidenced, in order to prevent human intoxication, by ingestion, as Mn consumption above normal can result in neurological and neuropsychiatric disorders such as

hallucinations, emotional instability, weakness, behavioral disorders and speech disorders (Bjørklund, Chartrand and Aaseth, 2017; Bowler, *et al.*, 2006a; Bowler, Koller and Schulz, 2006b). Although the comparison with the literature is complex, it is observed that the results obtained in this study are within the range of concentrations reported by Bhuyan *et al.* (2017) when assessing the water quality of the Meghna River in Bangladesh and Alves *et al.* (2014) in the Rio Pardo, RS, Brazil.

All the points sampled had concentrations of trace elements Cd, Cr, Pb, Se and Zn below the reference values. In many samples, no residues were found or, if present, the contents were below the instrumental detection limits (LODs). Regarding the Cd, Pb and Se analyzes, when conventional sample introduction systems (pneumatic nebulizers) are used, the concentrations obtained from these elements may be slightly higher than the actual ones, which causes the LODs to increase and consequently, the sensitivity of the method decreases for these elements. In order to solve this problem, if it were desired to find the real values, even below the LODs and VMPs, a viable strategy would be the use of a hydride generation system coupled to ICP-OES. This would allow the formation of volatile hydrides of Se and Pb, from the reaction with specific reducing agents, resulting in the separation of the matrix elements and the significant increase of the sensitivity (Chen and Chen, 2014; Reyes, Cervera, and de la Guardia, 2011). In this study, there was no need to employ such artifice, since the values were in trace levels and in many cases were not even detected.

The mean concentrations of Al and Se were higher during the dry period in the cities of Santa Rita and Itapecuru-Mirim. On the other hand, higher concentrations of Zn at all sampling points were obtained during the rainy season, as well as Fe and Mn in Rosario, and Cr and Pb in Rosário and Santa Rita. The concentrations of these microelements differed statistically ($p < 0.05$) in the two seasonal periods.

In general, concentrations of Al and Fe above the MVA were obtained in the water samples evaluated during the dry season in the cities of Rosario and Itapecuru-Mirim, and during the rainy season in all cities. Only one collection point (R5) showed Mn contents above the VMP during the dry season. Hydrogeomorphology, together with anthropogenic activities, such as the presence of dumps, sewage and metallurgical plants in the vicinity of the riverbanks, may be contributing to these results.

Environmental conditions may influence the chemical and biological availability of the elements. In order to evaluate the contribution of each physico-chemical parameter on mineral content in the water samples, a statistical study was carried out applying multivariate methods. Initially, it became necessary to compare the samples with each other and, for this, a hierarchical cluster analysis was performed in the two seasonal periods (**Fig. 2**).

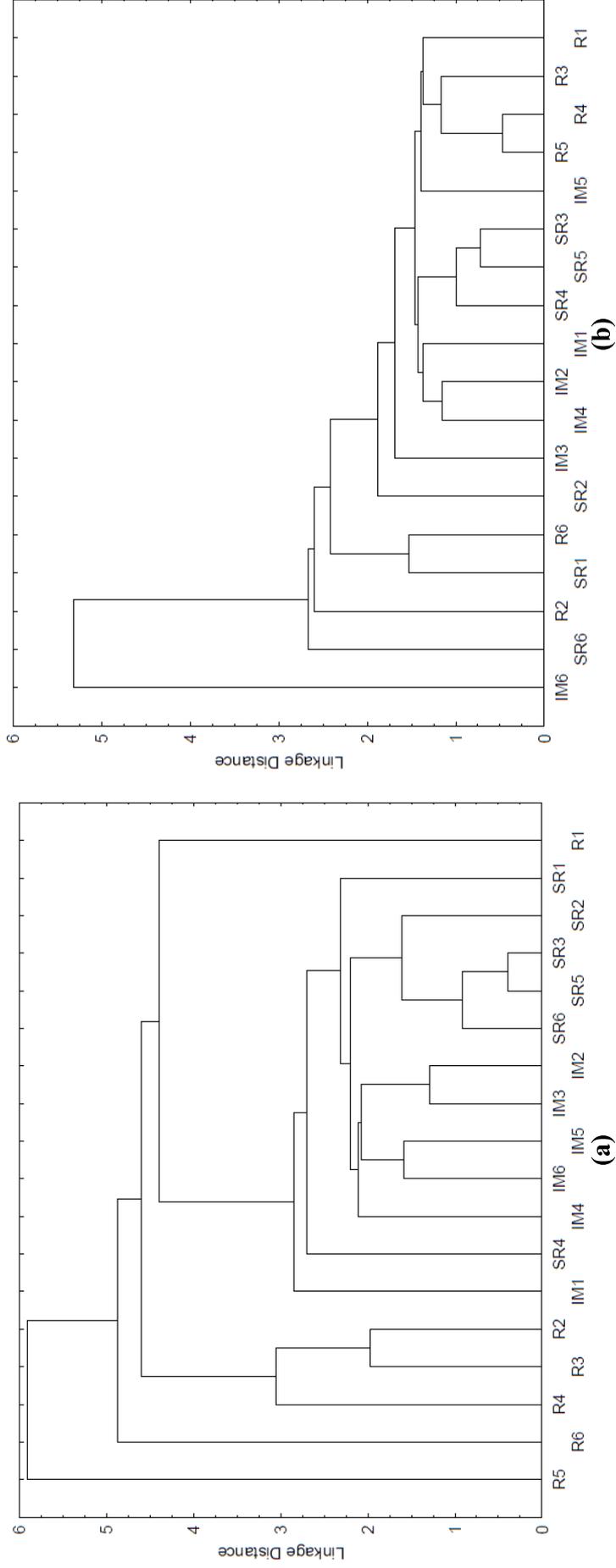


Fig. 3. Dendrogram of Hierarchical clustering analysis (AHA) for water samples of the Itapecuru river in the dry (a) and rainy (wet) season (b). For more details on the sampling points, see Fig. 1.

As we saw in the dendrogram of **Figure 3a**, concerning the dry season, it was possible to visualize three distinct groups: one corresponding to the sampling point R5 (Rosary), the other corresponding to the sample points R2, R3 R4 and R6, and a corresponding third to the other points. The R5 (Rosary) point was distinguished from the others by its high values of Al, Fe, Mn, possibly having a strong relation with the physical-chemical parameters: pH, POR, DO and SAL. The points that form the second group are different from the others because they present, together, high values of salinity. Although it shows similarity with the other samples from the third group, point R1 is distinguished by its higher salinity value in the city of Rosario, as already discussed. While in the dendrogram of **Figure 3b**, relative to the rainy season, only two groups were identified, and the sample point IM6 (Itapecuru-Mirim) forms a single group and stands out for its high Fe content, with a strong correlation with the physical- chemicals TU and DO.

After obtaining the clusters of the previous dendograms, principal components analysis (PCA) was carried out at both stations. In the ACP graph for the dry season (**Fig. 4**), PC1 and PC2 components accounted for 71% of the total data variation and the projection of the samples analyzed in the main components plane.

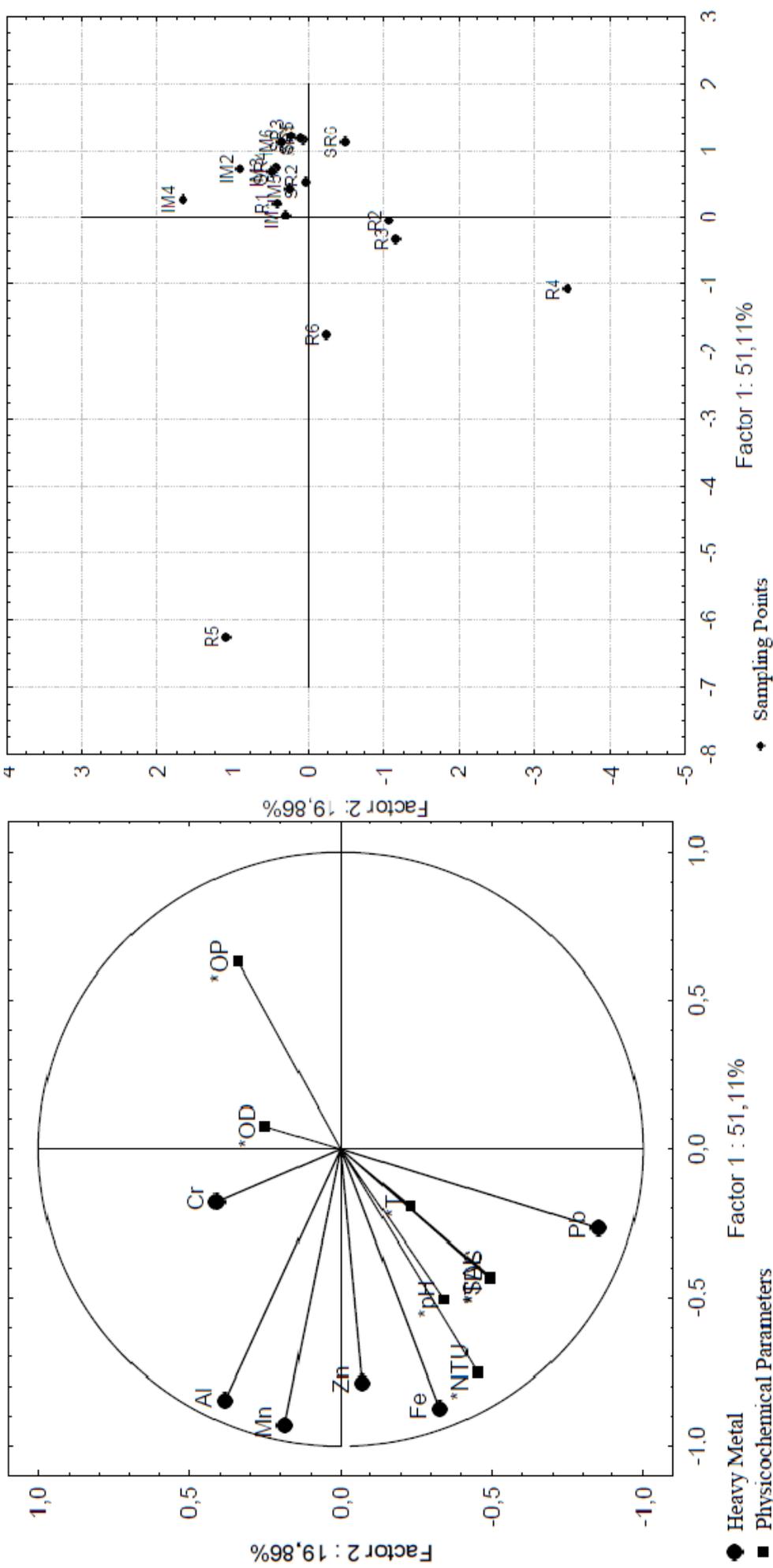


Fig. 4. Graphs of the scores, PC2 vs PC1 for the sampling points, during water sampling in the dry season. For more details on the sampling points and physical-chemical parameters, see Fig. 1 and Table 1, respectively.

The present study showed in the overlapping of variables that a large number of these were negatively related to PC1, whereas for PC2, only the variable Pb was negatively related to the other variables. This result showed again the distinct behavior presented by sample point R5, caused by high Al, Mn and Fe contents. On the other hand, the distancing of the R4 point, caused by the high Pb content, exposed the fragility of the locality and the possible need for intervention by the public organisms, in order to effectively control the activities developed there, which generate residues of lead (steel, foundries, etc.), as well as assess the situation of dumps. Due to the similarity in the contents of the metallic species and the physical-chemical parameters, the samples from the cities of Santa Rita and Itapecuru Mirim were presented in a single group.

For the results obtained in the rainy season, the PC1 and PC2 components described 68.3% of the total variation of the data and the projection of the samples analyzed in the plane of the main components (**Fig. 5**). Thus, it was observed that the majority were positively related to PC1, whereas in PC2, the Al content was negatively related when compared to the other variables. As already reported, the distinct behavior presented by the sampling point IM6, caused by the high Fe content, also had influence of the temperature. Through the scores diagram, it can be observed in the wet period the strong effect caused by the dilution, as can be observed in the data of **Fig. 1**, for most of the trace elements.

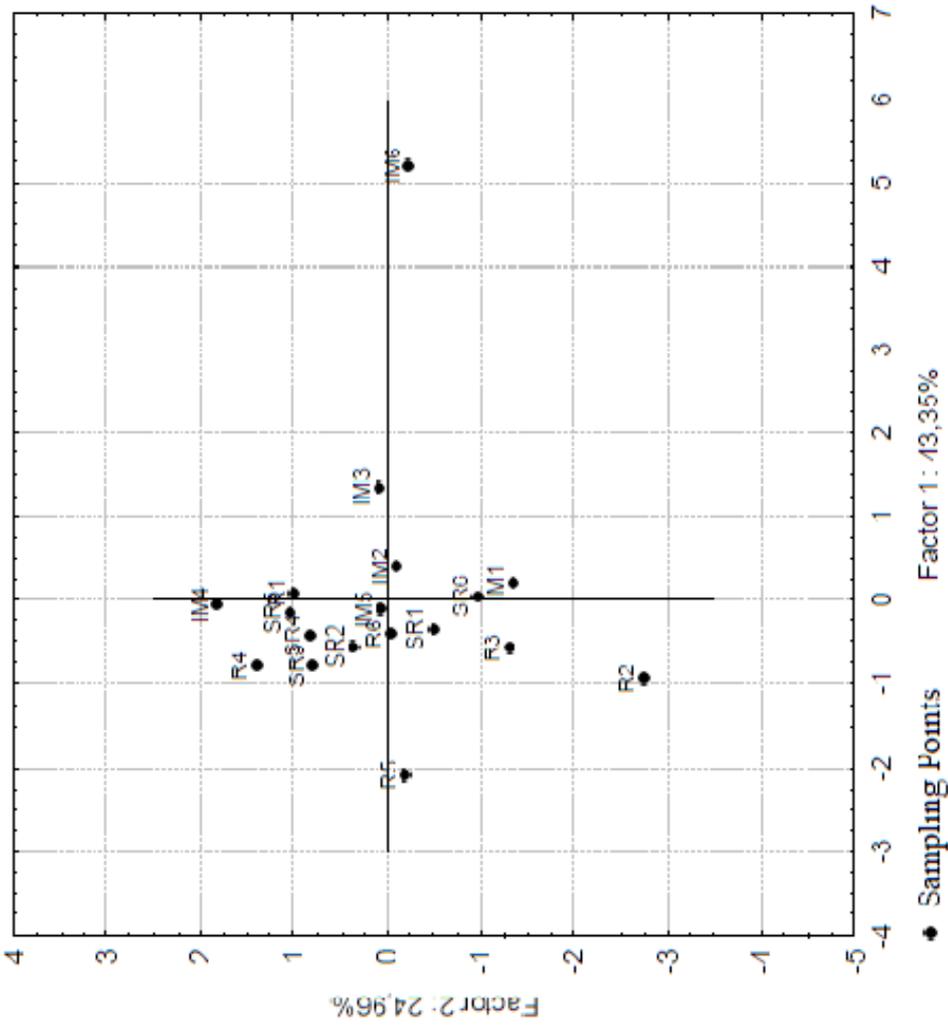
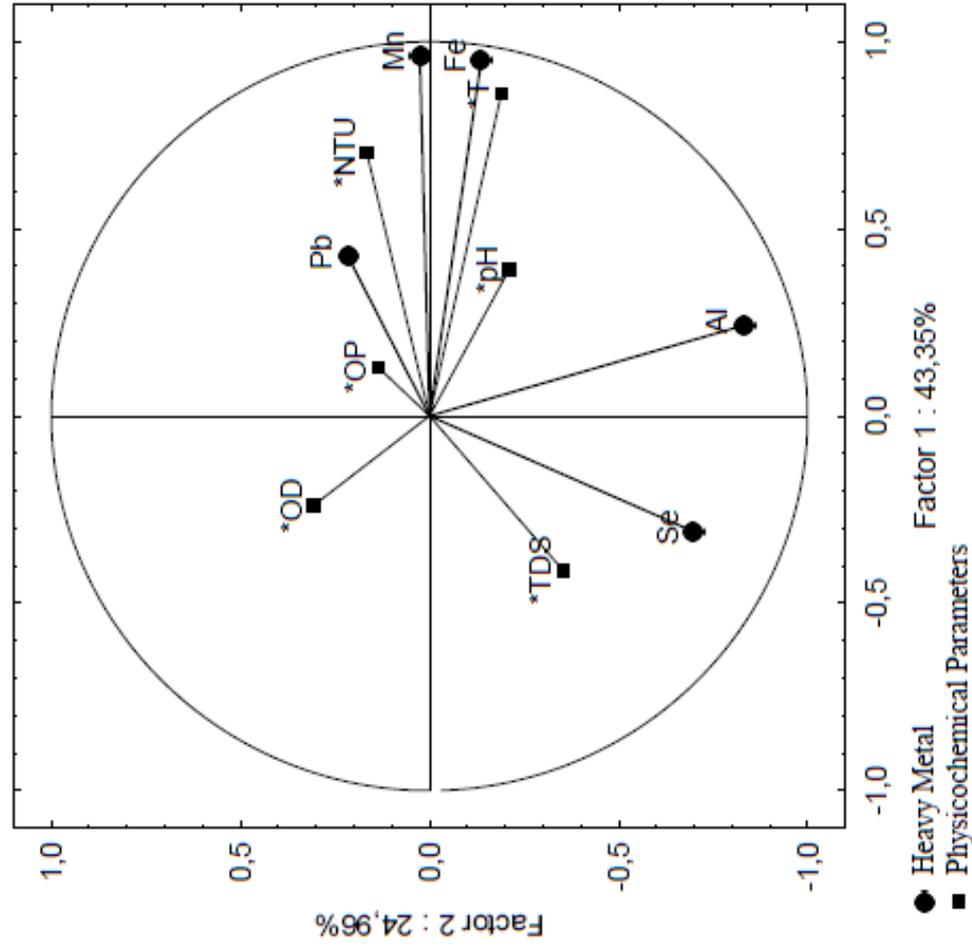


Fig. 5. Graph of the scores, PC2 vs PC1 for the sampling points, during water harvesting in the wet season. For more details on the sampling points and physico-chemical parameters, see Fig. 1 and Table 1, respectively.

3.2.2 Sediments quality

The values of four trace elements (Cd, Cr, Pb and Zn) found in the sediment samples were compared to the reference values proposed by Conama (2012), which is based on the limits established by the Canadian Council of the Ministry of the Environment environment (CCME) (Rezende, *et al.*, 2011). For the other elements, there are no reference values for sediments, and there was also no specific soil and sediment legislation for the State of Maranhão. According to Conama Resolution 454/2012, the level of intervention by the public authorities varies according to the content of these trace elements when found in the sediments, and two levels are established: level 1 (NC1), which corresponds to the CCME threshold index of the metal (limiting content), below which there is a low probability of adverse effects on biota, and level 2, above which these effects are already being observed. All the analyzed samples had concentrations of the elements Cd, Cr, Pb and Zn smaller than the MVAs established by this norm. These trace elements are controlled due to their high toxicity, especially to benthic organisms (Rezende, *et al.*, 2011). Due to polluting human activities, it is known that much of the aquatic fauna lives in constant danger, and several sublethal effects have already been reported, most of which may have unforeseeable and irreparable consequences (Oliveira and Horn, 2013). Additional ecotoxicological assessments would be required, through assays with native aquatic organisms, in order to actually have a closer prognosis of reality, regarding effects caused by these elements, in the levels of concentration found.

As in the water samples, the Al and Fe elements were present in high concentrations in the sediments, in the city of Rosario. Soil lithology (Shipkova, *et al.*, 2018); as well as geotransformation processes, such as erosion of tropical soils (Simas, *et al.*, 2005), may explain in part the high presence of these rock building elements in

these samples. However, it is also important to relate the high concentrations of Al to the waste generated by the Water Treatment Plant (ETA) of Rosario (Proença, *et al.*, 2015; Carmo, *et al.*, 2010), that it is relatively close to the collection points considered polluted by this element. During the coagulation / flocculation / decantation processes carried out in the Brazilian ETAs, large amounts of aluminum-containing sludge are generated (Oliveira, Barroso and Franco Junior, 2014; Achon, Barroso and Cordeiro, 2008), and such wastes usually do not have the correct destination, being sent to the nearest water bodies (Oliveira and Holanda, 2008). This was also evidenced in the city of Rosario.

The toxic metallic species Cr and Pb were also found in greater quantity in the sediments collected in Rosario ($p < 0.05$), which makes evident the influence of the anthropogenic activities in these areas, which of all analyzed had a higher population density. Potentially polluting activities, industrial (iron and steel, foundries, tanneries) and commercial are prominent. Although the levels of these elements have not exceeded the VMAs, the presence of these elements may be greatly affecting the aquatic ecosystem.

Although the means concentrations of Mn in the water samples (**Fig. 1**) were relatively low, the sediment samples were considered high (**Fig. 6**). These results reveal a worrying situation, since the presence of these micropollutants may be seriously compromising aquatic biodiversity, especially organisms that feed directly from sediments, such as detritus fish. In the present conditions of the environment, with pH and POR ranges suitable for the processes of bioaccumulation, the presence of these toxic elements can pose serious risks to aquatic organisms and humans.

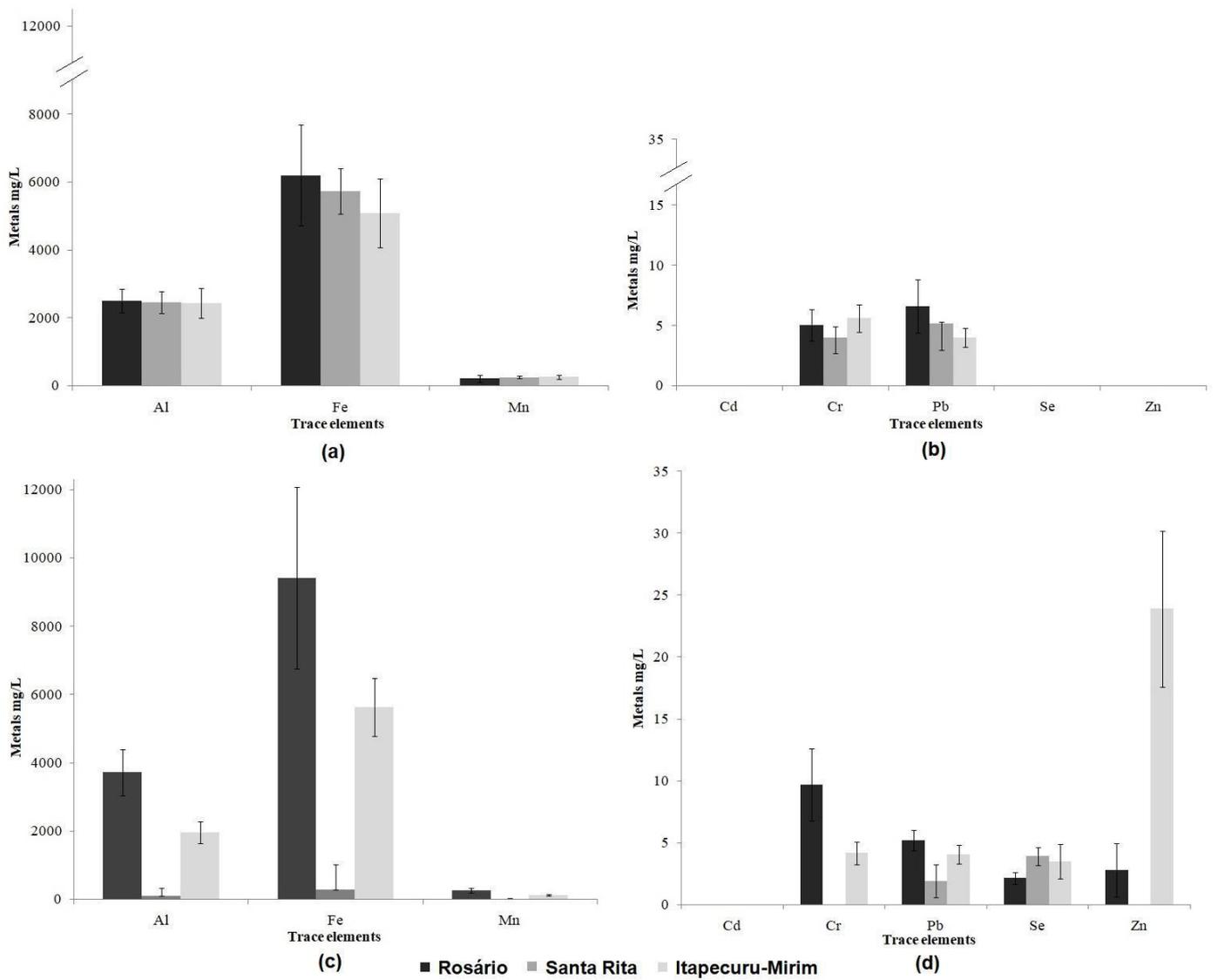


Fig. 6. Trace elements concentrations in sediments along with the sampling sites from the Itapecuru river (Mean \pm S.D.), in the rainy (a - b) and dry (wet) season (c - d). All graphics are in the same scale.

4. Conclusion

In the present study, the water quality of the lower course of Itapecuru river was evaluated in relation to the conventional parameters of quality and the contents of several macro- and micromineral species in the dry and wet seasons. Although most of the physico-chemical parameters indicated a relatively good water quality, the mineral content, in particular of some heavy metals, in turn, shows a contamination pattern and leads to more in-depth studies. The current level of pollutant trace elements has certainly contributed significantly to a gradual imbalance of the aquatic ecosystem.

Despite the remarkable importance of the Itapecuru river basin, not only for the maintenance of wild aquatic life, but also for serving as a source of water for thousands of families that use their waters for various activities, it was proved by chemical analysis that this huge river has been negatively impacted by the lack of public management in relation to the disposal of solid wastes and contaminated liquids. These effluents come from various sources, such as domestic sewage, industrial and agricultural effluents, waste from steel plants and slurry that leak from dumps located in the surroundings.

The present study also evidenced the need for a more detailed analysis, based on the evaluation of contamination levels by these elements throughout the Itapecuru river basin, not only in water and sediments, but also in soil, aquatic fauna, and also in effluents from polluting enterprises and other polluting activities. However, the preliminary results presented here alone show that there is a worrying case of contamination by harmful metal species, not only to aquatic biota, but also to human health.

Acknowledgements

The present study was supported by the Coordination for the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES (Master's fellowship) and FAPEMA (financial support).

References

- Achon, C. L., Barroso, M. M., Cordeiro, J. S., 2008. Leito de drenagem: sistema natural para redução de volume de lodo de estação de tratamento de água. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*. 13, 1, 54 – 62. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522008000100008>.
- APHA. American Public Health Association, 2012. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 22nd Ed. American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC.
- Ahmed, M.K., Shaheen, N., Islam, M.S., Al-Mamun, M.H., Islam, S., Banu, C.P., 2015. Trace elements in two staple cereals (rice and wheat) and associated health risk implications in Bangladesh. *Environmental Monitoring and Assessment*. 187, 326–336. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-015-4576-5>.
- Alves, R.I.S., Sampaio, C. F., Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., Segura-Muñoz, S.I., 2014. . Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: Human health risks. *Environmental Research*. 133, 149-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2014.05.012>.
- Alves, R.I.S., Tonani, K.A.A., Nikaido, M. Cardoso, O.O.C., Trevilato, T.M.B., Segura-Muñoz, S.I., 2010. Avaliação das concentrações de metais pesados em água superficiais e sedimentos do córrego Monte Alegre e afluentes, Ribeirão Preto, SP. *Ambi-Agua*. 5, 122-132. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.157>.
- Arndt, A., Borella, M. I., Espósito, B. P., 2014. Toxicity of manganese metallodrugs toward *Danio rerio*. *Chemosphere*. 96, 46 – 50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.014>.
- Barros, M.C., Fraga, E.C., Birindelli, J. L. O. 2011. Fishes from the Itapecuru River basin, State of Maranhão, northeast Brazil. *Brazilian Journal Of Biology*. 71, 2,375-380. <http://dx.doi.org/10.1590/s1519-69842011000300006>

- Bhuyan, Md.S., Bakar, M.A., Akhtar, A., Hossain, M.B., Ali, M.M., Islan, Md.S., 2017. Heavy metal contamination in surface water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. 8, 273-279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.020>.
- Bjerregaard, P., Andersen, C. B. i., Andersen, O., 2015. Ecotoxicology of metals-sources, transport, and effects on the ecosystem handbook on the toxicology of metals.425-459. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-59453-2.00021-4>.
- Bo, L., Liu, Z., Zhong, Y., Huang, J., Chen, B. Wang, H., Xu, Y., 2016. Iron deficiency anemia's effect on bone formation in zebrafish mutant. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 475, 3, 271 - 276, jul. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbrc.2016.05.069>.
- Botwe, B O., Nyarko, E., Lens, P. N., 2018. Settling fluxes and ecotoxicological risk assessment of fine sedimentary metals in Tema Harbour (Ghana). *Marine Pollution Bulletin*.126, 119-129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.001>.
- Bowler, R. M., Koller, W., Schulz, P. E., 2006. Parkinsonism due to manganism in a welder: Neurological and neuropsychological sequelae. *Neurotoxicology*. 27, 3, 327 – 332. <http://dx.doi.org/10.1016/j.neuro.2005.10.011>.
- Bowler, R. M., Koller, W., Schulz, P. E., 2006. Manganese exposure: neuropsychological and neurological symptoms and effects in welders. *Neurotoxicology*. 27, 3, 315 – 326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.neuro.2005.10.007>.
- Bjørklund, G., Chartrand, M. S., Aaseth, J., 2017. Manganese exposure and neurotoxic effects in children. *Environmental Research*. 155,380 – 384. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.003>.
- Carmo, C. D. S., Alves, C.M.C., Cavalcante, P.R., Ribeiro, C.C.C., 2010. Avaliação da fluoretação da água do sistema de abastecimento público na Ilha de São Luís, Maranhão, Brasil. *Cienc Saude Colet*. 1835 - 40.
- Campana, S.E., Mohn, R.K., Smith, S.J., Chouinard, G.A., 1996. Reply: spatial implications of a temperature-based growth model for Atlantic cod (*Gadus morhua*) off the eastern coast of Canada. *Can. J. Fish. Aquat. Sci*. 53, 2909 - 2911. <https://doi.org/10.1139/f96-271>.

- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 357, de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em 06 de março de 2018.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N°420/2009, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acessado em 6 de março de 2018.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 454/2012, 01 de novembro de 2012. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>. Acessado em 6 de março de 2018.
- Costa, C. F.; Azevedo, C. A. S. de; Ferreira, S. de S.; Moura, E. P. da S. 2015. Análise microbiológica da água do rio Itapecuru em Caxias, MA, Brasil. *Revista Interface*. 10, 274-283. 2015.
- Chen, G., Chen, T., 2014. SPE speciation of inorganic arsenic in rice followed by hydridegeneration atomic fluorescence spectrometric quantification. *Talanta*, 119, 202-206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.016>.
- Choppala, G., Moon, E., Brush, R. Bolan, N., Carroll, N., 2018. Dissolution and redistribution of trace elements and nutrients during resuspension of iron monosulfide enriched sediments. *Chemosphere*. InPress, accepted manuscript. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.164>
- Crichton, R. R. 2008. Iron: Essential for almost all life. *Biological Inorganic Chemistry*. 211-240, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-044452740-0.50013-2>.
- Davies, O.A., Allison, M.E., Uyi, H.S., 2006. Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment and periwinkle (*Tympanotonus fuscatus var radula*) from the Elechi Creek, Niger Delta. *Afr J Biotechnol*. 5, 968 – 973.
- Feitosa, A.C., Almeida, E.P., 2002. A degradação ambiental do rio Itapecuru na sede do município de Codó - MA. *Cad.Pesq - UFMA*. 13,31-45.
- Gupta, N., Pandey, P., Hussain, J., 2017. Effect of physicochemical and biological parameters on the quality of river water of Narmada, Madhya Pradesh, India. *Water Science*. 31,1,11 – 23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wsj.2017.03.002>.

- Herman, M. R., Nejadhashemi, A. P. 2015. A review of macroinvertebrate and fish based stream health indices. *Ecohydrology and Hydrobiology*.15, 2, 53-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecohyd.2015.04.001>.
- Hoppe, S., Gustafsson, J.-P., Borg, H., Breitholtz, M., 2015. Can natural levels of Al influence Cu speciation and toxicity to *Daphnia magna* in a Swedish soft water lake? *Chemosphere*. 138, 205 – 210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.099>.
- Islam, M.S., Ahmed, M.K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M., Islam, M.K., 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*. 48, 282–291. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016>.
- Jacomine, P.K.T., Cavalcanti, A.C., Pessôa, S.C.P., Burgos, N., Medeiros, L.A.R., Lopes, O.F., Filho, H.F.R., 1986. Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado do Maranhão. Rio de Janeiro, Embrapa-SNLCD/SUDENE – DRN.
- Kumar, M., Ramanathan, AL., Rahman, M. M., Naidu, R., 2016. Concentrations of inorganic arsenic in groundwater, agricultural soils and subsurface sediments from the middle Gangetic plain of Bihar, India. *Science Of The Total Environment*. 573, 1103-1114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.109>.
- Lucas, A. A. T. I., Barros, P., Silva, M. do S. F., Aguiar Netto, A. de O., Faccioli, G. G. Sousa, I. F., 2014. Qualidade da água para consumo humano na sub-bacia hidrográfica do rio Ganhamoroba – Sergipe. *Anais do Ii Inovagri International Meeting - 2014*, 1-10. <http://dx.doi.org/10.12702/ii.inovagri.2014-a066>.
- Li, H., Gaob, X., Gua, Y., Wanga, R., Xieam P., Lianga, M., Minga, H., Sua, J., 2018. Comprehensive large-scale investigation and assessment of trace metal in the coastal sediments of Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 129,1,126-134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.02.022>.
- Macedo, J. A. B. 2004. Águas e águas. *Belo Horizonte, Minas Gerais: CRQ – MG*. 208, 691 – 721.
- Machado, C.S., Alves, R.I.S., Fregonesi, B.M., Tonani, K.A.A., Martinins, B.S., JordiSierra, MartíNada, Domingo, J.L., Segura-Muñoz, S., 2016. Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. *Procedia Engineering*. 162, 230-237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.046>.

- Malvandi, H., 2017. Preliminary evaluation of heavy metal contamination in the Zarrin-Gol River sediments, Iran. *Marine Pollution Bulletin*. 117, 547-553. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.035>.
- Meyer-Baron, M., Schaper, M., Knapp, G., Thriel, C.V., 2007. Occupational aluminum exposure: Evidence in support of its neurobehavioral impact. *Neurotoxicology*, 28, 6, 1068-1078. <http://dx.doi.org/10.1016/j.neuro.2007.07.001>.
- Menezes, J. M., Prado, R. B., Silva, G. C., Mansur, K. L., Oliveira, E. S., 2008. Qualidade da água e sua relação espacial com as fontes de contaminação antrópicas e naturais: bacia hidrográfica do rio São Domingos - RJ. *Engenharia Agrícola*. 29, 4, 687 – 698. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-69162009000400019>.
- Mirza, A., King, A., Troakes, C., Exley, C., 2017. Aluminium in brain tissue in familial alzheimer's disease. *Journal of trace elements in medicine and biology*. 40,30 – 36 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.12.001>.
- Mostofa, K. M. G., Cong-qiang, L., Feng, X., Yoshioka, T., Vione, D., Pan, X., Wu, F., 2012. Complexation of dissolved organic matter with trace metal ions in natural waters. *Photo biogeochemistry Of Organic Matter*.769-849. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-32223-5_9.
- Mold, M., Umar, D., King, A., Exley, C., 2018. Aluminium in brain tissue in autism. *Journal Of Trace Elements In Medicine And Biology*. 46, 76 - 82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2017.11.012>.
- NUGEO - Núcleo Geoambiental da Universidade Estadual do Maranhão., 2011. *Bacias Hidrográficas: Subsídios para o planejamento e a gestão territorial. Relatório Técnico*. 47 .
- Oliveira, M. R., Horn, A. H., 2013. Comparação da concentração de metais pesados nas águas do rio são francisco em três marias, desde 1991 até hoje, relacionando a atuação da cmm-três marias. *Revista Geonomos*. 14, 2, 55 – 63. <http://dx.doi.org/10.18285/geonomos.v14i2.110>.
- Oliveira, E. M. S., Holanda, J. N. F., 2008. Influência da adição de resíduo (lodo) de estação de tratamento de águas nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha. *Cerâmica*. 54, 330, 167-173. <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132008000200006>.

- Oliveira, L. R., Barros, M. A., Franco Júnior, M. R., 2014. Processo contínuo de adsorção de alumínio em coluna de carvão ativado. In: X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. 2014, Guarujá. Disponível em: http://www2.unifesp.br/home_diadema/eba2014/br/resumos/R0012-2.PDF Acesso 25 2 2018-02-25.
- Parron, L. M., Muniz, D. H. F., Pereira, C. M., 2011. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. Colombo: Embrapa Florestas. 67 p Disponível :<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/43042/1/Doc219.pdf>.
- Proença, M. A. M., Bringel, A. O., Carmo, C. D. D., Neves, P. A. M., Alves, C. M. C., Ribeiro, C. C., 2015. Fluoretação da água de abastecimento público em municípios do estado do Maranhão, Brasil. *Revista Odonto Ciência*. 30, 4, 101 – 104. <http://dx.doi.org/10.15448/1980-6523.2015.4.13432>.
- Rezende, P. S., Moura, P. A. S., Durão Jr., W. A., Nascentes, C. C., Windmöller, C. C., Costa, L. M., 2011. Arsenic and Mercury mobility in brazilian sediments from the São Francisco River Basin. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*. 22, 5, 910-918. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532011000500014>.
- Ryes, M. N. M., Cervera, M. L., de la Guardia, M., 2011. Determination of Inorganic species of Sb and Te in Cereals by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 22, 197-203. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532011000200002>.
- Santos, J.S., Teixeira, L.S.G., Araújo, R.G.O., Fernandes, A.P., Korn, M.G.A., Ferreira, S.L.C., 2011. Optimization of the operating conditions using factorial designs for determination of uranium by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *MicrochemicalJournal*. 97, 113-117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2010.08.002>.
- Santos, M. F. S.; Lima, P. S.; Santos, W. S.; Lima, L. B., 2015. Indicadores de sustentabilidade de afluentes da bacia do RIO Itapecuru do município de Caxias, Maranhão. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC’.

- Teien, H.C. H., Garmo, O.A., Atland, A., Salbu, B., 2008. Transformation of iron species in mixing zones and accumulation on fish gills. *Environmental Sciences and Technology* 42, 1780–1786. <http://dx.doi.org/10.1021/es071965m>.
- Shipkova, G.V., Minkina, T. M., Yu, A., Fedorov, L. Yu., Goncharova, A. K., Sherstney, S. S. M., 2018. Accumulation and distribution features of micro- and macroelements in luvisols of plain and mountainous regions. *Journal Of Geochemical Exploration*. 184, 394 – 399. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.004>.
- Sivakumar, S., khatiwada, C. P., sivasubramanian, J. 2012. Bioaccumulations of aluminum and the effects of chelating agents on different organs of *Cirrhinus mrigala*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*.34, 3, 791 – 800 <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2012.09.007>.
- Simas, F. N.B., Schaefer, C. E. G. R., Filho, E. I. F., Chagas, A. C., Brandao, P. C., 2005. Chemistry, mineralogy and micropedology of highland soils on crystalline rocks of Serra da Mantiqueira, southeastern Brazil. *Geoderma*. 125, 3-4, 187- 201 <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.07.013>.
- Soucek, D. J., 2005. Effects of freshly neutralized aluminum on oxygen consumption by freshwater invertebrates. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 50, 3, 353 – 360. <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-005-5053-x>.
- Stancheva, M., Makedonski, L., Peycheva, K., 2014. Determination of heavy metal concentrations of most consumed fish species from Bulgarian Black Sea Coast. *Bulg Chem Commun*. 46, 195-203. Disponivel em: <https://www.researchgate.net/publication/272499305>.
- Stephens, B. R., Jolliff, J. S., 2015. Aluminum and alzheimer’s disease. diet and nutrition in dementia and cognitive decline. 553-562. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-407824-6.00051-3>.
- Sutherland, R. A., Tack, F. M. G., Ziegler, A. D., 2012. Road-deposited sediments in an urban environment: A first look at sequentially extracted element loads in grain size fractions. *Journal Of Hazardous Materials*. 225 - 226, 54 – 62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.066>.

- US-EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2007. Method 3051a. Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils. Revision 1 EPA SW 846.30p.
- Vanini, G., Souza, M.O., Carneiro, T.W.D., Filgueiras, P.R., Bruns, R.E., Romão, W., 2015. Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb/Ba/Sb measurement in gunshot residues. *Microchemical Journal*. 120, 58-63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.01.003>.
- Vieira, M. C., Torronteras, R., Córdoba, F., Canalejo, A., 2012. Acute toxicity of manganese in goldfish *Carassius auratus* is associated with oxidative stress and organ specific antioxidant responses. *Ecotoxicology And Environmental Safety*. 78, 212 – 217 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.11.015>.
- Wang, Q., Zhang, Q., Wu, Y., Wang, X. C., 2017. Physicochemical conditions and properties of particles in urban runoff and rivers: Implications for runoff pollution. *Chemosphere*. 173, 318 - 325. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.066>.
- Wilson, J.M., Wang, Y., Asce., S.M., VanBriesen, J.M., Asce, P.E., 2014. Sources of high total dissolved solids to drinking water supply in southwestern Pennsylvania. *Journal of Environmental Engineering*. 140, B014003-B01400310-10. [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0000733](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000733).
- Zhang, Y., Zhu, L., Zhou, Y. Chen, J., 2015. Accumulation and elimination of iron oxide nanomaterials in zebrafish (*Danio rerio*) upon chronic aqueous exposure. *Journal of Environmental Sciences*. 30, 223 – 230. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.011>.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo representou uma primeira oportunidade para a elaboração de um diagnóstico da situação do Rio Itapecuru, no seu baixo curso, em relação a uma ampla variedade de elementos traço. Desse modo, foi possível avaliar os possíveis impactos desses elementos no ambiente aquático. Levando em consideração a escassez de trabalhos desse tipo para o Estado do Maranhão, especialmente para o Rio Itapecuru, o presente estudo confirmou que são necessárias análises mais aprofundadas com relação aos níveis de contaminação por esses elementos, tanto para água e sedimento quanto para a vida aquática e terrestre em geral. Apesar dos resultados serem preliminares, é possível afirmar há indícios de contaminação que pode estar influenciando diretamente ou indiretamente a biota e conseqüentemente a saúde humana. Dessa forma, os resultados apresentados nesse estudo evidenciam um início promissor de uma linha de pesquisa que, apesar de ser bastante explorada em todo o mundo, ainda é escassa para o Estado do Maranhão.

Material Suplementar