



ISSN: 2230-9926

Available online at <http://www.journalijdr.com>

# IJDR

International Journal of Development Research

Vol. 12, Issue, 07, pp. 57363-57368, July, 2022

<https://doi.org/10.37118/ijdr.24798.07.2022>



RESEARCH ARTICLE

OPEN ACCESS

## ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E DETERMINAÇÃO DA PRESENÇA DE METAIS NO MÉDIO CURSO DO RIO ITAPECURU, LESTE MARANHENSE - BRASIL

Luciana Rocha Paula<sup>1</sup>, Letícia da Silva<sup>2</sup>, Wanessa Costa dos Santos<sup>3</sup>, Maria Aparecida de Gois Almeida<sup>4</sup>, Daniel Limeira Filho<sup>5</sup>, Raylson Daniel Pimentel Coutinho<sup>6</sup>, Camila Braga da Conceição<sup>7</sup>, Eurídice Serra de Moura<sup>8</sup>, Slanna Larissa Olimpio Costa<sup>9</sup>, Paulysendra Felipe Silva<sup>10</sup>, Moisés Lages Gonçalves<sup>11</sup> and Francisco Laurindo da Silva<sup>12</sup>

<sup>1,2</sup>Mestranda no Programa de Pós-graduação em Biodiversidade, Ambiente e Saúde – UEMA; <sup>3</sup>Mestre em Biodiversidade, Ambiente e Saúde, pela Universidade Estadual do Maranhão- UEMA, Professora da Unidade Escolar Senador Alexandre Costa, Matões-MA; <sup>4</sup>Especialista em Educação Especial e Inclusiva- UEMA; <sup>5</sup>Doutorando no Programa de Pós-graduação em Ciência Animal – UEMA; <sup>6</sup>Graduando em Enfermagem – UEMA; <sup>7</sup>Mestre em Ciências Ambientais – UFMA; <sup>8</sup>Graduanda em Licenciatura em Química – IFMA; <sup>9</sup>Mestranda no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais- IFPI; <sup>10</sup>Mestre em Engenharia de Materiais- IFPI; <sup>11</sup>Médico pela Universidade Federal de Tocantins -UFT, Discente do curso de Especialização em Saúde Coletiva - Faculdade Única; <sup>12</sup>Doutor em Ciências Biológicas pela Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG Professor Adjunto do Centro, Universitário Uni Facid Wyden

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received 15<sup>th</sup> April, 2022  
Received in revised form  
29<sup>th</sup> May, 2022  
Accepted 18<sup>th</sup> June, 2022  
Published online 25<sup>th</sup> July, 2022

#### Key Words:

Qualidade da água; Análise de Coordenadas Principais, Fluorescência de raios X, Análise de Componentes Principais, Metais.

\*Corresponding author:  
Luciana Rocha Paula

### ABSTRACT

Neste artigo foram monitorados parâmetros físico-químicos por equipamentos específicos e a concentração de elementos químicos no médio curso do Rio Itapecuru pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), no período de junho a outubro de 2021. Na análise estatística dos elementos químicos potencialmente tóxicos, foi realizada uma Análise de Componentes Principais (PCA) para avaliar quais variáveis explicam melhor a variação ambiental dos locais avaliados. E para comparar se existia diferença nos parâmetros físicos – químicos foi realizada uma matriz de associação que é usada na Análise de Coordenadas Principais (PCoA). Como resultado da PCA, obteve-se em seu primeiro eixo 40,07% da explicação da alternância dos dados ambientais e no segundo eixo 20,11%, totalizando 60,18% da variação dos dados. Nos resultados da PCoA, no primeiro eixo, foi elucidada uma alteração de 42,18% da variação dos dados e o segundo eixo explicou 32,35% da variante dos dados, tendo-se como total de 74,53% da variação dos dados físicos – químicos. Portanto a partir desses resultados bem representativos, que respondem mais de 50% dos dados das análises, sugere-se que as águas do Rio Itapecuru no médio curso do Rio Itapecuru (Leste Maranhense, Brasil) devam ser constantemente monitoradas e avaliadas.

Copyright © 2022, Luciana Rocha Paula et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Citation: Luciana Rocha Paula, Letícia da Silva, Wanessa Costa dos Santos, Maria Aparecida de Gois Almeida et al. "Análise físico-química e determinação da presença de metais no médio curso do rio Itapecuru, Leste Maranhense - Brasil.", *International Journal of Development Research*, 12, (07), 57363-57368.

## INTRODUCTION

As atividades desenvolvidas pelos seres humanos necessitam de forma direta ou indireta da utilização da água. Na sobrevivência biológica por ingestão direta, na agricultura, na indústria, no comércio, em suma, em todas as esferas vinculadas no fornecimento de serviços e produtos, precisam de água para o prosseguimento de suas atividades (Bacci e Pataca, 2008; Jacobi e Grandisoli, 2017).

A água é um recurso essencial para a economia e matéria prima básica na produção de alimentos e energia, bem como de itens manufaturados. Necessitando de investimentos em infraestrutura para expandir o potencial econômico e determinar a demanda na garantia de oferta tanto quantitativa como qualitativa (Bicudo et al., 2010; Jacobi e Grandisoli, 2017). A qualidade da água superficial e subterrânea é vinculada por circunstâncias naturais interligadas, sendo a cobertura vegetal, o regime de chuvas, o escoamento superficial, a

geologia, e por impactos causados por ações humanas por intermédio da emissão de efluentes oriundos de procedências pontuais e origens difusas, o manejo dos solos, dentre outros (Agência Nacional das Águas [ANA], 2019; Jacobi e Grandisoli, 2017; Tundisi e Matsumura-Tundisi, 2011). Dentre as principais causas que agravam a crise hídrica, podemos citar: a poluição, o crescimento da população, aumento da temperatura global e as mudanças climáticas. As mudanças no clima complicam esse quadro devido às previsões no aumento de condições extremas, como: enchentes, furacões e tornados, visto que esses fatores podem acentuar a quantidade de lixo depositado em fontes de água (ANA, 2014). A água vem sendo contaminada com grande aporte de resíduos e rejeitos provenientes de atividades antrópicas. A opinião de que os efluentes industriais são os maiores responsáveis pela degradação dos recursos hídricos é bastante difundida. Excetuando-se determinados bolsões de alta concentração industrial, a pecuária e a agricultura também cooperam no comprometimento da qualidade da água. Entretanto o principal causador da situação atual em que são deparados os mananciais brasileiros ainda é o esgoto doméstico (Lemes, 2001; Lima e Santos, 2011).

As contaminações nos mananciais brasileiros pelo aparecimento de metais pesados, e outras substâncias inorgânicas tóxicas são relacionadas aos processos naturais, como o carreamento de solos, o intemperismo das rochas, e aos procedimentos artificiais, os quais estabelecem relações com os resíduos de atividades antropogênicas (Cotta et al., 2006). A contaminação por metais também pode acontecer por meios difusos, como aqueles originários da atmosfera, deposições sólidas e lixiviação do solo, especialmente em áreas agrícolas, e origens pontuais, caracterizadas basicamente pelas emissões de efluentes industriais, depósitos de lixo, esgotos domésticos e resíduos de mineração (Nascimento et al., 2010; Ribeiro et al., 2012). Diversos fatores têm ocasionado a degradação do rio Itapecuru, no entanto o mais perceptível é o desmatamento para fins agrícolas, pecuária, entre outras atividades humanas. Nota-se que a perda da cobertura original natural, vem dando espaço especialmente a atividades agropecuárias (Jesus Silva e Conceição, 2011; Ferro et al., 2018).

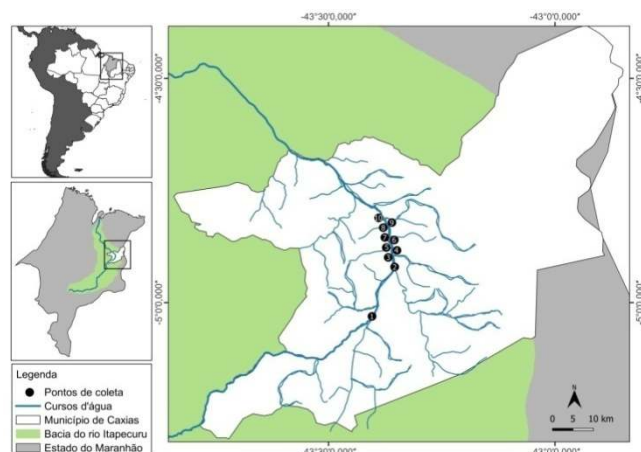
No município de Caxias o rio Itapecuru tem sofrido intensas modificações ocasionadas principalmente por ações antrópicas. A emissão in natura de dejetos líquidos e sólidos diretamente no rio, a erosão, acúmulo de sedimentos, a redução da cobertura vegetal (mata ciliar) e canais de comunicação são fenômenos que vem contribuindo para o declínio da fauna desse ecossistema aquático (Jesus Silva e Conceição, 2011). Estudos publicados nos últimos cinco anos sobre análise da água do rio Itapecuru têm evidenciado problemáticas na qualidade desse recurso hídrico. A maioria desses trabalhos foram realizados em afluentes do rio. Vasconcelos et al. (2018) ao analisarem a água do Riacho Lamego perceberam que alguns pontos amostrais excederam o valor de pH (potencial hidrogeniônico), alcalinidade total e concentrações próximas do limite máximo de DBO (demanda biológica de oxigênio). Nas análises microbiológicas, detectaram que o NMP (número mais provável por mililitro) foi excedido apenas na Jusante do riacho ( $>1100$  NMP. mL<sup>-1</sup>). Formiga et al. (2019) apontaram que nas análises microbiológicas houve a presença de bactérias do grupo coliformes totais em todas as amostras obtidas dos balneários Veneza e Maria do Rosário. Silva Rocha et al. (2019) apresentaram que o Riacho 3 se encontra em processo inicial de degradação ambiental com base nos parâmetros físico-químico e os dados qualitativos do trabalho. Câmara et al. (2020) mostrou que alguns pontos do Riacho do Inhamum estão sofrendo impacto antrópico e que há presença de bactérias do grupo *E.coli*. Todos esses autores reforçam a necessidade da continuidade do monitoramento e investigação da qualidade das águas. Recentemente Paula et al. (2021, 2022) revelaram que em um ponto do rio estudado, o oxigênio dissolvido se encontra com um valor menor que a CONAMA preconiza e as análises microbiológicas mostraram a presença de bactérias dos grupos coliformes totais e fecais, e o ponto a jusante foi classificado como impróprio segundo a CONAMA. Neste contexto, observa-se a necessidade de se realizar mais estudos sobre a qualidade da água do Rio Itapecuru e investigar a presença de metais

pesados que indiquem a presença de contaminação ambiental em recursos hídricos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

**Descrição da área de estudo:** A bacia do rio Itapecuru compreende uma área de aproximadamente 52.972,1 Km<sup>2</sup>, que correspondem à cerca de 16% do Maranhão, é uma bacia irregular, que se estreita nas nascentes e na desembocadura, alargando-se no meio, atingindo cerca de 120 km. O rio Itapecuru pode ser dividido em três grandes áreas distintas: Alto, Médio e Baixo Itapecuru (Alcântara, 2004; Correia Filho et al., 2011). O rio Itapecuru nasce no Parque Estadual do Mirador, nos sopés das serras Cruzeiras, Confusão, Itapecuru e Alpercatas, a cerca de 500 metros de altitude, nos limites dos municípios de Mirador, Grajaú e São Raimundo das Mangabeiras. Percorre 1.090 km até a foz na Baía do Arraial, ao sul de São Luís. Estende-se de oeste para leste desde a nascente até à aldeia de Várzea do Cerco, com 25 km à montante da cidade de Mirador, seguindo para o norte, sobre os chapadões do Alto Curso, até ao rio Alpercatas, que contribui com 2/3 de seu volume, em sua foz. Muda de direção para nordeste até chegar ao rio Corrente, seguindo um extenso contorno no município de Caxias (Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba [CODEVASF], 2019; Correia Filho et al., 2011). O médio curso do rio Itapecuru tem início na cidade de Colinas e segue até o município de Caxias, com percurso em torno de 193,44 km. O desnível do trecho é de aproximadamente 70 metros, com inclinação média de 30 cm/km (Medeiros, 2001; CODEVASF, 2019). A presente pesquisa foi realizada no município de Caxias, pertencente ao médio curso da bacia hidrográfica do rio Itapecuru. Essa cidade está inserida dentro Mesorregião Leste maranhense, na Microrregião de Caxias (Correia Filho et al., 2011).

**Coleta das amostras:** Os pontos de coleta foram selecionados baseados nas imagens de satélite da ferramenta Google Earth®, sendo ao todo 10 pontos de coleta no percurso do rio Itapecuru que atravessa a cidade de Caxias-MA na direção jusante → montante. As coletas e análises foram realizadas no período de junho a outubro de 2021, sendo executadas semanalmente. Cada mensuração foi feita em triplicata, tendo-se ao todo 30 elementos amostrais. Toda metodologia de campo foi realizada no período da manhã, no mesmo horário para impedir interferências no resultado. De cada ponto de coleta demarcado no GPS, com a trena longa com fita fibra de vidro Western de 50 metros, media-se 15 metros para a direita e 15 metros para a esquerda, totalizando 30 metros. Para cada ponto de coleta foram feitos registros fotográficos e anotações em fichas contendo informações como: endereço completo do local, as coordenadas (latitude e longitude), se havia despejamento de efluentes. As coordenadas dos pontos amostrais foram obtidas pelo aparelho GPS Garmin Etrex, e enviadas para o *software* livre QGIS (versão 3.22), onde foi produzido o mapa (Figura 1).



Elaboração: *software* QGIS. Fonte: Autores (2022).

**Figura 1. Mapa indicando os dez locais de coleta no médio curso do Itapecuru, Leste Maranhense – Brasil**

Os pontos foram nomeados como locais com contaminantes ou sem contaminantes, conforme as características de despejo de efluentes em cada local segundo Paula et al. (2021). Os pontos P2, P5, P6, P7 e P8 foram considerados locais que recebem contaminantes diretamente no curso d'água, e os pontos P1, P3, P4, P9 e P10 localidades que não recebem contaminantes diretamente no leito do rio.

**Propriedades físico-químicas:** O estudo dos parâmetros físico-químicos: temperatura da água, condutividade elétrica, potencial hidrogeniônico e oxigênio dissolvido foram verificados *in situ* com equipamentos portáteis, para evitar falso resultado que pode ocorrer devido o transporte das amostras até o laboratório. Os equipamentos portáteis foram calibrados no Laboratório de Entomologia Aquática – Leaq (CESC-UEMA) antes do início das análises, conforme o manual de utilização de cada aparelho. A aferição dos parâmetros *in loco* foi efetuada colocando-se o eletrodo de cada uma das sondas diretamente no corpo d'água, e aguardava-se estabilizar para efetuar a leitura, o eletrodo era limpo com água destilada antes de cada verificação.

**Elementos químicos potencialmente tóxicos (presença de metais):** Antes de realizar cada coleta, fazia-se a antisepsia nas mãos com álcool 70°GL, e colocava-se um par de luvas de procedimento para cada ponto de coleta. Os frascos utilizados na coleta da água eram de polietileno (P) resistente, quimicamente inerte, estéril e lacrado (Associação Brasileira de Normas Técnicas [ABNT], 1997; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo [CETESB], 2011). Removia-se a tampa do frasco, com todos os cuidados de assepsia (sempre que possível retirando a tampa depois que o frasco estivesse submerso); com uma das mãos segurava-se o frasco pela base, mergulhando-o rapidamente com a boca direcionada para baixo, a cerca de 15 a 30 cm abaixo da superfície da água, em seguida direcionava-se o frasco de modo que a boca ficasse em sentido contrário ao da corrente; inclinava-se o frasco lentamente para cima para poder permitir a saída do ar e conseqüente o enchimento do mesmo (ABNT, 1997). Coletava-se a amostra, deixando um espaço dentro do frasco suficiente para sua homogeneização. Ao final fechava-se imediatamente o frasco. Todas as amostras foram identificadas e acondicionadas em caixa isotérmicas com barras de gelo recicláveis, mantendo-as entre 1°C e 4°C para preservar as características físicas, químicas e biológicas em curto prazo (< 24 horas) como recomendado pela APHA (American Public Health Association [APHA], 2017).

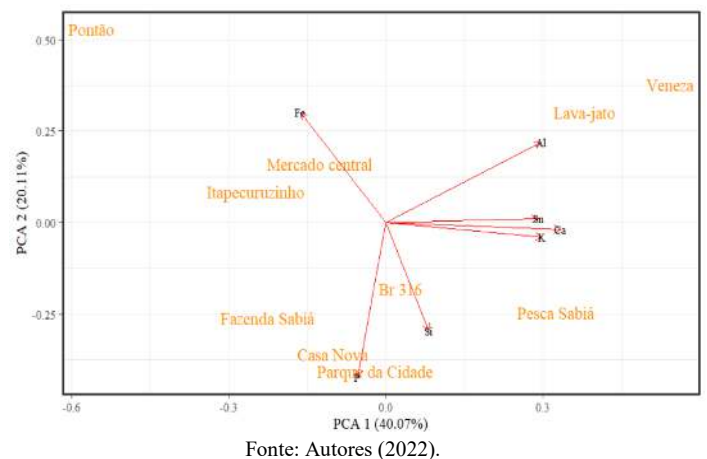
As amostras eram levadas diretamente para análise no Laboratório de Espectroscopia (LabEspec) do Instituto Federal do Piauí, Campus Teresina Central. Onde ocorreu a determinação dos elementos químicos nas amostras foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), na máquina Epsilon 3-XL PANalytical. A fluorescência de raios X dispersivos de energia (EDXRF) é uma técnica analítica rápida e de baixo custo operacional, não destrutiva e verdadeiramente multielementar, fornecendo resultados qualitativos e quantitativos (Bertin, 2012). Na literatura, a utilização de equipamento de XRF de bancada tem-se mostrado uma alternativa eficaz, prática e econômica para discriminar amostras orgânicas complexas (Col, 2013; Wold et al., 1987). Essa técnica traz a vantagem da economia de tempo e a preparação das amostras a tornam extremamente útil para análises exploratórias. Essas características fornecem, por exemplo, diversas aplicabilidades para a técnica em biologia, química, engenharia, arqueologia, entre outros (Alexandre e Bueno, 2006; Calza et al., 2007; Mantler e Schreiner, 2000).

**Análise de dados:** Todas as análises foram realizadas no programa R (R CORE TEAM 2020) utilizando os pacotes MASS (Venables e Ripley 2002) e vegan (Oksanen et al., 2012). Da média dos elementos químicos encontrados foi realizada uma Análise de Componentes Principais (PCA) para avaliar quais variáveis explicam melhor a variação ambiental dos locais avaliados. A PCA do presente estudo foi construída usando a distância de *Euclidean* (Legendre e Legendre, 2012), para evitar *outline*, utilizando o critério para retirar as variáveis com menos ocorrência ou com altos valores, obtendo-se assim componentes principais retidos para análise.

As questões ambientais geralmente exigem monitoramento e análise de vários parâmetros simultaneamente. A PCA pode, idealmente, reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados multivariado, mantendo sua estrutura original na extensão máxima possível. Assim, a PCA tem sido frequentemente usado ao lidar com dados ambientais (Chu et al., 2018). Nos últimos anos, a PCA tem sido usada para uma variedade de questões ambientais, incluindo interpretação de hidrogramas de qualidade da água, avaliação de padrões espaciais e temporais de poluição por metais pesados e identificação de espécies de herbicidas aliadas a condições hidrológicas, etc. Atualmente, a PCA tem sido amplamente utilizada para extrair mais informações relacionadas aos locais de amostragem, concentrações de poluentes e padrões de correlação responsáveis pela estrutura do conjunto de dados nos estudos ambientais (Singh et al., 2004; Yalcin et al., 2008). Para comparar se existia diferença nos parâmetros físicos – químico coletados foi realizada uma matriz de associação usada na Análise de Coordenadas Principais (PCoA) que foi construída, usando a distância de *Euclidean* (Belbin, 1992). Foi utilizada a análise de variância multivariada, para testar as diferenças na composição entre os locais coletados, operando as pontuações dos eixos da ordenação que capturaram a maior variação nos dados. Para a análise foi considerada as três parcelas dos dez pontos coletados, totalizando-se assim 30 parcelas. A PCoA encontra as diferenças de similaridade (ou dissimilaridades) entre as amostras, essa análise realiza a decomposição de autovalores na matriz de dissimilaridade. A PCoA pode fornecer o relacionamento entre as amostras, pertencendo ou não a um determinado grupo. A PCoA encontra no conjunto um número de eixos de modo que amostras com características ou propriedades semelhantes fiquem próximas umas das outras (Kumar e Cava, 2018).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Análise de Componentes Principais (PCA) para elementos químicos potencialmente tóxicos:** A PCA explicou em seu primeiro eixo 40,07% da alternância dos dados ambientais (sendo alguns deles metais pesados) e o segundo eixo 20,11%, totalizando assim 60,18% da variação desses dados, sendo assim bem representativo. Essa informação indica impacto ambiental e esse pode ser proveniente de fontes antrópicas e/ou industriais que desembocam carga poluidora na água do rio Itapecuru (Figura 2).



**Figura 2. Análises Componentes Principais (PCA) para avaliar os elementos químicos coletados nos dez pontos do médio curso do Rio Itapecuru no leste maranhense**

Mishra et al. (2018) utilizaram PCA em dois períodos na análise da água do rio Kali: pré e pós-moção, onde em pré-moção, o PC1 explicou 94,23% da variância total, e no pós-moção, o PC1 explicou 97,88% da variância total, mostrando que ambos possuem fortes cargas positivas de todos os cinco metais pesados estudados (Fe, Cr, Cd, Pb e Zn). Nos resultados da PCA do presente estudo, a variável Fósforo (P) estava mais relacionada com as localidades Casa Nova (P7) e Parque da Cidade (P5), já o Alumínio (Al) está associado ao



ponto Lava-Jato (P6), enquanto que Silício (Si) está correlacionado com a Br 316 (P4) e o Ferro (Fe) com o Mercado Central (P8). Os locais: Casa Nova (P7) e Parque da Cidade (P5) recebem uma grande quantidade de efluentes, apresentam grande retirada da mata ciliar e bastante presença de lixo de todos os tipos em suas margens. O processo de eutrofização é definido através do acréscimo da concentração de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, em ecossistemas aquáticos, ocasionando problemas como: aumento excessivo em crescimento de algas, elevação da taxa de decomposição da matéria orgânica, diminuição do oxigênio dissolvido, deteriorando assim a qualidade da água (Cavenaghi, 2003; Esteves, 2011). As concentrações de fósforo estão relacionadas ao deflúvio superficial ocorrido na bacia hidrográfica, pois o escoamento superficial da água sobre o solo é a principal fonte abundante de poluição nos mananciais hídricos, havendo uma ligação entre o nível de fósforo do solo e o fósforo dissolvido no escoamento superficial, por isso a importância da vegetação ripária ser mantida (Vasco, 2011).

No ponto 6 (Lava-jato) houve uma correlação com o Alumínio (Al), essa localidade é altamente afetada pela ação antrópica, possivelmente isso está relacionado com o lançamento direto de produtos de limpeza provenientes da lavagem de carros e motos, somado a isso, o escoamento de resíduos graxos desses veículos.

Paula et al. (2017) em sua pesquisa explanaram que os produtos de limpeza que os trabalhadores desses lava-jatos utilizam são: cera, sabão líquido; limpa baú e “pretinho”. O Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) é o surfactante mais usado mundialmente na fórmula dos detergentes, ele encontra-se presente em esgotos domésticos e águas residuárias industriais em grandes concentrações quando não degradado. Esse surfactante é tóxico para a biota aquática mesmo em concentrações muito baixas, ele compromete a qualidade da água pois pode alterar o pH e dureza do corpo d’água (Menezes, 2017). Conforme a Companhia (2019), o alumínio na água é influenciado pelo pH, pela temperatura e pela presença de sulfatos, fluoretos, matéria orgânica e diferentes ligantes. A elevação da concentração de alumínio está associada ao período chuvoso e, deste modo, à alta turbidez. Paula et al. (2021) analisou o pH desse ponto e ele variou entre 7,2 a 7,8. Um dos metais mais comuns presente nos coagulantes inorgânicos usados no processo de tratamento da água é o alumínio, ele possui uma particularidade acumulativa. Com o decorrer do tempo as porções de alumínio são acumuladas em lençóis freáticos ou até mesmo em águas de superfície, o que caracteriza um grande risco, pois, fora os problemas ambientais, a utilização de coagulantes inorgânicos também prejudica a saúde da população que ingere a água tratada. Conforme a dosagem de alumínio acumulada no corpo, ele pode ser tóxico causando problemas à saúde como doenças de coordenação motora e demência, o Alzheimer e o mal de Parkinson respectivamente (Fiorentini, 2005).

A área da Br 316 (P4) está correlacionada com o Silício (Si), esse elemento químico foi inserido na Legislação para Produção e Comercialização de Fertilizantes e Corretivos como nutriente favorável para as plantas. Desse modo ele é comercializado separadamente ou misturado com outros nutrientes (Brasil, 2004). O silício é um nutriente que não está relacionado à matéria orgânica, podendo estar associado com o intemperismo das rochas, ou seja, o aumento em massa da urbanização e a supressão da mata ciliar podem ocasionar o aumento deste nutriente (Moura et al., 2010). O metal Ferro (Fe) está relacionado com o ponto 8, nas proximidades dessa região encontram-se o Mercado Central do Município, hospitais, clínicas e laboratórios. Os esgotos das ruas e das casas descem diretamente para o leito do rio sem algum tipo de tratamento. Paula et al. (2021) ao analisar esse ponto registrou o oxigênio dissolvido de 4,6 mg/L, valor esse menor do que a Resolução do CONAMA 357/2005 recomendada, pois, em qualquer amostra o oxigênio dissolvido não deve estar abaixo a 5 mg/L O<sub>2</sub> (Brasil, 2005). A erosão das margens dos rios a presença de efluentes industriais na região são algumas das causas da elevação dos níveis de ferro nas águas superficiais. A determinação do ferro é fundamental, pois seu consumo em excesso pode ocasionar hemocromatose, e além de danos à saúde, ele também provoca danos ambientais como o

desenvolvimento da ferrobactéria, que dá cor e odor desagradável à água e, industriais, devido à complexidade de sua remoção pelas estações de tratamento de água, como também a oxidação das tubulações d’ água (Pereira et al., 2010; Scorsafava et al., 2010). A PCA demonstrou que as variáveis do Rio Itapecuru que mais estão correlacionadas positivamente para a PCA1 foram: Cálcio (Ca), Potássio (K) e Alumínio (Al), enquanto que para a PCA2 o Fósforo (P) foi mais correlacionado negativamente (Tabela 1).

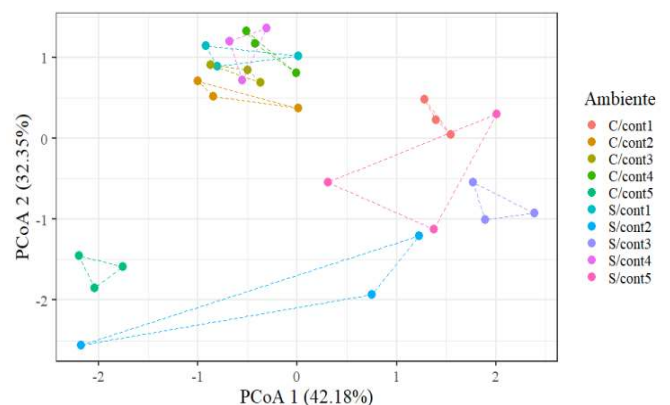
**Tabela 1. Dados do primeiro e segundo eixo da Análise de Componentes Principais (PCA) dos elementos químicos coletados nos dez pontos do médio curso do Rio Itapecuru no leste maranhense**

	PCA1	PCA 2
Al	0.849264	0.408722
Ca	0.956988	-0.03375
Fe	-0.46686	0.560131
K	0.855332	-0.07275
P	-0.15348	-0.7857
Si	0.235272	-0.55006
Sn	0.836359	0.021211

Fonte: Autores (2022).

De acordo com Brasil (2005) em classe 1 para águas doces o valor máximo para os elementos fósforo total (P), alumínio dissolvido (Al) e ferro dissolvido (Fe) total em ambientes lóticos e tributários intermediários são 0,1 mg/L, 0,1 mg/L e 0,3 mg/L, respectivamente. Na tabela para lançamento de efluentes o valor máximo de estanho total é de: 4,0 mg/L Sn. Na tabela não há valores máximos estipulados na para Silício e Cálcio. Os resultados fornecidos pela análise da máquina Epsilon 3-XL PANalytical podem ser em forma de percentual ou partes por milhão (p.p.m), por ser um equipamento de bancada ele analisa uma quantidade de 10 ml de água em cada compartimento, não foi possível fazer uma análise comparativa com os parâmetros utilizados e disponíveis na literatura Brasil (2005). No entanto o método utilizado aqui foi eficaz para determinar a presença desses elementos no corpo hídrico, fornecendo subsídios para estudos posteriores. Os metais encontrados no rio Itapecuru foram: Alumínio (Al); Cálcio (Ca); Disprósio (Dy); Ferro (Fe); Potássio (K); Paládio (Pd); Estanho (Sn) e Titânio (Ti) (Tabela 2).

**Análise de Coordenadas Principais (PCoA) para propriedades físico-químicas:** A PCoA encontrou padrões espaciais significativos em seus dois primeiros eixos, que explicaram 74,53% da variação dos dados físicos – químicos, respondendo a comparação se há diferença na composição entre os locais coletados. No primeiro eixo, foi explicada uma variação de 42,18% da variação dos dados. No segundo eixo, explicou 32,35% da variação dos dados. (Figura 3). No gráfico tem-se a distribuição das amostras indicando a dissimilaridade entre os objetos, percebe-se a tendência de formação de dois grupos de acordo com a similaridade da composição dos ambientes.



Fonte: Autores (2022).

**Figura 3. Análise de Coordenadas Principais (PCoA) para avaliar os parâmetros físico – químicos coletados nos dez pontos coletados no leste maranhense**

**Tabela 2. Tabela contendo a média dos elementos encontrados pela técnica de EDXRF dos dez pontos do Rio Itapecuru no leste maranhense**

Localidade	Ambiente	Elementos químicos encontrados(ppm*)										
		Al	Ca	Dy	Fe	K	P	Pd	Si	Sn	Ti	H <sub>2</sub> O (%)
Pesca Sabiá (P10)	S/cont1	271.3	275.2	0	35.85	38.8	283.21	0	715.3	148.2	0	99.86
Pontão(P1)	S/cont2	0	49.81	0	183.06	0	0	0	0	0	0	99.89
Br 316(P4)	S/cont3	184.7	185.86	0	24.23	47.4	0	4.6	796.4	0	0	99.94
Fazenda Sabiá(P9)	S/cont4	145.8	108.6	0	13.86	5.25	670.2	0	0	55	0.1	99.95
Itapecuruzinho(P3)	S/cont5	0	103.56	0	17.96	13.4	0	0	0	31.6	0	99.98
Veneza(P2)	C/cont1	971.1	304.2	1	34.9	58.3	0.00101	0	0.176	121.2	0	99.82
Lava-jato(P6)	C/cont2	696.7	203.83	0	32.6	56.3	0	0	0.0016	145.9	0	99.88
Parque da Cidade(P5)	C/cont3	230.8	149.4	0	27.73	28.65	587.2	0	618.75	62.55	0	99.90
Casa Nova(P7)	C/cont4	0.113	149	0	26.9	38.85	773	0	0.198	57.5	0	99.84
Mercado central(P8)	C/cont5	291.4	153.3	0	10.36	0	0	4.1	0	49.16	0	99.97

Al=Alumínio, Ca=Cálcio, Dy=Disprósio, Fe= Ferro, K = Potássio, P=Fósforo, Pd= Paládio, Si= Silício, Sn=Estanho e Ti=Titânio

\*Concentração dos elementos químicos encontrados dados em partes por milhão (ppm).

O segundo eixo (PCoA 2) apresentou compartilhamento entre os ambientes: s/cont 1 (Sabiá Pesca), s/cont 4 (Sabiá Fazenda), c/cont 3 (Parque da Cidade) e c/cont 4 (Casa Nova) tendo uma menor variação. Apesar de esses pontos serem classificados em grupos diferentes (com ou sem contaminantes) os valores aferidos apresentam uma relação estatística. Enquanto que os ambientes: c/cont (Veneza), c/cont 2 (Lava-jato), c/cont 5 (Mercado Central), e s/cont3 (Br 316) apresentaram-se na análise separados e com pequenas variações e maior correlação, por outro lado os ambientes: s/cont 2 (Pontão) e s/cont 4 (Sabiá Fazenda) apresenta uma maior variação na sua estruturação e uma menor correlação entre seus pontos. Proshad et al. (2022), usaram a PCoA para despachar as variações globais nos parâmetros físico-químicos e metais pesados em sedimento do rio Korotoa. Os resultados mostraram que a análise de PCoA contribuiu com 45,20% da variação total em físico-químicos e metais pesados. Tendo no PCoA1 29,4% da variação total dos dados e o PCoA2 15,8%. Dados esses menores que os encontrados no presente trabalho.

## CONCLUSÃO

O presente estudo demonstra que a técnica de Espectrometria Fluorescência de Raios – X por energia dispersiva é rápida e eficiente para analisar os elementos químicos em águas superficiais. Foi detectada a presença dos metais: Alumínio (Al); Cálcio (Ca); Disprósio (Dy); Ferro (Fe); Potássio (K); Paládio (Pd); Estanho (Sn) e Titânio (Ti) que podem influenciar em fatores relacionados ao ambiente e a saúde. Tendo em vista os resultados obtidos, as análises PCA e PCoA se mostraram efetivas, pois permitiram apresentar a variabilidade, uma vez que estão correlacionadas com as de maior importância para dois eixos principais (a soma dos dois é maior que 50%). Sendo assim um número relativamente pequeno de componentes extraído (eixo 1 e eixo 2) teve a capacidade de explicar a maior variabilidade nos dados originais. Desse modo, este estudo sugere que as águas do Rio Itapecuru no médio curso do Rio Itapecuru (Leste Maranhense, Brasil) devam ser constantemente monitoradas e avaliadas regularmente para garantir a sustentabilidade ambiental.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela concessão de bolsa a primeira autora, ao Laboratório de Entomologia Aquática – Leaq (CESC-UEMA) e ao Laboratório de Espectroscopia (LabEspec) do Instituto Federal do Piauí, Campus Teresina Central pela parceria na pesquisa.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. 2014. *Cobrança pelo uso de recursos hídricos*. Brasília: ANA, 91 p.  
 AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. 2019. *Conjuntura de recursos hídricos no Brasil*. Brasília: ANA, 100 p.

Alcântara, E. H. 2004. Caracterização da bacia hidrográfica do rio Itapecuru, Maranhão-Brasil. *Caminhos de Geografia*, 711, 97-113.  
 Alexandre, T. L., & Bueno, M. I. M. 2006. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, 354, 257-260.  
 American Public Health Association - APHA 2017. *Standard methods for the examination of water and wastewater* 21ª edição. American Public Health Association. Washington.  
 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT. 1987. Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores: *Rio de Janeiro*. NBR9898.  
 Bacci, D. D. L. C., & Pataca, E. M. 2008. Educação para a água. *Estudos avançados*, 2263, 211-226.  
 Belbin, L. 1992. *PATN: pattern analysis package*. CSIRO, Canberra, Austrália. 235 p.  
 Bertin, E. P. 2012. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. Springer Science & Business Media.  
 Bicudo, C. E., Tundisi, J. G., & Scheuenstuhl, M. C. B. Eds.. 2010. *Águas do Brasil: análises estratégicas*. Instituto Botânica.  
 Brasil. 2004. Decreto N° 2954. Aprova o regulamento da lei n° 6894 de 16 de janeiro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. *Normas jurídicas Texto Integral-DEC 004954*.  
 Brasil. 2005. Resolução n° 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. *Diário Oficial da União*, 1, 58-63.  
 Calza, C., Anjos, M. J., Bueno, M. I. M., de Souza, S. M., Brancaglioni Jr, A., Lima, T. A., & Lopes, R. T. 2007. XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara public covers and pigments from the sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, 365, 348-354.  
 Câmara, Joseneide Teixeira de et al. 2020. Interfaces biodiversidade, ambiente e saúde [recurso eletrônico] 1.ed. – Curitiba: *Brazil Publishing*.  
 Cavenaghi, A. L., Velini, E. D., Galo, M. L. B. T., Carvalho, F. T., Negrissoli, E., Trindade, M. L. B., & Simionato, J. L. A. 2003. Caracterização da qualidade de água e sedimento relacionados com a ocorrência de plantas aquáticas em cinco reservatórios da bacia do rio Tietê. *Planta daninha*, 21/SPE, 43-52.  
 Chu, K., Liu, W., She, Y., Hua, Z., Tan, M., Liu, X., ... & Jia, Y. 2018. Modified principal component analysis for identifying key environmental indicators and application to a large-scale tidal flat reclamation. *Water*, 101, 69.  
 COL, J. 2013. *Avaliação rápida direta e sem geração de resíduos de amostras da vida cotidiana por Fluorescência de raio X por Dispersão de Energia*. 2013. 217 f Tese de Doutorado. Universidade de Campinas, UNICAMP.

- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. 2011. *Guia de coleta e preservação de amostras de água*. 1ª ed. São Paulo, 155p.
- Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba - CODEVASF. 2019. *Plano Nascente Itapecuru: plano de preservação e recuperação de nascentes da bacia hidrográfica do rio Itapecuru*.
- Companhia, D. T. D. S. A. 2019. Apêndice E - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem.
- Correia Filho, F. L., Gomes, É. R., Nunes, O. O., & Lopes Filho, J. B. 2011. *Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea: estado do Maranhão: relatório diagnóstico do município de Caxias*. CPRM.
- Cotta, J. A. O., Rezende, M. O. O., & Piovani, M. R. 2006. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira: PETAR, São Paulo, Brasil. *Química Nova*, 29(1), 40-45.
- Esteves, F. D. A. 2011. Fundamentos de limnologia, 3.º ed. Rio de Janeiro. *Interciência*. 826p.
- Ferro, W. C., de Macedo Silva, G. N., Silva, J. S., & Veras, D. S. 2018. Percepção ambiental dos moradores ribeirinhos sobre a ocorrência dos impactos ambientais na margem direita do rio Itapecuru, na avenida beira rio em Caxias-MA. *Editora Realize*.
- Fiorentini, V. 2005. Uso do tanino no processo de tratamento de água como melhoria em sistema de gestão ambiental. Dissertação Mestrado - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- Formiga, L. D. A. S., Câmara, J.T., Sousa, A.A.T. 2019. Integração do conhecimento científico biológico. *Curitiba: Brazil Publishing*, 202.
- Jacobi, P. R., & Grandisoli, E. 2017. Água e sustentabilidade: desafios, perspectivas e soluções. *São Paulo: IEE-USP e Reconnecta*.
- Jesus Silva, D. ; Conceição, G. M. 2011. Rio Itapecuru: caracterização geoambiental e socioambiental, município de Caxias, Maranhão, Brasil. *Scientia Plena*, v. 7, n. 1.
- Kumar, K., & Cava, F. 2018. Principal coordinate analysis assisted chromatographic analysis of bacterial cell wall collection: A robust classification approach. *Analytical Biochemistry*, 550, 8-14.
- Legendre, P., & Legendre, L. 2012. *Numerical ecology*. Elsevier, 1006pp.
- Lemes, M. J. D. L. 2001. *Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo*, São Paulo Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
- Lima, A. M., & Santos, F. F. 2012. Análise das propriedades físico-químicas e de metais potencialmente tóxicos na água do Rio Claro, próximo a cidade de Jataí-GO. *RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais*, 14(2), 239-255.
- Mantler, M., & Schreiner, M. 2000. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, 29(1), 3-17.
- Medeiros, R. 2001. Itapecuru: águas que correm entre pedras. *São Luís/MA*.
- Menezes, S. D. P. 2017. Degradação do Linear Alquilbenzeno Sulfonado LAS em Reator Batelada Sulfetogênico e Metanogênico.
- Mishra, S., Kumar, A., Yadav, S., & Singhal, M. K. 2018. Assessment of heavy metal contamination in water of Kali River using principle component and cluster analysis, India. *Sustainable Water Resources Management*, 4(3), 573-581.
- Moura, L. H. A., Boaventura, G. R., & Pinelli, M. P. 2010. A qualidade de água como indicador de uso e ocupação do solo: Bacia do Gama-Distrito Federal. *Química nova*, 33(1), 97-103.
- Nascimento, R. S. D. M. P. D., Carvalho, G. S., Passos, L. P., & Marques, J. J. 2010. Lixiviação de chumbo e zinco em solo tratado com resíduos de siderurgia. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 40(4), 497-504.
- Oksanen, A.J., Blanchet, F.G., Friendly, M., Kindt, R., Legendre, P., Mcglinn, D., Minchin, P.R., Hara, R.B.O., Simpson, G.L., Solymos, P., Stevens, M.H.H. & Szoecs, E. 2012. Package 'vegan.' January:0-291.
- Paula, LR, Cesar, KKFA, Batista, AKR, Siqueira, FFFS, da Silva, L., Limeira Filho, D., ... & da Silva, FL 2021. Análise físico-química da qualidade da água do rio Itapecuru no município de Caxias-MA. *Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento*, 10(15), e551101521973-e551101521973.
- Paula, L. R., Chaves, J. O., & Ferreira, L. C. 2017 Os impactos ambientais ocasionados pela presença de lava jatos aos arredores do rio Itapecuru no município de Caxias-MA.
- Paula, LR, Limeira Filho, D., Siqueira, FFFS, da Silva, L., da Conceição, CB, Costa, SLO, ... & da Silva, FL 2022. Avaliação da qualidade microbiológica da água do médio curso do rio Itapecuru, estado do Maranhão, Brasil. *Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento*, 11(6), e34411628824-e34411628824.
- Pereira, S. D. F. P., de Carvalho Costa, A., Cardoso, E. D. S. C., Corrêa, M. D. S. S., Alves, D. T. V., Miranda, R. G., & de Oliveira, G. R. F. 2010. Condições de potabilidade da água consumida pela população de Abaetetuba-Pará. *Revista de estudos ambientais*, 12(1), 50-62.
- Proshad, R., Kormoker, T., Al, M. A., Islam, M. S., Khadka, S., & Idris, A. M. 2022. Receptor model-based source apportionment and ecological risk of metals in sediments of an urban river in Bangladesh. *Journal of hazardous materials*, 423, 127030.
- R CORE TEAM 2020 R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, 2020.
- Ribeiro, E. V., Junior, A. P. M., Horn, A. H., & Trindade, W. M. 2012. Metais pesados e qualidade da água do rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora-MG: índice de contaminação. *Geonomos*.
- Scorsafava, M. A., de Souza, A., Stofer, M., Nunes, C. A., & Milanez, T. V. 2010. Avaliação físico-química da qualidade de água de poços e minas destinada ao consumo humano. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 69(2), 229-232.
- Silva Rocha, A. R. F., Gomes, H. S., Jansen, R. C. S., Sousa, T. N., Sousa, D. H. S., Silva Gomes, G., ... & Conceição, G. M. 2019. Riacho 3: Análise dos seus impactos ambientais, Caxias, Maranhão, Brasil. *Revista Arquivos Científicos IMMES*, 21, 72-80.
- Singh, K. P., Malik, A., Mohan, D., & Sinha, S. 2004. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River India—a case study. *Water research*, 38(18), 3980-3992.
- Tundisi, J. G., & Matsumura-Tundisi, T. 2011. *Recursos hídricos no século XXI*. Oficina de Textos.
- Vasco, A. N. D., Britto, F. B., Pereira, A. P. S., Garcia, C. A. B., Mélo Júnior, A. V., & Nogueira, L. C. 2011. Avaliação espacial e temporal da qualidade da água na sub-bacia do rio Poxim, Sergipe, Brasil. *Ambi-Agua, Taubaté*, v. 6, n. 1, p. 118-130, 2011. doi:10.4136/ambi-agua.178
- Vasconcelos, W. R., Silva, J. P., & Paixão Soares, J. 2018. ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS DA ÁGUA DO RIACHO LAMEGO NO MUNICÍPIO DE CAXIAS-MA. *RETEC-Revista de Tecnologias*, 1(1).
- Venables, W.N. & Ripley, B.D. 2002. *Statistics and Computing*. 15 ed. *Springer International Publishing*.
- Wold, S., Esbensen, K., & Geladi, P. 1987. Principal component analysis. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 2(1-3), 37-52.
- Yalcin, M. G., Narin, I., & Soylak, M. 2008. Multivariate analysis of heavy metal contents of sediments from Gumusler creek, Nigde, Turkey. *Environmental Geology*, 54(6), 1155-1163.