

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA

JEFTER HAAD RUIZ DA SILVA

**ESTUDO GEOQUÍMICO DA ASSOCIAÇÃO ENTRE FLUORETO ENCONTRADO
NA ÁGUA, NO SOLO E SEDIMENTOS DE MANACAPURU-AM**

MANAUS

2022

JEFTER HAAD RUIZ DA SILVA

**ESTUDO GEOQUÍMICO DA ASSOCIAÇÃO ENTRE FLUORETO ENCONTRADO
NA ÁGUA, NO SOLO E SEDIMENTOS DE MANACAPURU-AM**

Dissertação de mestrado acadêmico destinado ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Federal do Amazonas como requisito para obtenção do título de Mestre em Odontologia.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª. Maria Augusta Bessa Rebelo

Coorientador: Prof. Dr. Ingo Daniel Wahnfried

MANAUS

2022

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586e Silva, Jeffer Haad Ruiz da
Estudo Geoquímico da Associação entre Fluoreto Encontrado na
Água, no Solo e Sedimentos de Manacapuru-AM / Jeffer Haad Ruiz
da Silva . 2022
94 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Maria Augusta Bessa Rebelo
Coorientador: Ingo Daniel Wahnfried
Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Universidade Federal
do Amazonas.

1. Fluoretação. 2. Água subterrânea. 3. Sistema de
abastecimento público de água. 4. Geociências. I. Rebelo, Maria
Augusta Bessa. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

AGRADECIMENTOS

Gostaria, primeiramente, de agradecer aos meus pais, por compreenderem minha jornada profissional e darem suporte a todas as escolhas que fiz na vida adulta. Por me ensinarem o caminho certo e me proporcionarem as melhores oportunidades na vida, serei eternamente agradecido.

Aos professores da UEA que fizeram toda a diferença no início da minha vida acadêmica: Diego Regalado e Érica Carvalho. Vocês foram os responsáveis pelo meu despertar na pesquisa científica, e, por isso, serei sempre grato.

Aos professores de Saúde Bucal Coletiva da FAO-UFAM: Janete Vieira, Ana Paula Herkrath e Yan Nogueira. Reconhecer profissionais que levam tão a sério o papel transformador designado ao seu ofício, certamente me inspira a seguir o caminho da docência. Obrigado por fazerem parte da minha formação.

Meu profundo apreço à Camila Valente e Dina Birman por caminharem junto comigo nesta incrível jornada que foi a Saúde Bucal Coletiva no PPGO. Não me imagino tendo melhores parceiras de mestrado, além de vocês.

Deixo meus sinceros agradecimentos à Willian Barros, aluno de mestrado do PPGGEO – UFAM, pelo suporte na coleta em campo, e à Astrid Valdívia-Tapia, aluna de doutorado do PPGO – FOP/UNICAMP, pela colaboração das análises laboratoriais de fluoreto. A ajuda de vocês foi fundamental para a conclusão desta pesquisa e desejo tudo de melhor para a carreira de cada um.

Agradeço ao Profs. Dr. Jaime A Cury e Cinthia PM Tabchoury por terem me dado todo o suporte para a análise de fluoreto deste estudo. Por terem me recebido tão bem na FOP e por terem compartilhado seus vastos conhecimentos, sinto-me privilegiado.

Às instituições que cruzaram o meu caminho e que foram fundamentais para obtenção destes resultados – SAAE-Manacapuru, CAPES e à FOP-UNICAMP – os meus sinceros agradecimentos.

Sou extremamente agradecido ao meu coorientador Prof. Dr. Ingo Wahnfried, que abriu minha mente para conhecimentos que, antes, estavam além da minha compressão. Sua orientação na área de geociências foi fundamental para a conclusão deste trabalho e espero que nossos

caminhos se cruzem mais vezes em intersecções promovidas pela ciência interdisciplinar. Por seu conhecimento ímpar, prestatividade e humanidade, sou imensamente grato.

Por fim, expresso minha gratidão à Profª Drª Maria Augusta Bessa Rebelo que me orientou nessa jornada. Obrigado por ter confiado em mim e ter me cedido um pouco de sua sabedoria, compreensão e disponibilidade durante os contratempos e incertezas que enfrentamos durante a pandemia. Sua segurança me fez seguir otimista em todas as etapas desta pesquisa, me inspirando a superar obstáculos que – antes do mestrado – considerava maiores do que minha capacidade. Que o meio acadêmico nos proporcione outras jornadas tão fantásticas quanto essa. Pela honra de tê-la conhecido nesta nova fase da minha vida, agradeço.

RESUMO

Em 2015, a Rede Vigiflúor identificou em Manacapuru-AM, poços contendo fluoreto (F^-) natural na água em níveis considerados ótimos para a prevenção da cárie dentária. O objetivo do presente estudo foi realizar uma análise geoquímica das unidades geológicas adjacentes aos poços amostrados no âmbito do Projeto Vigiflúor, com o intuito de entender a origem deste F^- na água. Foram coletadas 22 amostras de água e 129 amostras de solo e sedimentos na área de estudo, sendo 104 em extratos superficiais (0,2 a 5 m) e 25 em extratos profundos (58 a 174 m). O F^- na água e no solo foi determinado com eletrodo íon-específico para fluoreto. Nas amostras de solo, foram determinadas as concentrações de fluoreto total (FT) e solúvel em água e em ácido (FS). Para as análises, o eletrodo foi calibrado com padrões de fluoreto preparados de acordo com as amostras. A análise dos dados foi feita por meio de regressão linear com efeito misto (Software R, versão 4.1.3, $p < 0,05$) entre as concentrações de fluoreto presente no solo/sedimentos (Flúor Solúvel e Flúor Total) e na água dos poços. Na água, a média foi de 0,41 ppm F (máx: 0,69 ppm F, mín: 0,02 ppm F), sendo que 12 poços apresentaram concentrações consideradas ótimas para o controle da cárie dentária (indicando resultados entre 0,51 e 0,69 ppm F) onde 11 são poços com mais de 220 m de profundidade. No solo, os extratos superficiais apresentaram concentrações que variaram de 0,06 a 1,74 $\mu\text{g F/g}$ (FS – H_2O), 0,08 a 3,30 $\mu\text{g F/g}$ (FS – HCl) e 0,09 a 22,24 $\mu\text{g F/g}$ (FT). As concentrações em extratos profundos variaram de 0,74 a 3,89 $\mu\text{g F/g}$ (FS - H_2O), 0,74 a 4,67 $\mu\text{g F/g}$ (FS - HCl) e 4,02 a 31,71 $\mu\text{g F/g}$ (FT). A análise de regressão não indicou evidência de influência dos estratos superficiais na concentração do flúor na água. Já nos estratos profundos foi identificada tendência de aumento de fluoreto nas amostras de sedimentos em função da profundidade do solo. Os dados sugerem que características geológicas relacionadas à composição mineral em extratos profundos desta região sejam a causa provável do enriquecimento de fluoreto observado na água dos poços analisados.

Palavras-chave: Fluoretação. Água subterrânea. Sistema de abastecimento público de água. Geociências.

ABSTRACT

In 2015, the Vigiflúor Network identified wells containing natural fluoride in the water at levels considered optimal for the prevention of dental caries in Manacapuru-AM. The objective of the present study was to carry out a geochemical analysis of the geological units adjacent to the sampled wells within the scope of the Vigiflúor Project, in order to determine the origin of this F^- in the water. 22 water samples and 129 soil and sediment samples were collected in the study area, 104 in superficial extracts (0.2 to 5 m) and 25 in deep extracts (58 to 174 m). F^- in water and soil was determined with a fluoride electrode. In the soil samples, the concentrations of Total Fluoride (TF) and Soluble Fluoride in water and in acid (SF) were determined. For the analyses, the electrode was calibrated with fluoride standards prepared according to the samples. Data analysis was performed using linear regression with mixed effect (Software R, version 4.1.3, $p < 0.05$) between fluoride concentrations present in soil/sediments (Soluble Fluoride and Total Fluoride) and in well water. In water, the average was 0.41 ppm F (max: 0.69 ppm F, min: 0.02 ppm F), with 12 wells showing concentrations considered optimal for the control of dental caries (indicating results between 0.51 and 0.69 ppm F) where 11 are wells over 220 m deep. In the soil, the surface extracts showed concentrations ranging from 0.06 to 1.74 $\mu\text{g F/g}$ (FS - H_2O), 0.08 to 3.30 $\mu\text{g F/g}$ (FS - HCl) and 0.09 to 22.24 $\mu\text{g F/g}$ (FT). The concentrations in deep extracts ranged from 0.74 to 3.89 $\mu\text{g F/g}$ (FS - H_2O), 0.74 to 4.67 $\mu\text{g F/g}$ (FS - HCl) and 4.02 to 31.71 $\mu\text{g F/g}$ (FT). Regression analysis did not indicate evidence of influence of surface strata on fluoride concentration in water. In the deep strata, a tendency of increase of fluoride in the sediment samples was identified as a function of the depth in the soil. Thus, it is estimated the possibility that geological features related to the mineral composition in deep extracts of this region are a probable cause of the fluoride enrichment observed in the water of the analyzed wells.

Keywords: Fluoridation. Groundwater. Water supply. Earth sciences.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama esquemático mostrando o ciclo hidrogeoquímico do flúor	17
Figura 2 – Reservatório plástico com tampa adaptada para coleta de água: balde com os furos, inserção da mangueira e da sonda multiparamétrica, e inserção da seringa coletora, respectivamente	27
Figura 3 – Etapas de coleta da água: ajuste da mangueira com tiras de borracha, leitura dos parâmetros de estabilização da água, inserção da água no frasco e identificação do frasco contendo a amostra, respectivamente	28
Figura 4 – Limpeza da área de trabalho, aprofundamento do trado nos centímetros iniciais, coleta do material e disposição das amostras em uma lona para seleção visual, respectivamente.....	30
Figura 5 – Sistema de Perfuração Rotativo com Circulação Direta	31
Figura 6 – Terreno da construção do poço, ponto de coleta do solo no circuito do fluido de resfriamento da broca, e amostra de sedimentos armazenada e identificada em um saco plástico, respectivamente	32
Figura 7 – Disposição do solo em um becker, secagem em estufa, destorroamento, peneiramento e armazenamento da amostra, respectivamente	33
Figura 8 – Preparação das amostras para análise de Flúor Solúvel (FS): (A) pesagem de 90 a 110 mg solo; (B) inclusão de 01 mL de H ₂ O ou HCl 0,5 M; (C) selamento do tubo com plástico filme; (D) agitação por 10 segundos; (E) disposição em ultrassom por 30 minutos; (F) retirada do selamento; (G) inclusão do TISAB II; (H) agitação por 10 segundos; (I) leitura por meio de EIE-F.....	34
Figura 9 – Processamento das amostras na análise de Flúor Total (FT): perfuração da tampa da placa de Petri (A); pesagem de 70 a 90 mg solo na placa (B); inclusão de 05 gotas de NaOH na tampa seguido de selamento da placa de Petri com vaselina (C); incorporação de H ₂ SO ₄ saturado com HMDS através do furo da tampa e selamento com Parafilm (D); agitação entre 16 e 24 horas (E); aglutinação das 05 gotas de NaOH e inclusão de CH ₃ COOH (F); transferência para uma tampinha e inclusão do TISAB II (G); leitura através de EIE-F (H)	35
Figura 10 – Reconhecimento das condições de coleta no campo	37

Figura 11 – Distribuição territorial dos poços analisados: Relação Risco/Benefício da concentração de F ⁻ em poços da área urbana de Manacapuru, AM	42
Figura 12 – Alteração da litologia nas amostras de solo correspondentes à unidade geológica adjacente ao poço Correnteza, Manacapuru-AM	44
Figura 13 – Presença de agregados minerais de aspecto ferroso encontrados no ato da tradagem e que, na maioria das unidades geológicas, impossibilitou o alcance de maiores aprofundamentos no solo da coleta	92
Figura 14 – Esquema representativo da localização hidrogeológica dos poços em relação à concentração de fluoreto identificado nas amostras de água de Manacapuru – AM	92
Figura 15 – Concentração de F ⁻ no solo e na água relacionada à profundidade: FT encontrado em sedimentos profundos, ppm F na água e as respectivas profundidades dos poços União I e II, Manacapuru – AM	93
Figura 16 – A – Argila agregada na broca de perfuração e que foi coletada para análise. B – Variabilidade do aspecto visual dos argilominerais presentes na amostra	93
Figura 17 – Dinâmica de retenção de flúor em argilominerais e sua interferência na migração de fluoreto para as águas subterrâneas	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos da água dos poços coletados.....	38
Tabela 2 – Concentração de fluoreto na água de poços de Manacapuru-AM.....	41
Tabela 3 – Regressão linear de FS e FT em amostras de sedimentos abaixo de 5 m, ajustados às variáveis profundidade e ppm F	57
Tabela 4 – Regressão linear de FS e FT em amostras de sedimentos entre 58 m e 174 m ajustados a variável profundidade.....	61

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

- AAC – Aquífero Alter do Chão
- CE – Condutividade Elétrica
- CECOL – Centro Colaborador do Ministério da Saúde em Vigilância da Saúde Bucal
- CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
- DATASUS – Departamento de Informática do Sistema Único de Saúde
- DRX – Difração de Raios-X
- Eh – Potencial de Oxidação-Redução
- EIE-F – Eletrodo íon-específico para determinação de flúor
- ETA – Estação de Tratamento da Água
- FAC – Formação Alter do Chão
- FS – Fluoreto Solúvel
- FT – Fluoreto Total
- HF – Fluoreto de Hidrogênio
- HMDS – Hexametildisiloxano
- HNO₃ – Ácido Nítrico
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IDAM – Instituto de Desenvolvimento Agropecuário e Florestal Sustentável do Estado do Amazonas
- IDH – Índice de Desenvolvimento Humano
- OD – Oxigênio Dissolvido
- pH – Potencial Hidrogeniônico
- Rede Vigifluor – Rede Brasileira de Vigilância da Fluoretação da Água
- SAAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto
- SDT – Sólidos Totais Dissolvidos
- SIAGAS - Sistema de Informações de Águas Subterrâneas
- UFAM – Universidade Federal do Amazonas
- USP – Universidade de São Paulo
- VIGIAGUA – Programa de Vigilância da Qualidade das Águas para Consumo Humano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 Flúor de Origem Antropogênica	18
2.2 Fluoretos no Ar	19
2.3 Fluoretos em Rochas	19
2.4 Fluoretos na Água Subterrânea	19
2.5 Caracterização da Área do Estudo	22
2.6 O Projeto Vigiflúor e os Achados de Fluoretos na Água Manacapuru-AM	23
3. OBJETIVOS	25
3.1 Geral	25
3.2 Específicos	25
4. MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 Coleta e Análise das Amostras de Água dos Poços de Manacapuru-AM	26
4.1.1 Identificação das condições do campo e materiais utilizados na coleta	26
4.1.2 Procedimentos de coleta das amostras de água	27
4.1.3 Determinação de fluoreto na água	28
4.2 Coleta, Preparação e Análise das Amostras de Solo e Sedimentos nas Unidades Geológicas Adjacentes aos Poços de Manacapuru-AM	29
4.2.1 Critérios de seleção e alocação das unidades geológicas para coleta do solo	29
4.2.2 Coleta do solo nas unidades geológicas adjacentes aos poços da pesquisa (profundidades ≤ 05 m)	29
4.2.3 Coleta de extratos profundos provenientes da perfuração de um poço artesiano (profundidade: ≥ 58 m ≤ 174 m)	30

4.2.4	Preparação das amostras de solo para análise laboratorial	32
4.2.5	Análise de fluoreto solúvel (FS) em água (H ₂ O) e em ácido (HCl 0,5 M), presente no solo	33
4.2.6	Análise de fluoreto total (FT) presente no solo	34
4.3	Tratamento Estatístico dos Dados	36
5.	RESULTADOS	37
5.1	Identificação das Condições do Campo	37
5.2	Parâmetros Físico-Químicos da Água	38
5.3	Análise de Fluoreto na Água Através de Leitura com Eletrodo Íon-Específico de Flúor (EIE-F)	40
5.4	Processamento do Solo das Unidades Geográficas de Manacapuru – AM	43
5.4.1	Amostras de solo coletadas com trado manual (≤ 5 m)	43
5.4.2	Amostras de solo coletadas durante a perfuração de um poço (≥ 58 m ≤ 174 m)...	45
5.5	Análise de Flúor Solúvel (FS – H₂O e HCl 0,5 M) nas Amostras de Solo das Unidades Geológicas com Profundidades ≤ 05 m	45
5.6	Análise de Flúor Solúvel (FS – H₂O e HCl 0,5 M) nas Amostras de Solo nas Unidades Geológicas com Profundidades entre 58 e 174 m	49
5.7	Análise de Flúor Total (FT) nas Amostras de Solo das Unidades Geológicas com Profundidades ≤ 5 metros	50
5.8	Análise de Flúor Total (FT) nas Amostras de Solo nas Unidades Geológicas com Profundidades entre 58 e 174 metros	54
5.9	Análise Estatística Aplicada aos Dados	55
5.9.1	Regressão linear do FS (H ₂ O e HCl 0,5 M) e FT (amostras ≤ 05 m)	55
5.9.2	Regressão linear do FS (H ₂ O e HCl 0,5 M) e FT (amostras (≥ 58 m ≤ 174 m)).....	60
6.	DISCUSSÃO	62

7. CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS	76
APÊNDICE A – Planilha de Campo para Registro da Amostra de Água	88
APÊNDICE B – Planilha de Campo para Registro da Amostra de Solo	89
ANEXOS	92

1. INTRODUÇÃO

Há muito se conhece a ação dos fluoretos na saúde bucal, tendo como referência benéfica a prevenção à cárie dentária (SLADE et al., 2018; BATSOS et al., 2021) e como efeito colateral o surgimento da fluorose (CHANDRASHEKAR & ANURADHA, 2004; HE et al., 2020). O flúor está presente no ambiente em combinação com outros elementos químicos encontrados na água, nas plantas, no solo e nos animais (BRASIL, 2012; SINGH, 2018). Na água, a concentração de fluoreto geralmente atinge a faixa de 0,1 a 10 mg/L, sendo a concentração de 1,5 mg/L considerada o Valor Máximo Permitido (VMP) pela Portarias Nº 2.914/2011 e Nº 888/2021 (BRASIL, 2011; BRASIL 2021; EDMUNDS & SMEDLEY, 2013, p. 311).

A origem do fluoreto na água subterrânea pode ser natural (geogênica) ou artificial (antropogênica). Por mais que existam extensas alterações da qualidade natural da água causada por atividades humanas, a fluoretação ocorre predominantemente através de processos geogênicos (SIVASANKAR et al., 2013, p. 08). A concentração de flúor na crosta varia entre 0,05 e 0,1%, a depender da estimativa considerada (SIVASANKAR et al., 2013, p. 06). A fluoretação geogênica das águas subterrâneas tem sido alvo de diversos estudos que tiveram por objetivo determinar sua gênese e impactos (CHIDAMBARAM et al., 2018; ELUMALAI et al., 2019; GHADERPOORI et al., 2019; RASHNOODI et al., 2020). Os resultados demonstraram que a origem natural do fluoreto está relacionada à geoquímica da água, à composição mineralógica dos aquíferos, assim como ao processo de diagênese sofrido por estes sedimentos. Bacias sedimentares, águas geotermiais e o confinamento em granito e gnaisse têm sido relatados como fatores facilitadores da fluoretação em águas subterrâneas (HURTADO & GARDEA-TORRESDEY, 2004). Neste contexto, o íon fluoreto – sendo um ligante forte – tende a se complexar com vários cátions como o magnésio, ferro, alumínio e cálcio, assim como o boro, sílica, berílio e vanádio (NORDSTROM & JENNE, 1977; SERRANO et al., 2000).

O surgimento de fluoretos em águas subterrâneas pode estar relacionado a propriedades químicas de dissolução ocasionado pelo contato entre a água subterrânea e certos tipos de rochas – cuja ocorrência de F é constantemente relacionada à rochas metamórficas, ígneas e sedimentares (FRENCKEN, 1992; MUKHERJEE & SINGH, 2018). Argilominerais (ex: ilita, clorita e esmectitas) também tem sido relatado na literatura como excelentes meios para trocas iônicas na dinâmica de fluoretação, apesar de seu processo de adsorção e dessorção sofrer influência da água da chuva e de atividades agrícolas (BOYLE, 1992; POSTMA et al., 2008, p. 71; SIVASANKAR et al., 2013, p. 15; NORDSTROM & SMEDLEY, 2022). Pesquisas

relatam, inclusive, influências relacionadas a fatores climáticos, gradiente geotérmico, tempo de residência e interações entre formações geológicas como fatores favoráveis para a dissolução de fluoretos na água de poços profundos (SAXENA & AHMED, 2003; PITA et al., 2018; HAJI et al., 2018; ONIPE et al., 2020; NORDSTROM & SMEDLEY, 2022, p. 10).

Em 2015, a Rede Brasileira de Vigilância da Fluoretação da Água (Rede Vigifluor) realizou um estudo acerca da fluoretação das águas de abastecimento público na região Norte em municípios com mais de 50.000 habitantes, utilizando como fonte de dados informações obtidas pelos profissionais da rede pública, dados do Departamento de Informática do Sistema Único de Saúde (DATASUS), e do Programa de Vigilância da Qualidade das Águas para Consumo Humano (VIGIAGUA). Foram feitas investigações em oito municípios amazonenses, sendo que Manacapuru foi o único território onde foram encontrados poços com flúor natural em níveis considerados ótimos para a prevenção da cárie dentária. Ao fim do levantamento, foi sugerido que novas pesquisas fossem realizadas com o propósito de aprofundarem-se na investigação da origem desta disponibilização, uma vez que estes índices podem ser essenciais ao desenvolvimento salutar do referido município (PINHEIRO et al., 2017).

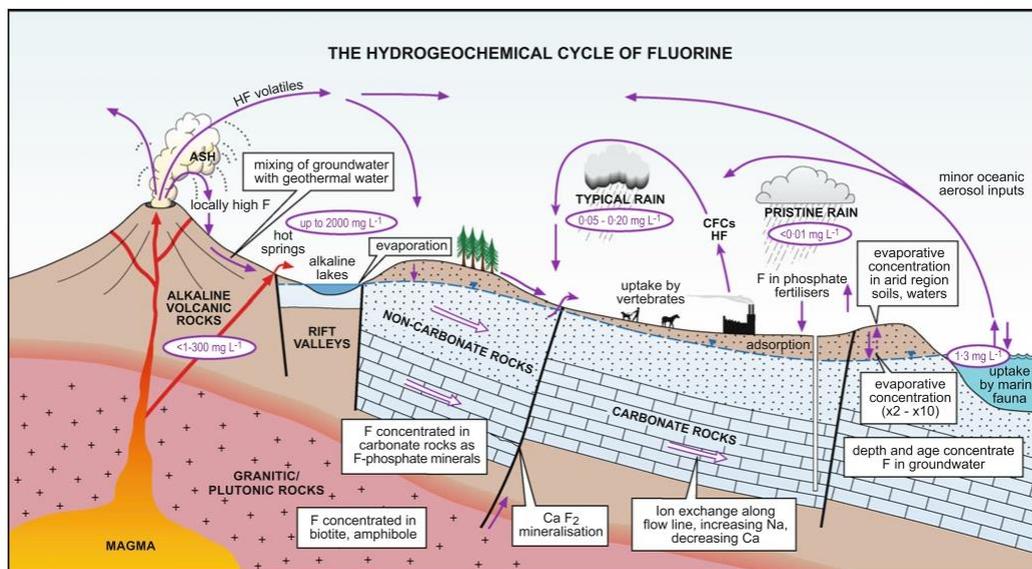
Em vista destes dados serem fundamentais para a construção de novos poços contendo águas naturalmente fluoretadas, faz-se crucial investigar a origem do flúor presente na água destes poços realizando uma investigação geoquímica do solo e sedimentos presentes no município. A importância desta pesquisa justifica-se, ainda, na possibilidade de se gerar dados pertinentes ao avanço e ao aprimoramento da vigilância das águas desta cidade, promovendo uma maior atenção às possíveis consequências clínico-odontológicas decorrentes da exposição ao fluoreto.

2. REVISÃO DE LITERATURA

O flúor é o halógeno mais abundante na crosta terrestre (625 mg/kg^{-1}), sendo também o mais leve e eletronegativo. Sob altas temperaturas, o flúor é móvel e está frequentemente associado ao boro e cloreto em soluções hidrotérmicas (EDMUNDS & SMEDLEY, 2013, p. 314). Seu raio iônico apresenta alta semelhança ao do OH^- , o que favorece a sua substituição por hidroxilas na estrutura de minerais tardiamente formados – principalmente em micas, anfibólios e apatitas, podendo, inclusive, alterar a disponibilização de F^- para as águas subterrâneas (SHAJI et al., 2007; REDDY et al., 2010; EDMUNDS & SMEDLEY, 2013, p. 314).

Na água, o F^- é proveniente de processos de intemperismo (dissolução de minerais), água da chuva e fontes antropogênicas (aerossóis industriais). Na atmosfera, o flúor é incorporado através da evapotranspiração (de plantas e corpos d'água), emissões vulcânicas e liberação industrial. Na biosfera, a incorporação de fluoretos pode ocorrer através da atmosfera, do solo (afetando células vegetais) e da água (cujo consumo sob altas concentrações pode ocasionar a fluorose) (EDMUNDS & SMEDLEY, 2013, p. 314; CHOWDHURY et al., 2019). Chowdhury et al. (2019) propõe que a disponibilização de fluoretos em aquíferos origina-se a partir do impacto dos seguintes fatores ambientais (em ordem decrescente): Tipos de rocha > Áreas Tectônicas > Propriedades físico-química das águas > Tipos de solos > Intemperismo, Altitude > Clima. Em suma, o ciclo hidrogeoquímico do flúor atinge a atmosfera, a hidrosfera, a geosfera e a biosfera num processo contínuo e dinâmico, tal qual demonstrado na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama esquemático mostrando o ciclo hidrogeoquímico do flúor.



Fonte: Edmunds & Smedley, (2013).

2.1 Flúor de Origem Antropogênica

Sob o aspecto de origem antropogênica, o F^- pode ser proveniente de processos industriais (produção de tijolos, cerâmica e alumínio, metalurgia de ferro e aço, fundição de cobre e zinco, indústria fotovoltaica, refinaria de petróleo, geração de energia à base de carvão e separação de urânio) (MIKKONEN et al., 2018; WAN et al., 2021) ou de atividades agrícolas (utilização de fertilizantes, herbicidas e pesticidas) (FUGE, 2019). Pode alcançar o ambiente através da descarga de águas contaminadas ou por meio do ar, promovendo a propagação de fluoretos para o solo e vegetações a partir da precipitação da água da chuva – dinâmica, esta, capaz de prolongar a distribuição de F^- por até 2 km de distância da fonte primária de poluição (MIRLEAN & ROISENBERG, 2007; OZSVATH, 2009). Fatores como a direção, velocidade e frequência dos ventos – assim como o fenômeno natural de inversão térmica – podem agravar a suspensão e o acúmulo do flúor contaminante na superfície (BUNCE, 1985; GUTOWSKA et al., 2019, p. 536).

A fabricação de tijolos, considerada uma das principais fontes de distribuição industrial de fluoreto, tem a argila (ou rochas ricas em argilominerais) como a sua principal matéria-prima, processada por meio de queima, o que promove a vaporização de 57 a 82% do F contido nestes argilominerais, ocasionando a propagação de fluoreto de hidrogênio (HF) e tetrafluoreto de silício (SiF_4) para a atmosfera (BONVICINI et al., 2006; FUGE, 2019). Já para a fundição de alumínio, o Al_2O_3 utilizado é dissolvido em criolita sob altas temperaturas (960 °C) liberando, conseqüentemente, tanto F gasoso (HF, CF_4 e C_2F_6) quanto particulado (KVANDE, 2014).

Ainda que seja estimada uma queda da poluição industrial em virtude utilização de tecnologias limpas, impactos ambientais continuam a serem identificados globalmente. A descarga de água contaminada proveniente de indústrias de fosfato e alumínio tem sido responsável pelo aumento de F^- em locais de mineração, tal qual evidenciado pelo estudo de Tanouayi et al. (2016) que identificou índices de fluorose em regiões de Togo. Altas concentrações de flúor também foram encontradas na água do mar e em alimentos plantados em regiões com características semelhantes, tendo como principal aspecto causador a descarga inadequada de subprodutos industriais no meio ambiente (TANOUAYI et al., 2016; NORDSTROM & SMEDLEY, 2022, p. 27).

O impacto de atividades agrícolas também tem sido relatado como meios de propagação de fluoreto no ambiente, uma vez que determinados fertilizantes fosfatados se somam ao teor

de F presente no solo e na própria água subterrânea (MIKKONEN et al., 2018). A adição anual destes fertilizantes é de – aproximadamente – 2,3 toneladas, e, embora a maior parte fique restrita ao solo, algumas porções deste contaminante alcançam as águas subterrâneas (FUGE, 2019). Enfatiza-se, ainda, a possibilidade do aumento da concentração de fluoreto no solo em virtude da irrigação excessiva de plantios que fazem uso prolongado de NPK (Nitrogênio, Fósforo e Potássio), KCl (Cloreto de Potássio) e fertilizantes superfosfatados (RAO, 1997; BRINDHA & ELANGO, 2011; YOUNG et al., 2011).

2.2 Fluoretos no Ar

O Flúor no ar não ocorre na atmosfera em seu estado livre, sendo encontrado, principalmente, na forma de gases (HF, SF₆, SiF₄ e H₂SiF₆) e partículas (CaF₂, AlF₃, PbF₂, Na₂SiF₆ e CaSiF₆) que são carregadas pelo vento e se precipitam durante a chuva, quando depositam-se em solos, vegetações, rios e lagos (TAVENER & CLARK, 2006; WHO, 2002; GUTOWSKA et al., 2019, p. 536). Estudos apontam que por meio da percolação do solo – em conjunto à absorção da água da chuva – estes fluoretos podem alcançar aquíferos rasos, e promovem certo grau de fluoretação destas águas, uma vez que estes fragmentos são altamente solúveis em H₂O (BRINDHA & ELANGO, 2011; MUKHERJEE & SINGH, 2018).

2.3 Fluoretos em Rochas

Estudos demonstram que flúor ocorre tanto em rochas ígneas (MURAKAMI et al., 1983) quanto sedimentares (SMEDLEY et al., 2002; Pita et al., 2018) e metamórficas (GENXU & GUODONG, 2001). Em rochas ígneas é comum de se encontrar fluoreto em granitos, granitóides e riolitos, sendo que os processos de desvitrificação e alteração hidrotermal podem alterar o teor de flúor. Em rochas metamórficas a maior disponibilidade de fluoreto é observada em pontos que sofreram alteração hidrotermal (SMEDLEY, 2022, p. 12-17).

2.4 Fluoretos na Água Subterrânea

O nível de flúor geogênico nas águas subterrâneas é proporcional ao quantitativo de F solúvel presente no solo, cuja variabilidade dá-se em virtude da diversificada composição geológica para cada tipo de formação (SIVASANKAR et al., 2016, p. 12). Os principais minerais

relatados como responsáveis pela fluoretação de aquíferos tem sido a fluorita, criolita, topázio, apatita, anfíbola, micas, dentre outros (PICKERING 1985; DATTA et al. 1996). E entre os fatores que afetam a solubilidade de fluoreto mineral destaca-se os índices de termodinâmica e saturação mineral (a rapidez e probabilidade de determinados minerais dissolverem ou precipitarem), os efeitos de força iônica (maior solubilidade na presença de Na^+ , e menor dissolução mineral em fluidos contendo Ca^+), o efeito do carbono inorgânico dissolvido e da precipitação de calcita (potencial dissolução em virtude da dinâmica entre pH, HCO_3^- e pressão parcial de CO_2) assim como o efeito proporcionado pela temperatura (cuja influência de fontes termais promove, muitas vezes, águas com índices de F^- inviáveis para consumo) (NORDSTROM & SMEDLEY, 2022, p. 12-17).

A mobilização de fluoreto em direção às águas subterrâneas (a partir da precipitação da água da chuva, descarga de resíduos industriais, deposição de HF na superfície, etc.) acontece por meio da lixiviação do F no solo e este processo pode sofrer influências do intemperismo que, por sua vez, promove alterações na taxa de mobilidade, sendo a natureza alcalina, o alto teor de Al_2O_3 , o baixo teor de CaO e MgO , assim como o tipo de solo, características fundamentais para a mobilização deste íon (PADHI & MURALIDHARAN, 2012). Wang et al. (2002) ranquearam os seguintes tipos de solo como os mais favoráveis à lixiviação: solos castanhos-claro > solos desérticos > terras pretas > terras arroxeadas > terras vermelhas > terras marrom-escuras. Adicionalmente isso, os autores perceberam menores perdas por lixiviação em solos ácidos de áreas tropicais úmidas, enquanto há maior lixiviação destes minerais em solos alcalinos de áreas áridas e semiáridas (Wang et al., 2002).

A investigação do enriquecimento de fluoretos em aquíferos tem considerado os seguintes fatores como prováveis razões que, individualmente ou em conjunto, são favoráveis ao processo de fluoretação das águas: composição química das formações rochosas, movimentação ascendente de águas profundas, tempo de residência da água subterrânea no aquífero, integração de poluentes superficiais ao aquífero e do processo de lixiviação, precipitação de minerais contendo Ca^+ (ex. calcita), aumento da temperatura da água (associado à presença de minerais contendo Ca^+ e carbono inorgânico), trocas iônicas de sedimentos (através do fenômeno de intemperismo), profundidade de aquíferos, valores extremos de pH, assim como a presença de águas do tipo NaHCO_3^- (KIM & JEONG, 2005, MONDAL et al., 2017; NORDSTROM & SMEDLEY, 2022, p. 20). Alguns destes aspectos têm sido vastamente investigados no cenário científico em virtude da ampla identificação e categorização conceitual provenientes de estudos de casos. Algumas destas características são citadas a seguir:

A profundidade de aquíferos tem sido explorada como possível característica favorável ao surgimento de águas subterrâneas mais fluoretadas. A influência da água da chuva tende a ser maior em aquíferos rasos, proporcionando – através de lixiviação ou troca de OH^- por F^- – a migração do fluoreto depositado na superfície (EDMUNDS & SMEDLEY, 2013; ALI et al., 2016). Apesar de depósitos sedimentares recentes não apresentarem alterações significativas na composição da água em curto prazo, é possível que ocorra um aumento da solubilidade de fluorita ao longo do tempo em virtude da elevação da temperatura e da dissolução de HF causado por ativação hidrotermal – principalmente em áreas vulcânicas (FRENKEN, 1992). Enquanto águas de aquíferos profundos são mais antigas, percorreram longas distâncias e podem ter contato com uma variedade maior de minerais, e até com fluidos hidrotermais. Circulação profunda de água tem sido frequentemente citada como fonte de enriquecimento de fluoretos em aquíferos (HYPOLITO et al., 2010; PITA et al., 2018).

Algumas fontes de água têm seu enriquecimento associado à evapotranspiração ocorrida em aquíferos rasos, podendo, inclusive, apresentar concentrações de flúor maiores do que as encontradas em águas profundas (XIE et al., 2013; SIVASANKAR et al., 2016). Entretanto, existem fatores geológicos capazes de servir como barreiras naturais de avanço do fluoreto em direção ao aquífero, como a presença de argilominerais. Pickering (1985) afirma que tal propensão à retenção impossibilita – na maioria dos casos – o avanço do fluoreto, inviabilizando o alcance de profundidades maiores que 1,7 metros.

Águas subterrâneas com baixo pH tem capacidade de dissolver rapidamente minerais contendo flúor, uma vez que é comum a presença de Al em águas com características de acidez, proporcionando a formação de complexos. Esta condição, em solos contendo minerais específicos, é capaz de promover a interação de subprodutos a favor da dissolução no aquífero – a citar a presença de pirita (FeS_2) que tende a sofrer oxidação e formar ácido sulfúrico que, por sua vez, dissolve a fluorita, promovendo a disponibilização do fluoreto para a água. Para condições de acidez mais elevada ($\text{pH} \leq 3,0$) atribui-se uma dissolução quase completa dos minerais contendo flúor, sendo até mesmo capaz de gerar HF (NORDSTROM & SMEDLEY, 2022, p. 24). Além disso, segundo Berger et al. (2015), águas de acidez moderada ($\text{pH} 5,5$ a $6,5$) também possuem algum potencial de formação de complexos entre alumínio e flúor.

Diversos estudos hidroquímicos de águas subterrâneas apontaram a presença de águas contendo HCO_3^- (associado a Ca^+ ou Na^+) em perfis enriquecidos com fluoretos (HYPOLITO et al., 2010; MUNNA et al., 2019; AL-AMRY et. al., 2020; FUOCO et al., 2021; NORDSTROM & SMEDLEY, 2022, p. 29). O HCO_3^- é a espécie predominante de dióxido de carbono

dissolvida em aquíferos forma-se devido as águas subterrâneas apresentarem característica mais alcalinas e entrarem em contato com águas ricas em Ca^+ e CO_2 (provindas de aquíferos rasos ou recargas) formando ácido carbônico (H_2CO_3). A partir desta mistura, as águas tornam-se bicarbonatadas cálcicas (CaHCO_3), evoluindo para águas bicarbonatadas sódicas (NaHCO_3). A correlação deste tipo de água com a liberação de F dá-se em virtude de sua frequente propensão à troca de íons entre as argilas presentes em aquíferos, sofrendo influência direta do tempo de armazenamento entre água-rocha (quando maior o tempo de confinamento, maior é o grau de dissolução de fluoretos) (NORDSTROM & SMEDLEY, 2022, p. 21; CHIDAMBARAM et al., 2018). Os tipos de água favoráveis a dissolução de F mineral foram categorizadas, em ordem decrescente, da seguinte forma: $\text{NaHCO}_3 > \text{Na}(\text{SO}_4)\text{Cl} > \text{Ca}(\text{SO}_4)\text{Cl} \geq \text{CaHCO}_3$ (CHAE et al., 2007).

2.5 Caracterização da Área do Estudo

Manacapuru é um município com extensão de 7.336,579 km² situado às margens do rio Solimões, que concentra 97.377 habitantes numa densidade demográfica de 11,62 habitantes/km² e possui um Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) de 0,614 (alcançando o 11º lugar no ranking do estado) (IBGE, 2019). O serviço de saneamento básico é executado pela prefeitura, que utiliza duas Estações de Tratamento de Água (ETA) para distribuir água aos bairros Liberdade e São Francisco (pouco mais de 15 mil habitantes), e 90 poços tubulares profundos distribuídos nos outros nove bairros da zona urbana do município (DA CRUZ, 2015). O Serviço de Abastecimento de Água e Esgoto (SAAE) recebe água tanto do Rio Miriti, quando de poços distribuídos ao longo da rede de distribuição, e a água destes poços podem ser bombeadas diretamente na rede ou serem armazenadas em reservatórios de concreto, metal ou fibra de vidro (PINHEIRO et al., 2017, p.122).

A geologia de Manacapuru consiste em rochas sedimentares da Bacia Sedimentar do Amazonas com substrato constituído pela Formação Alter do Chão (FAC). Estima-se que esta formação tenha sido depositada durante o período Cretáceo e é formada por sedimentos vermelhos (na forma de argilas plásticas, maciças e micáceas), com predominância de conglomerados, feldspatos, quartzo, argilitos, arenitos, siltitos, dentre outros (DAEMON, 1975; DA SILVA & BONOTTO, 2000), com nascente na cidade de Belém-PA estendendo-se até o município de Caapiranga-AM, e apresenta áreas sotopostas à outras formações geológicas (Formação Içá e

Solimões) além de abrigar o aquífero mais importante da Província Geológica Amazonas (SOUZA, 2006; CPRM, 2012; AZEVEDO, 2019).

O município é banhado pela Bacia do Amazonas (aprox. 480.000 m²) e o principal aquífero utilizado para exploração da água de poços é o Aquífero Alter do Chão (AAC) (312.574km²) (ANA, 2005; MAIA & MARMOS, 2010, p. 20). Este compreende as proximidades de Belém (Pará) indo até o extremo leste do Amazonas, e – no geral – apresentam águas com boas qualidades para consumo (ligeiramente ácidas, pH entre 4,3 e 5,5 e sólidos totais dissolvidos-SDT de 30 mg/L), sendo classificadas como águas bicarbonatadas e/ou cloretadas sódicas, sulfatas ou potássicas (PITA et al., 2018). Estima-se que em uma porção à oeste de Manacapuru (na margem direita do Rio Solimões) as águas superficiais do AAC também se misturam com as águas do Aquífero Iça, visto o elevado índice pluviométrico da região assim como a dificuldade em se delimitar seus limites hidrogeológicos (SOUZA et al., 2013; PITA et al., 2018).

O Rio Miriti (afluente do Rio Solimões) faz parte da rede hidrográfica da cidade, porém – como sua captação é feita por somente duas Estações de Tratamento de Água (ETA) – o mesmo não supre por completo a demanda da cidade, o que torna necessário o abastecimento por poços espalhados em todos os bairros. Este rio possui área territorial de 112,86 km² e encontra-se na área periurbana do município, onde o processo de migração de zona rural para zona urbana tem proporcionado interferências antrópicas inerentes a este tipo de transformação (FERREIRA JÚNIOR et al., 2019; DA ROCHA & BRAGA, 2019).

2.6 O Projeto Vigiflúor e os Achados de Fluoretos na Água Manacapuru-AM

O Projeto Vigifluor foi o desdobramento de um esforço interinstitucional de pesquisadores que teve por objetivo a descrição da cobertura populacional da fluoretação nas águas de abastecimento público no Brasil, e que teve como foco a criação de mapas de cobertura em municípios com mais de 50 mil habitantes, a investigação de ações de vigilância, assim como a descrição das rotinas e atributos de órgãos estaduais. O projeto teve como desdobramento a criação da Rede Brasileira de Vigilância da Fluoretação da Água (Rede Vigifluor) – que é composta por uma comunidade de docentes, pesquisadores e profissionais que buscam a permanente atualização dos mapas de cobertura e vigilância da fluoretação nas águas do país (REDE VIGIFLUOR, 2020). Foi por intermédio do Projeto Vigiflúor que particularidades acerca de fontes naturais de água fluoretada foram identificadas na cidade de Manacapuru-AM, onde, em 2015,

o projeto detectou índices variáveis de fluoreto em 28 poços tubulares do município indicando a ocorrência de uma provável fluoretação natural com teores considerados ideais à prevenção da cárie dentária (teor médio encontrado: 0,626 ppm F) (PINHEIRO et al., 2017, p.126).

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Investigar a disponibilidade de flúor nas unidades geológicas de Manacapuru – AM, associando tais achados à concentração de fluoretos presentes nas águas de poços do município.

3.2 Específicos

- Analisar a concentração de fluoretos presentes na água de poços de Manacapuru, Amazonas, Brasil.
- Comparar os parâmetros de concentração das amostras de água, com o quantitativo de fluoreto presente em solos de unidades geológicas adjacentes a estes poços.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta e Análise das Amostras de Água dos Poços

4.1.1 Identificação das condições do campo e materiais utilizados na coleta

Realizou-se um período de identificação e categorização dos territórios preconizados para as coletas da pesquisa, onde o reconhecimento acerca da viabilidade operacional deu-se através da observação realizada pelos pesquisadores envolvidos, sendo considerados aspectos como: a área na qual os poços estavam localizados (terreno público ou privado), condição da estrutura dos poços, disponibilidade do setor técnico de saneamento do município, assim como a distância entre os pontos definidos para coleta. Após o reconhecimento destas condições, realizou-se um período de aquisição e preparação dos insumos necessários, sendo tais materiais listados no Quadro 1.

Quadro 1 – Materiais utilizados para a coleta da água.

Item adquiridos	Finalidade
Reservatório plástico (5,1 litros)	Recebimento do fluxo da água provindo do poço
Frascos de polietileno (60 ml)	Armazenamento da água coletada
Mangueira	Direcionamento do fluxo da água bombeada
Seringa descartável (60 ml)	Coleta da água no reservatório
Tiras de borracha	Estabilização da mangueira através de amarrações na tubulação de recalque
Filtro hidrofílico de poliétersulfona de 0,45 µm	Filtragem de resíduos sólidos presentes na água coletada
Sonda portátil de monitoração da água (YSI Professional Plus)	Monitoramento dos parâmetros de estabilização da água bombeada
Caixa de material isotérmico	Armazenamento dos frascos contendo as amostras
Papel toalha	Secagem superficial dos frascos contendo as amostras
Pincel de marcação permanente	Identificação dos frascos contendo a amostra
Caneta esferográfica	Preenchimento da planilha de campo
Etiqueta adesiva	Rotulação dos frascos utilizados
Planilha de campo	Registro dos dados

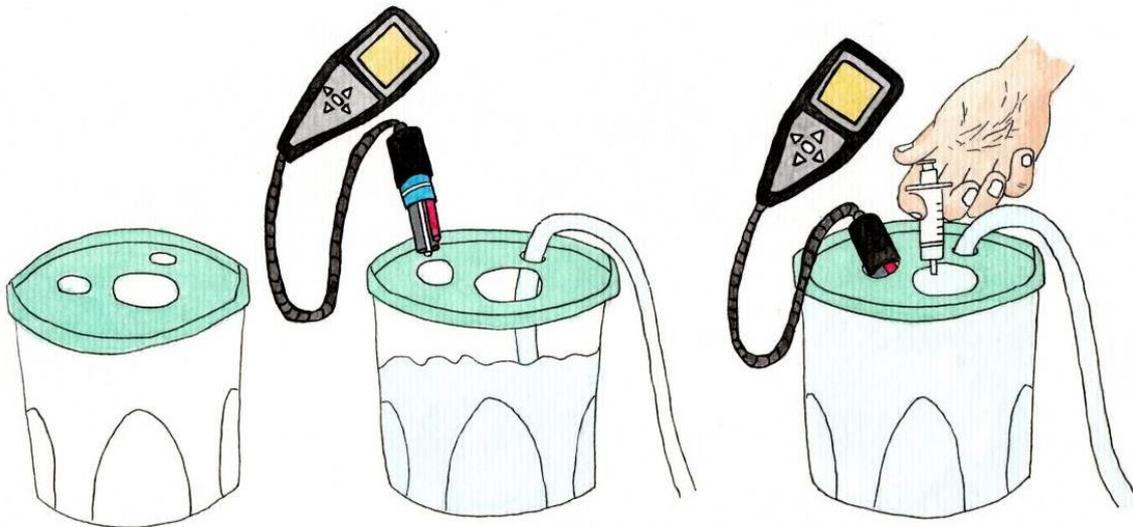
Os frascos de polietileno adquiridos para a coleta de água foram desinfetados no laboratório de Geociências da UFAM através das seguintes etapas sequenciais: lavagem com água e detergente neutro, enxague com água destilada, imersão em solução de ácido nítrico (HNO₃)

a 10% por um período de 02 horas, reenxague com água destilada e secagem em temperatura ambiente.

4.1.2 Procedimentos de coleta das amostras de água

As amostras de água foram provenientes de 22 poços dispostos ao longo de 10 bairros de Manacapuru. Foi necessária a presença do mecânico do SAAE para abrir a tubulação externa da bomba para que o fluxo de água fosse acessado diretamente na saída dos poços, uma vez que estes não possuem torneira para acesso direto da água. Todos os acessos foram feitos desacoplando a tubulação de recalque e adaptando mangueiras de PVC transparente para direcionamento do fluxo bombeado. Como estratégia de ajuste neste processo, a mangueira introduzida na tubulação desacoplada foi fixada na embocadura de saída d'água através de amarrações realizadas com tiras de borracha. A extremidade oposta da mangueira foi introduzida em um balde vedado, cuja tampa foi adaptada com três furos que permitiram a entrada da mangueira, do medidor eletrônico de multiparâmetros e da seringa que retirou a amostra que foi analisada, evitando o contato da água com o ar atmosférico antes da coleta (Figura 2).

Figura 2 – Reservatório plástico com tampa adaptada para coleta de água: balde com os furos, inserção da mangueira e da sonda multiparamétrica, e inserção da seringa coletora, respectivamente.



Fonte: O autor (2022).

Após a abertura da tubulação exterior do poço, transcorreu-se as seguintes etapas: alocação de parte da mangueira na abertura da tubulação; ajuste da mesma com tiras de borracha através de amarrações na embocadura da saída d'água; inserção da extremidade externa da

mangueira em um dos furos da tampa do balde adaptado para coleta; bombeamento da água do poço; inserção do sensor da sonda de monitoramento para verificar a estabilização dos parâmetros físico-químicos da água (este procedimento garante que a água coletada seja representativa do aquífero; após estabilização dos parâmetros (aproximadamente 5 a 15 minutos), ambientação da seringa com água do poço (três enxagues); coleta da água e armazenamento em dois frascos com 60 ml cada (utilizando uma seringa com um filtro de acetato de celulose acoplado, afim de remover material particulado em suspensão); etiquetagem e identificação dos frascos (contendo nome, código do poço, data e local); e preenchimento da ficha de campo contendo a identificação do poço, o endereço do ponto coletado, o nome do responsável pela coleta e os dados obtidos pela sonda multiparamétrica (Figura 3). Ao fim do fluxo de bombeamento, verificou-se a condição da água do poço que ficou armazenada no balde, visando a detecção de possíveis sedimentos depositados no seu fundo para registro na ficha de campo (Apêndice A).

Figura 3 – Etapas de coleta da água: ajuste da mangueira com tiras de borracha, leitura dos parâmetros de estabilização da água, inserção da água no frasco e identificação do frasco contendo a amostra, respectivamente.



Fonte: O autor (2022).

4.1.3 Determinação de fluoreto na água

A análise de concentração de fluoreto na água foi realizada no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia de Piracicaba (FOP-Unicamp), onde as amostras foram analisadas em triplicata, utilizando um eletrodo íon-específico para fluoreto (EIE-F) (VR1 – 11626 (96-09), Thermo Scientific Orion, Cambridge, MA, USA) acoplado a um analisador de íons (Orion VersaStar Thermo Scientific sn X02540, Thermo Scientific Orion, Cambridge, MA, USA). O eletrodo foi previamente calibrado com soluções-padrão de fluoreto (preparados a partir de NaF 99.99%, Sigma-Aldrich, lot 215309, St Louis, MO, USA) de 0,0315 a 2,0 µg F/mL preparados em TISAB II (Tampão acetato 1.0 M, pH 5,0, contendo NaCl 1,0 M e 0,4%

de CTDA) 50% v/v. A exatidão das análises (>99%) foi comprovada a partir de uma solução padrão de fluoreto (Orion 940907, Thermo Scientific). Os dados do logaritmo das concentrações de fluoreto dos padrões e os respectivos valores de mV foram analisados por regressão linear, utilizando o software Microsoft Excel (Microsoft®, Redmond, EUA).

4.2 Coleta, Preparação e Análise das Amostras de Solo e Sedimentos nas Unidades Geológicas Adjacentes aos Poços de Manacapuru-AM

4.2.1 Critérios de seleção e alocação das unidades geológicas para coleta do solo

Os locais onde foram coletadas as amostras de solo foram definidos com base na localização dos poços cuja análise da água foi realizada. Os critérios de seleção dos pontos foram: a viabilidade de acesso à área, a autorização prévia dos proprietários do terreno (nas localidades situadas em propriedade particular) e a configuração da litologia do solo escolhido.

4.2.2 Coleta do solo nas unidades geológicas adjacentes aos poços da pesquisa (profundidades ≤ 05 m)

Inicialmente, realizou-se a limpeza do terreno de atuação através da remoção da vegetação e outros resquícios sólidos. Para a execução do furo, foi utilizado um trado tipo holandês onde foram coletadas amostras de solo a cada 20 centímetros de profundidade (correspondente ao comprimento total da lâmina cortante do equipamento). Após a retirada do trado, o solo coletado foi disposto em uma lona plástica preta onde os extratos foram organizados, sequencialmente, dos primeiros centímetros até a profundidade final. Os furos de sondagem atingiram profundidades variáveis, sendo que a determinação do nível máximo de amostragem esteve condicionada a alterações significativas da litologia assim como a utilização completa de todas as hastas do trado (Figura 4).

Figura 4 – Limpeza da área de trabalho, aprofundamento do trado nos centímetros iniciais, coleta do material e disposição das amostras em uma lona para seleção visual, respectivamente.



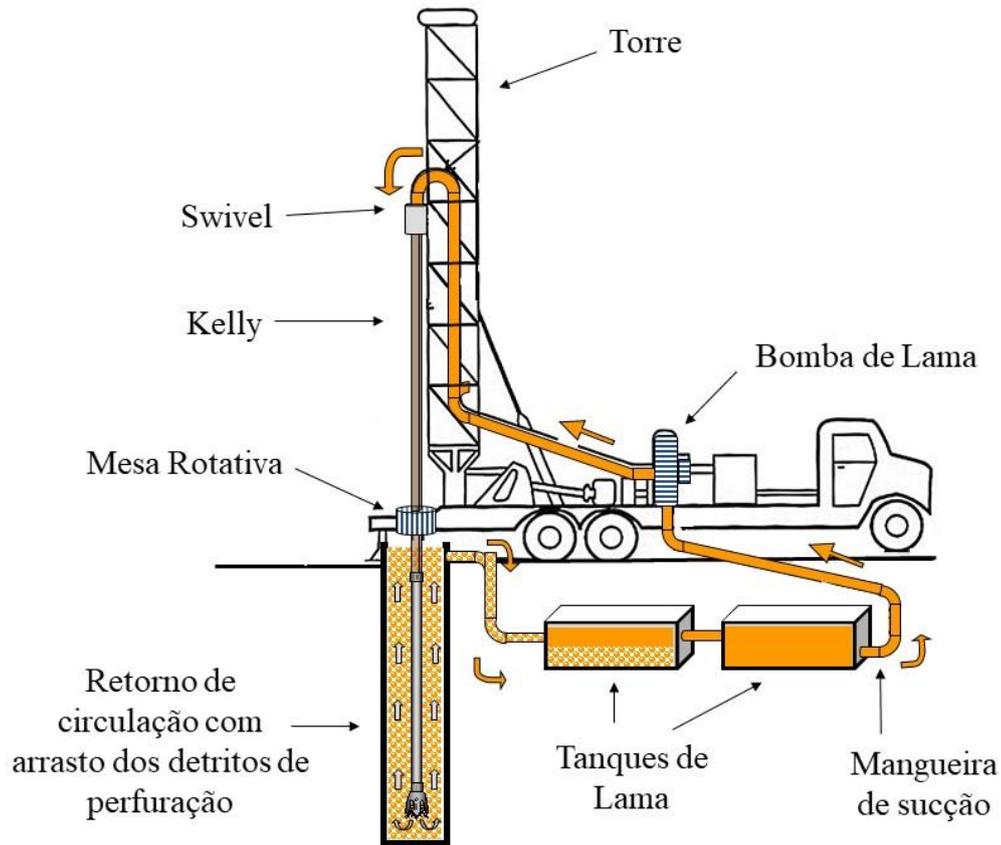
Fonte: O autor (2022).

4.2.3 Coleta de extratos profundos provenientes da perfuração de um poço tubular (profundidade: ≥ 58 m ≤ 174 m)

No período da coleta de solo com o trado manual, foi constatada a perfuração de um poço artesiano realizada por uma empresa contratada pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto do município (SAAE – Manacapuru), o que possibilitou com que a equipe da pesquisa coletasse amostras de extratos profundos. A construção aconteceu no mesmo terreno dos poços União I e II ($3^{\circ}16'57.8''S - 60^{\circ}37'49.2''W$), e atingiu a profundidade total de 174 m.

No terreno de construção do poço foi elaborado um circuito de direcionamento do fluido de perfuração (lama de perfuração) – esta lama foi composta pela água do próprio poço e teve por função possibilitar a extração dos sedimentos removidos pela broca, assim como o resfriamento desta. Para a construção do circuito foram realizadas canaletas no terreno com, aproximadamente, 30 cm de largura por 20 cm de profundidade e que interligaram os tanques de deposição e sucção do fluido de resfriamento. Primeiramente, com o auxílio de uma mangueira, encheu-se o tanque de sucção com a água do reservatório mais próximo (poço União I) e, em seguida, acionou-se a bomba que conduziu a água do tanque até a ponta da broca. O sedimento escavado subiu pela lateral da perfuração (retorno de circulação) e foi conduzido pela canaleta até o tanque de deposição. A porção mais densa da lama foi depositada neste tanque e o restante foi direcionado (através da canaleta de interligação) para o tanque de sucção onde a bomba conduziu novamente a lama até a broca de perfuração, recomeçando, dessa forma, o ciclo da lama de perfuração (Figura 5).

Figura 5 – Sistema de Perfuração Rotativo com Circulação Direta.



Fonte: Martins Netto (2011), modificado de Bianchi Neto (2009).

No trecho da canaleta situado entre a broca de perfuração e o tanque de deposição havia uma breve depressão no fundo (com 10 cm de profundidade), onde depositou-se parte dos sedimentos carregados pelo fluxo da lama, sendo este o material considerado para a coleta das análises geológicas desta pesquisa. As amostras foram coletadas diretamente com mãos ou com o auxílio de um recipiente, em seguida foram armazenadas em sacos plásticos e identificadas com pincel permanente, contendo o nome do poço e a profundidade correspondente (Figura 6). Este processo de perfuração gera a dissolução das argilas presentes nos estratos geológicos, gerando um viés amostral: somente areias são depositadas na canaleta, e a argila da formação fica diluída na lama de perfuração. Foi coletada um bloco de argila que ficou retido na broca de perfuração, que não foi exposta a este processo, permitindo a obtenção de uma amostra representativa desta fração de sedimentos finos.

Figura 6 – Terreno da construção do poço, ponto de coleta do solo no circuito do fluido de resfriamento da broca, e amostra de sedimentos armazenada e identificada em um saco plástico, respectivamente.



Fonte: O autor (2022).

4.2.4 Preparação das amostras de solo e sedimentos para análise laboratorial

A constituição física das amostras apresentou-se com texturas e graus de umidades variados. As amostras coletadas com trado manual (≤ 5 m de profundidade) tinham baixo teor de umidade por estarem acima da zona saturada. Os sedimentos coletados na perfuração do poço estavam saturados de água, tanto por causa da presença de água subterrânea quanto pelo contato com a lama de perfuração. Dessa forma, antes de serem realizadas as análises químicas, as amostras passaram por um processo de secagem, destorroamento, peneiramento e pesagem.

Em continuidade, 50 g das amostras foram colocadas, separadamente, em beckers identificados com o nome do poço e a profundidade, sendo dispostas em uma estufa a 55 °C. O processo de secagem foi monitorado até que a amostra estivesse completamente seca para, então, realizar a execução do destorroamento. Com o auxílio de um almofariz de porcelana e um pistilo, os sedimentos foram destorroados de forma suave, retirando eventuais vegetais ou impurezas residuais (TEIXEIRA et al., 2017). O peneiramento foi realizado com uma peneira de Tyler nº16 (2,0 mm/ μ m, USS/ASTM 18) – os grânulos retidos foram destorroados novamente e reprocessados na peneira, e as partículas remanescentes com maior espessura e dureza foram desprezadas. As amostras peneiradas foram armazenadas em frascos plásticos etiquetados com o nome e a profundidade da unidade geológica (Figura 7).

Figura 7 – Disposição do solo em um becker, secagem em estufa, destorroamento, peneiramento e armazenamento da amostra, respectivamente.



Fonte: O autor (2022).

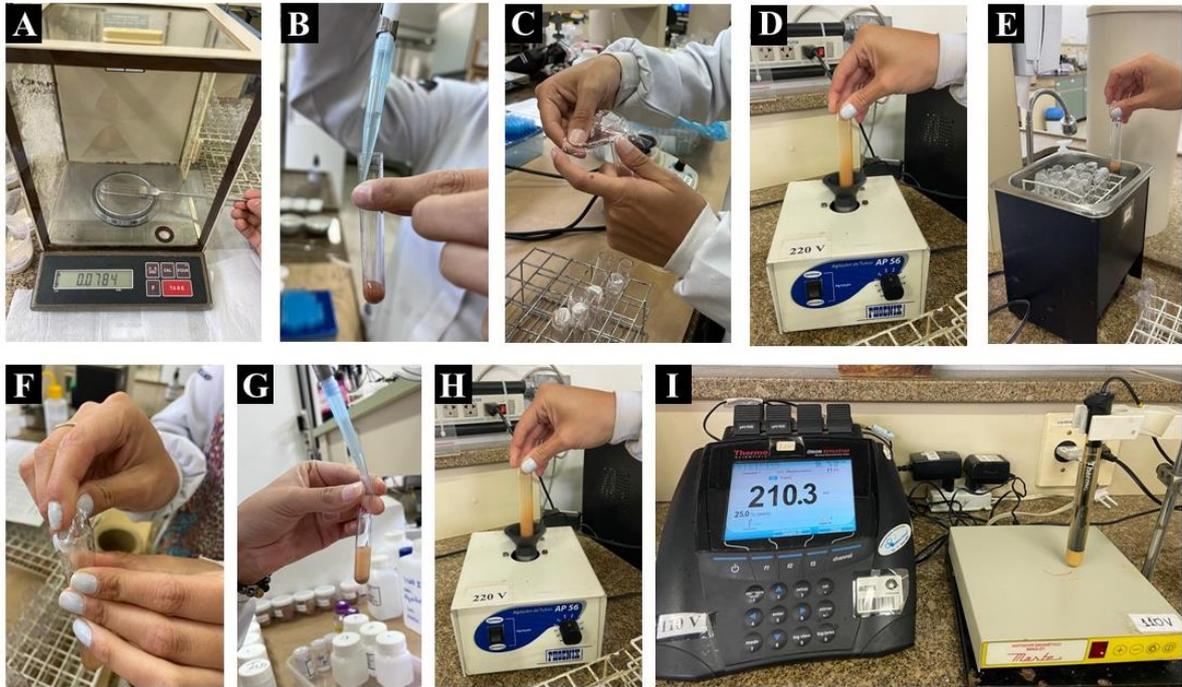
A umidade residual das amostras foi verificada e corrigida através da pesagem periódica do frasco contendo o solo, sendo observadas as variações de ganho e perda de H_2O nos solos no intervalo de 1 hora. Assim que constatada a estabilidade do peso, os solos foram encaminhados para análise.

4.2.5 Análise de fluoreto solúvel (FS) em água (H_2O) e em ácido (HCl 0,5 M), presente no solo

Para as análises, triplicatas de amostras entre 90 e 110 mg do solo foram pesadas ($\pm 0,01$ mg) em tubos de ensaio. Para a quantificação do FS em H_2O adicionou-se 1 mL de água purificada nos tubos contendo a amostra, enquanto para a análise de FS em ácido foi adicionado 1 mL de HCl 0,5 M. Em seguida os tubos foram fechados com filme plástico para vortexar por 10 seg. As amostras foram sonicadas a 50 Watts em uma cuba ultrassônica Thorton, 50/60 Hz, 0,0002 KVA) durante 30 min (HE et al., 2021). Após 30 min., o extrato aquoso foi tamponado com 1 mL de TISAB II e o ácido com TISAB II contendo $NaOH$ 0,5 M, sendo novamente vortexado por 10 seg. As análises foram feitas com EIE-F (VR1 – 11626 (96-09); Thermo Scientific Orion, Cambridge, MA, USA) acoplado a um analisador de íons (Orion VersaStar Thermo Scientific sn X02540, Thermo Scientific Orion, Cambridge, MA, USA) previamente calibrados com padrões de fluoreto (preparados a partir de NaF 99,99%, Sigma-Aldrich, lote 215309, St Louis, MO, USA) de 0,0625 a 2,0 μg F/mL em TISAB II 50% (v/v) para FS em água e com 0,0625 a 2,0 μg F/mL em TISAB II (contendo $NaOH$ 0,5 M) 50% (v/v) para FS em ácido. A exatidão das análises ($>99\%$) foi comprovada usando uma solução padrão de fluoreto (Orion 940907, Thermo Scientific) (Figura 8). Os dados do logaritmo das concentrações de

fluoreto dos padrões e os respectivos valores de mV foram analisados por regressão linear, utilizando o software Microsoft Excel (Microsoft®, Redmond, EUA) (Cury et al., 2010).

Figura 8 – Preparação das amostras para análise de Fluoreto Solúvel (FS): (A) pesagem de 90 a 110 mg solo; (B) inclusão de 1 mL de H₂O ou HCl 0,5 M; (C) selamento do tubo com plástico filme; (D) agitação por 10 segundos; (E) disposição em ultrassom por 30 minutos; (F) retirada do selamento; (G) inclusão do TISAB II/TI-SAB II contendo NaOH 0,5 M; (H) agitação por 10 segundos; (I) leitura por meio de EIE-F.



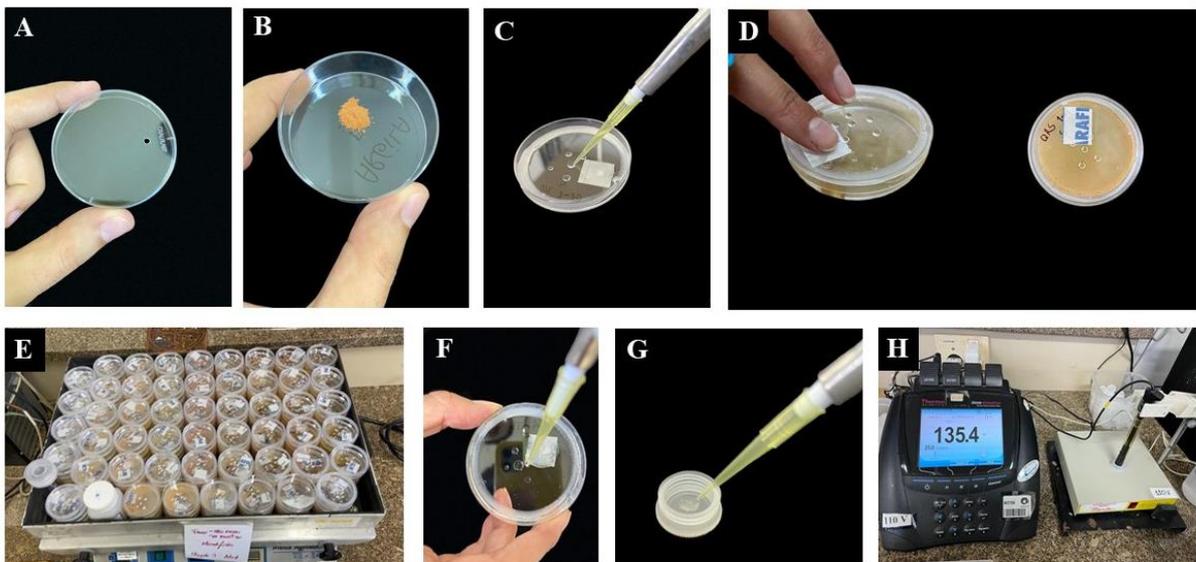
Fonte: O autor (2022).

4.2.6 Análise de fluoreto total (FT) presente no solo

O FT nas amostras de solo e sedimentos foi determinado com EIE-F após a microdifusão facilitada por HMDS (hexametildisiloxano). Para o processamento em triplicata das amostras, foram utilizadas placas de Petri e a sequência de análise deu-se a partir das seguintes etapas: foi realizado um orifício na tampa da placa de Petri com uma broca acoplada em um micromotor de bancada; as amostras de solo – previamente secas, destorroadas e peneiradas – foram pesadas nas placas (70 – 90 mg); adicionou-se 3 ml de água purificada, seguido do selamento da placa de Petri com vaselina sólida depositada na superfície de contato interna da tampa; na parte interna da tampa da placa foram adicionados 50 µl de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,05 N, distribuídas no centro (5 gotas com, aproximadamente, 10 µl cada); após isso a placa de Petri foi fechada e através do orifício da tampa foi adicionado 1 ml de H₂SO₄ 3 N saturado com HMDS; o orifício foi selado imediatamente com vaselina e Parafilm e a placa passou por um

período de agitação (100 rpm) por 16 h à temperatura ambiente; após este período, a placa foi aberta e as 5 gotas de NaOH da tampa foram combinadas em uma só, sendo adicionado 25 μl de ácido acético a 0,1 N para neutralizar (para atingir os 75 μl totais, o volume restante foi completado com água purificada). A concentração de F^- foi determinada usando um EIE-F (VR1 – 11626 (96-09); Thermo Scientific Orion, Cambridge, MA, USA) acoplado à um analisador (Orion VersaStar Thermo Scientific sn X02540, Thermo Scientific Orion, Cambridge, MA, USA). O eletrodo foi previamente calibrado com soluções padrão de fluoreto (preparados a partir de NaF 99,99%, Sigma-Aldrich, lot 215309, St Louis, MO, USA), variando de 0,125 a 16 $\mu\text{g F/mL}$, difundidas conforme as amostras. Os dados do logaritmo das concentrações de fluoreto dos padrões e os respectivos valores de mV foram analisados por regressão linear, utilizando o software Microsoft Excel (Microsoft®, Redmond, EUA) (Cury et al., 2010) (Figura 9).

Figura 9 – Processamento das amostras na análise de Fluoreto Total (FT): perfuração da tampa da placa de Petri (A); pesagem de 70 a 90 mg solo na placa (B); inclusão de 05 gotas de NaOH na tampa seguido de selamento da placa de Petri com vaselina (C); incorporação de H_2SO_4 saturado com HMDS através do furo da tampa e selamento com Parafilm M (D); agitação durante 16 horas (E); aglutinação das 05 gotas de NaOH e inclusão de ácido acético (F); transferência para uma tampa, leitura por meio de EIE-F (H).



Fonte: O autor (2022).

4.3 Análise Estatística

Inicialmente, foi realizada uma análise descritiva das características físico-químicas da água dos poços e concentrações de flúor encontradas na água e unidades geológicas do estudo. Em seguida, foi realizado um experimento de regressão linear de efeito misto, visando associar os achados de F presente no solo adjacente aos poços à concentração de fluoretos presentes nas águas destes poços. Para isso foi utilizado o software estatístico R na versão 4.1.3, usando o ambiente IDE Rstudio versão 2022.02.3, com os pacotes tidyverse, MASS, lmer4, ggdist, sjPlot e hnp. O nível de significância utilizado foi de 0,05%.

O processo de equiparação foi realizado de forma separada para a análise dos extratos profundos e superficiais. Para a análise de amostras superficiais, foram retirados os valores correspondentes às amostras de solo da perfuração (amostras profundas), assim como os dados de água (ppm F) referentes aos dois poços situados nesta unidade geológica – "União_110 m" e "União_220 m". Restaram 142 amostras com profundidades de coleta de até 5 m. A análise dos dados de amostras profundas (profundidade de coleta entre 58 e 174 m) foi realizada em seguida (n=50). A escolha pela análise de regressão com efeito misto deu-se em virtude de as amostras de solo serem provenientes de, pelo menos, cinco profundidades diferentes de uma mesma unidade geológica, e para retirar o efeito de dependência – efeito que fere um dos pressupostos da regressão linear – optou-se pela regressão mista.

As variáveis respostas foram: *Flúor Total*, *Flúor Solúvel em H₂O* e *Flúor Solúvel HCl 0,5 M*. As variáveis explicativas ou preditoras foram: *Profundidade* e *ppm F na Água*. Foram construídos três modelos, e nesses as variáveis respostas foram transformadas em log de base natural (ln) para conseguir melhor ajuste dos dados. Além disso foi utilizado os polinômios através de *splines* na variável *Profundidade* afim de verificar a relação em forma de curva dos dados de flúor. Com os dados de profundidade acima de 58 metros (proveniente das amostras da perfuração) foram realizados três análises de regressão entre as medidas de flúor presente no solo/sedimentos (FS e FT) e a profundidade.

5. RESULTADOS

5.1 Identificação das Condições do Campo

Em nenhum dos poços amostrados havia uma saída de água adequada para a coleta (torneira ou válvula de escoamento controlado). Fez-se necessária a presença de um mecânico do SAAE para a abertura das tubulações de recalque (Figura 10). De 28 poços visitados, seis não permitiam coleta de água, seja pelo comprometimento da estrutura, seja por estarem desativados (Quadro 2).

Figura 10 – Reconhecimento das condições de coleta no campo.



Fonte: O autor (2022).

Quadro 2 – Poços em que não foi possível realizar coleta de amostra de água.

Poços	Profundidade (m)	Tipo de Reservatório	Vazão do Poço (m ³ /h)	Potência da Bomba (cv)	Motivo da não-coleta
Policarpo	110 m	Metálico	20 m ³ /h (méd)	5 cv	Estrutura comprometida
Rua 14	110 m	Direto na Rede	20 m ³ /h (méd)	7 cv	Poço Inativo
Beatriz Bezerra	100 m	Metálico	20 m ³ /h (méd)	5 cv	Poço Inativo
Major	100 m	Direto na Rede	20 m ³ /h (méd)	7,5 cv	Estrutura comprometida
Lago Azul I	110 m	Concreto	20 m ³ /h (méd)	10 cv	Poço Inativo
Palhinha II	110 m	Direto na Rede	20 m ³ /h (méd)	15 cv	Poço Inativo

5.2 Parâmetros Físico-Químicos da Água

As seguintes condições físico-químicas da água subterrânea foram medidas *in situ*: a temperatura máxima foi de 31,7 °C e a mínima foi 27,5 °C (com média de 29,8 °C) e a maioria das águas mostraram um predomínio de condições oxidantes, com valor máximo de potencial de oxidação/redução (Eh) de 298,1 mV e mínimo de -41,9 mV (média de 97,2 mV). A média para poços com 220 m ou mais foi de 34,7 mV (máx: 64,6 mV, mín: -41,9 mV), e de 166,0 mV nos poços abaixo de 150 m (máx: 298,1 mV, mín: 27,9 mV) (Tabela 1).

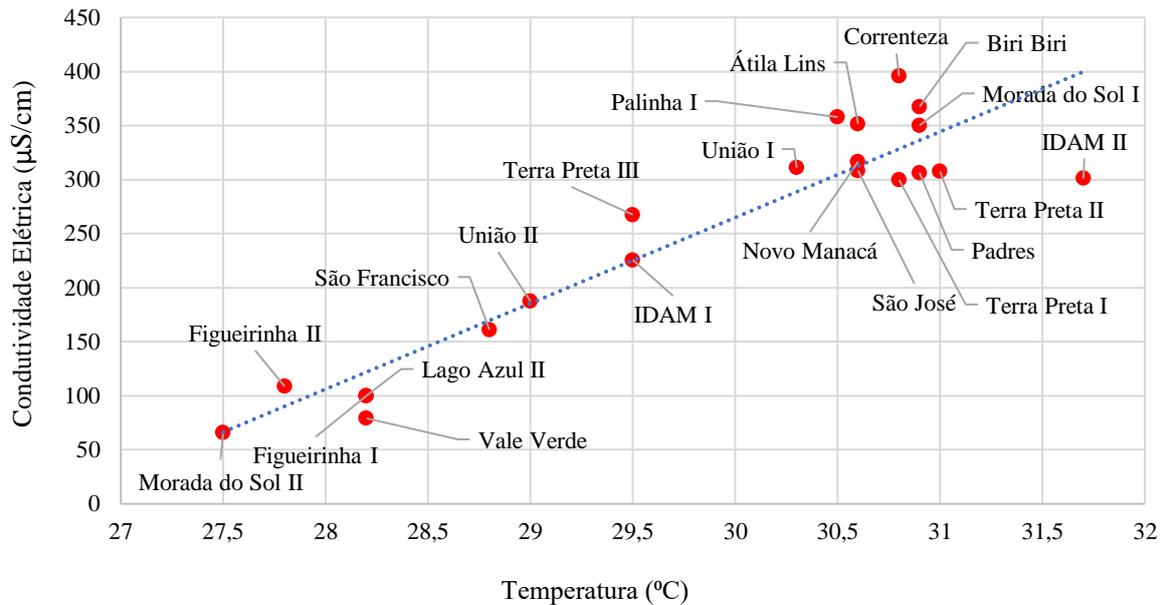
Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos da água dos poços coletados.

Poços	Profundidade (m)	pH	Temperatura (°C)	Condutividade Elétrica (µS/cm)	Oxigênio Dissolvido (mg/L)	Potencial de Oxidação/Redução (mV)
Correnteza	220 m	6,7	30,8	395,6	1,0	64,6
Padres	220 m	6,5	30,9	306,4	0,6	21,7
Terra Preta I	220 m	6,5	30,8	299,9	0,07	33,8
Terra Preta II	120 m	6,5	31,0	307,5	3,46	27,9
Morada do Sol I	224 m	6,6	30,9	350,2	2,17	59,2
Biri Biri	226 m	6,6	30,9	367,5	1,2	-41,9
IDAM II	220 m	6,5	31,7	301,1	0,13	53,8
Átila Lins	220 m	6,4	30,6	351,5	0,93	31,9
São José	220 m	6,5	30,6	308,2	0,01	19,7
Novo Manacá	232 m	6,5	30,6	316,7	0,08	40,7
Palinha I	220 m	6,5	30,5	357,8	0,3	48,1
União I	220 m	6,3	30,3	311,0	1,89	50,6
São Francisco	120 m	6,1	28,8	160,9	1,36	105,3
Lago Azul II	150 m	5,8	28,2	100,1	3,79	168,5
Terra Preta III	108 m	5,8	29,5	267,5	2,1	124,7
Figueirinha I	110 m	5,7	28,2	100,1	4,54	167,0
Figueirinha II	110 m	5,6	27,8	108,7	2,76	125,4
Morada do Sol II	104 m	5,3	27,5	66,1	4,25	148,2
IDAM I	100 m	5,7	29,5	225,6	6,14	298,1
União II	120 m	4,6	29,0	187,4	0,02	207,3
Vale Verde	60 m	4,2	28,2	79,1	4,06	287,2

Considerando os valores de pH determinados pela portaria 888/2021 do Ministério da Saúde (Valor Máximo Permitido: de 6 a 9,0), constatou-se que os poços Lago Azul II (profundidade de 150 m), Terra Preta III (108 m), Figueirinha I (110 m) e II (110 m), Morada do Sol II (104m), IDAM I (100 m), União II (120 m) e Vale Verde (60 m) apresentaram resultados abaixo do intervalo exigido. Os dois últimos indicaram uma acidez mais acentuada, respectivamente de 4,6 e 4,2. Os valores obtidos de Oxigênio Dissolvido (OD) tiveram o máximo de 6,14 mg/L e o mínimo de 0,01 mg/L (média de 1,95 mg/L), indicando que dos 22 poços analisados, o poço IDAM I (6,14 mg/L) apresentou resultados um pouco acima do intervalo mais comum presente em águas subterrâneas (que varia de 0 a 5 mg/L) (FEITOSA & MANOEL FILHO, 1997).

A Condutividade Elétrica (CE) nas amostras, cujo resultado indica relação com a concentração de sais dissolvidos na forma de íons, teve um valor máximo de 395,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e o mínimo de 66,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (média de 250,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$), sendo notável a diferença entre os poços com profundidades próximas de 220 m (média: 313,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e os poços ≤ 110 m (média: 149,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$). De modo geral, os resultados indicaram águas com grande potencial de concentrações de sais, cuja variação da condutividade e da temperatura apresentaram correlação positiva (Gráfico 1). Pita et al. (2018) observaram o mesmo fenômeno em Manacapuru. Água oriunda de camadas mais profundas costuma apresentar maior mineralização por conta do maior tempo de contato com o meio geológico, e por causa da maior probabilidade de entrar em contato minerais solúveis. Campos (2003) identificou que alguns estados da região amazônica (Roraima e Rondônia) indicaram padrões de CE onde maiores concentrações foram encontradas em localidades com maior densidade populacional – tal achado atribuído à interferentes antropogênicos.

Gráfico 1 – Relação entre os parâmetros de condutividade elétrica (CE) e temperatura (°C) da água dos poços analisados.



5.3 Análise de Fluoreto na Água Através de Leitura com Eletrodo Íon-Específico de Flúor (EIE-F)

As amostras de água foram analisadas no laboratório de Bioquímica Oral da Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Unicamp (FOP-Unicamp/Piracicaba-SP). Considerando que esta pesquisa tem por objetivo investigar a correlação de fluoreto presente na água e no solo do município estimando parâmetros para a formulação de políticas públicas centradas no benefício e no risco desta fluoretação à população, considerou-se como referência para os resultados o consenso técnico do Cecol/Universidade de Saude Paulo (USP) que determinou a faixa de 0,45 a 0,74 µg/mL (ppm) de flúor como sendo o intervalo de melhor combinação benefício-risco para localidades com temperaturas acima de 32,5 °C (CECOL/USP, 2011).

A concentração de flúor nas amostras variou entre 0,69 e 0,02 µg/mL. O poço Correnteza (0,69 µg/mL) apresentou a maior concentração entre os poços analisados e os poços Praça de Alimentação, União II e Vale Verde apresentaram concentração $\leq 0,06$ µg/mL, estando estes dois últimos com resultados abaixo do limite de sensibilidade do eletrodo ($<0,05$). Apurou-se que nenhum poço apresentou concentração de flúor acima de 0,8 ppm, estando todos abaixo do Valor Máximo Permissível (VMP) de 1,5 ppm determinado pelas portarias N° 635/1975, N° 2.914/2011 e N° 888/2021 (BRASIL, 1975; BRASIL, 2011; BRASIL 2021).

Constatou-se que das 22 amostras de água analisadas, 12 possuem concentração de flúor dentro do limite considerado apropriado para a prevenção da cárie dentária (entre 0,45 a 0,74 ppm), sendo tais amostras correspondes à água dos poços Correnteza, Padres, Terra Preta I e II, Morada do Sol I, Biri Biri, IDAM II, Átila Lins, São José, Novo Manacá, Palinha I e União I (Tabela 2).

Tabela 2 – Concentração de fluoreto na água de poços de Manacapuru-AM.

Poços (n=22)	Profundidade (m)	Concentração
		µg/mL de F ⁻
Correnteza	220 m	0,69
Padres	220 m	0,68
Terra Preta I	220 m	0,64
Terra Preta II	120 m	0,65
Morada do Sol I	224 m	0,60
Biri Biri	226 m	0,65
IDAM II	220 m	0,64
Átila Lins	220 m	0,62
São José	220 m	0,60
Novo Manacá	232 m	0,59
Palinha I	220 m	0,51
União I	220 m	0,53
São Francisco	120 m	0,40
Lago Azul II	150 m	0,28
Terra Preta III	108 m	0,24
Figueirinha I	110 m	0,20
Figueirinha II	110 m	0,14
Morada do Sol II	104 m	0,14
IDAM I	100 m	0,15
Praça de Alimentação	80 m	0,06
União II	120 m	0,04
Vale Verde	60 m	0,02

Os resultados da análise de água indicaram que 12 poços possuem concentração de flúor com máximo benefício e baixo risco (entre 0,45 e 0,74 ppm), são estes: Correnteza (0,69 ppm), Padres (0,68 ppm), Terra Preta I (0,64 ppm) e II (0,65 ppm), Morada do Sol I (0,60 ppm), Biri Biri (0,65 ppm), IDAM II (0,64 ppm), Átila Lins (0,62 ppm), São José (0,60 ppm), Novo Manacá (0,59 ppm), Palinha I (0,51 ppm), União I (0,53 ppm). O poço São Francisco esteve na classificação de benefício mínimo e baixo risco (entre 0,35 e 0,44 ppm), apresentando 0,40

ppm. Nove poços estiveram dentro de parâmetros insignificantes de risco/benefício (entre 0,00 e 0,34 ppm): Lago Azul II (0,28 ppm), Terra Preta III (0,24 ppm), Figueirinha I (0,20 ppm) e II (0,14 ppm), IDAM I (0,15 ppm), Morada do Sol II (0,14 ppm), Praça de Alimentação (0,06 ppm), União II (0,04 ppm) e Vale Verde (0,02 ppm) (Gráfico 2) (Figura 11).

Gráfico 2 – Risco/Benefício da concentração de fluoretos na água de poços de Manacapuru-AM, 2022.

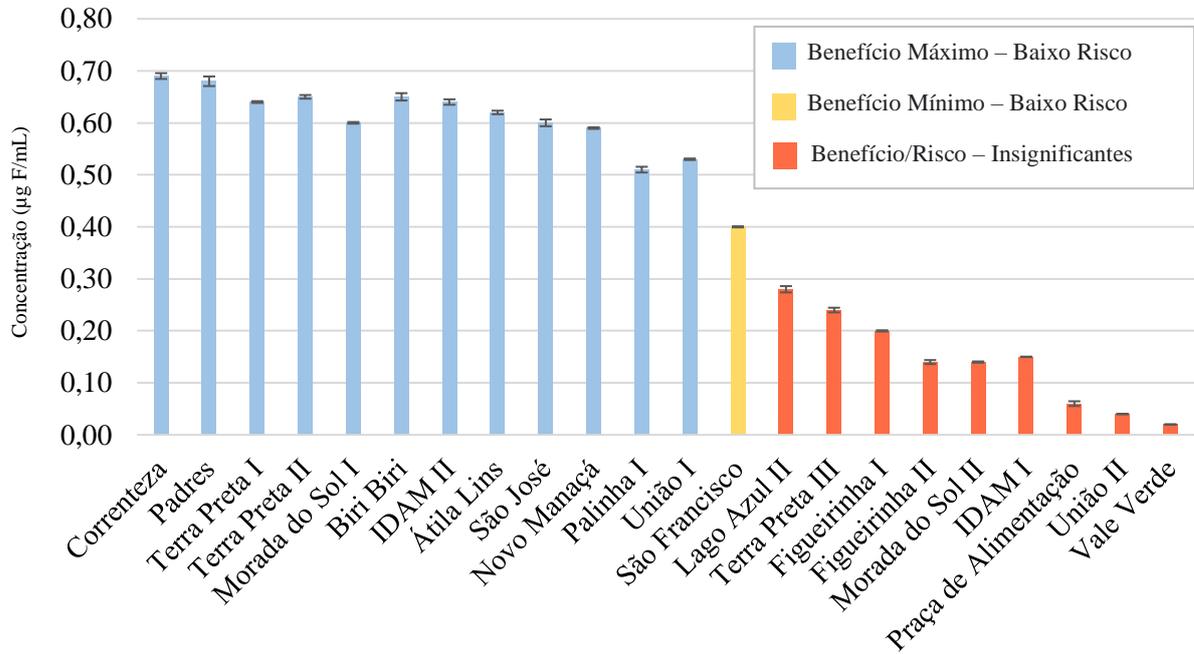
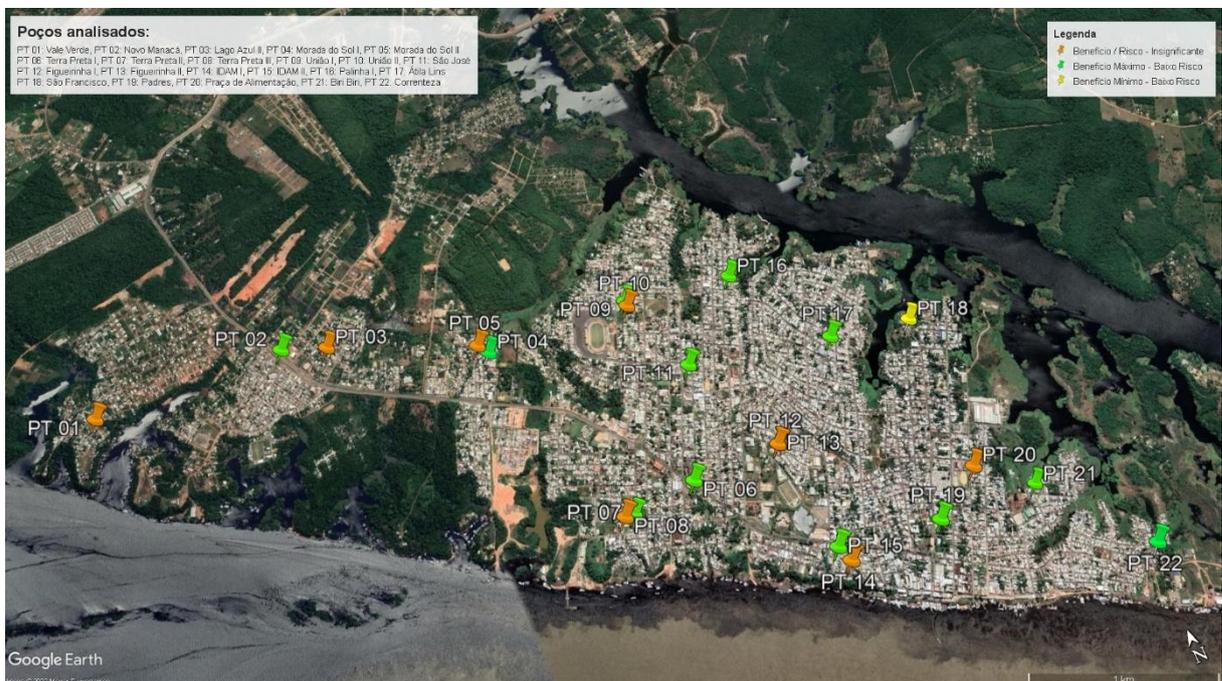


Figura 11 – Distribuição territorial dos poços analisados: Relação Risco/Benefício da concentração de F⁻ em poços da área urbana de Manacapuru, AM.



Fonte: O autor (2022).

5.4 Processamento do Solo e Sedimentos

5.4.1 Amostras de solo coletadas com trado manual (≤ 5 m)

Em virtude de alguns poços estarem localizados em um mesmo terreno, a coleta de solo nestes pontos foi unificada, em vista da possibilidade de caracterização litológica destes terrenos não apresentarem mudanças significativas capazes de justificar análises distintas. As unidades com coleta única de solo foram correspondentes aos poços: IDAM (I e II), União (I e II) e Terra Preta (I, II e III). O total de sedimentos obtidos com profundidade ≤ 5 m, totalizaram 104 amostras coletadas (Quadro 03).

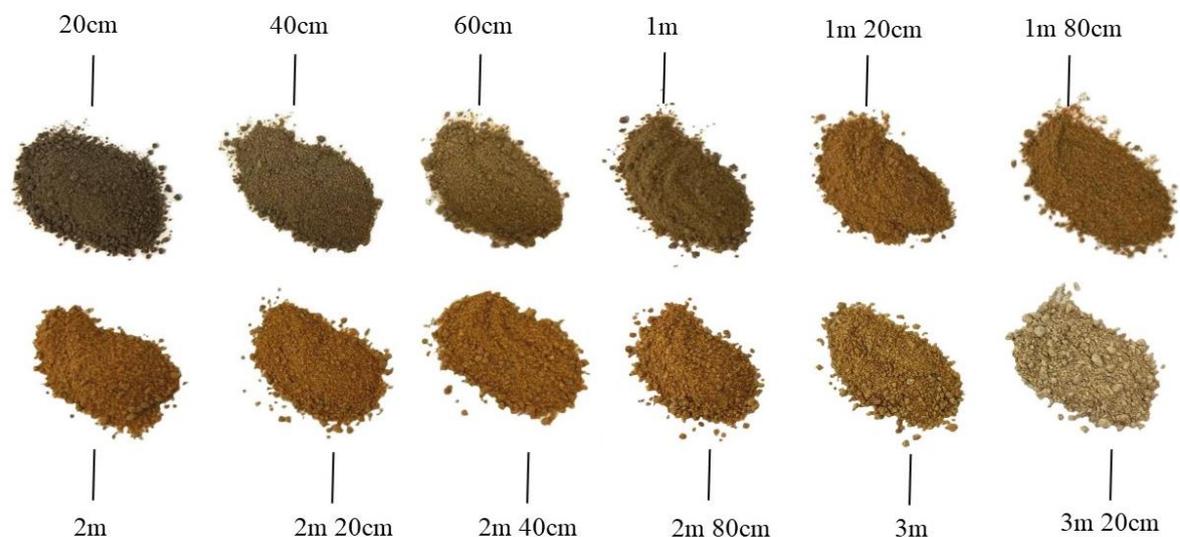
Quadro 3 – Amostras de solo (≤ 5 m) coletadas com trado manual nas unidades geológicas adjacentes aos poços de Manacapuru-AM, 2021.

Poço	Coordenadas do ponto (Lat. e Long.)	Profundidade das amostras coletadas				
		≤ 1 m	> 1 m ≤ 2 m	> 2 m ≤ 3 m	> 3 m ≤ 4 m	> 4 m ≤ 5 m
Correnteza	3°18'18.2"S 60°36'41.5"W	0-0,2 m; 0,2-0,4 m; 0,4-0,6 m; 0,8-1 m	1,01-1,2 m; 1,6-1,8 m; 1,8-2 m	2,01-2,2 m; 2,4-2,6 m	3,01-3,2 m; 3,8-4 m	4,01-4,2 m; 4,8-5 m
Padres	3°17'59.6"S 60°37'14.9"W	0-0,2 m; 0,8 m-1 m	1,01-1,2 m; 1,6-1,8 m	2,6-2,8 m; 2,8-3 m	3,8-4 m	-
Terra Preta I, II e III	3°17'36.3"S 60°38'03.0"W	0-0,2 m; 0,4-0,6 m; 0,8 m-1 m	1,01-1,2 m; 1,8-2 m	-	-	-
Morada do Sol I e II	3°16'57.2"S 60°38'15.6"W	0-0,2 m	1,01-1,2 m	2,01-2,2 m; 2,4-2,6 m; 2,8-3 m	-	-
Biri Biri	3°18'00.7"S 60°36'56.2"W	0-0,2 m; 0,4-0,6 m; 0,8 m-1 m	1,4-1,6 m	2,4-2,6 m; 2,8-3 m	3,8-4 m	-
IDAM I e II	3°17'56.7"S 60°37'33.4"W	0-0,2 m; 0,2-0,4 m	1,01-1,2 m; 1,8-2 m	2,8-3 m	3,8-4 m	-
Átila Lins	3°17'20.2"S 60°37'15.4"W	0-0,2 m; 0,2-0,4 m; 0,6-0,8 m	1,01-1,2 m; 1,4-1,6 m	2,01-2,2 m	3,8-4 m	-
São José	3°17'14.6"S 60°37'42.4"W	0-0,2 m; 0,2-0,4 m; 0,8 m-1 m	1,01-1,2 m	2,8-3 m	-	-
Novo Manacá	3°16'41.3"S 60°38'50.5"W	0-0,2 m; 0,4-0,6 m	1,01-1,2 m	2,8-3 m	3,01-3,2 m	-

Palinha I	3°17'01.1"S 60°37'27.4"W	0-0,2 m; 0,4-0,6 m	1,01-1,2 m; 1,4-1,6 m	2,01-2,2 m; 2,4-2,6 m	3,8-4 m	-
União I e II	3°16'57.8"S 60°37'49.2"W	0-0,2 m; 0,2-0,4 m; 0,4-0,6 m; 0,8 m-1 m	1,8-2 m	-	-	-
São Francisco	3°17'23.6"S 60°37'00.5"W	0-0,2 m; 0,2-0,4 m; 0,8 m-1 m	1,01-1,2 m	2,01-2,2 m; 2,4-2,6 m	3,01-3,2 m; 3,2-3,4 m	-
Lago Azul I e II	3°16'44.4"S 60°38'42.3"W	0-0,2 m; 0,6 m-0,8 m	1,4-1,6 m	2,2-2,4 m; 2,6-2,8 m	3,01-3,2 m; 3,6-3,8 m	-
Figueirinha I e II	3°17'35.0"S 60°37'34.1"W	0-0,2 m; 0,2-0,4 m; 0,8 m-1 m	1,01-1,2 m; 1,4-1,6 m; 1,6-1,8 m; 1,8-2 m	2,01-2,2 m; 2,2-2,4 m; 2,6-2,8 m; 2,8-3 m	3,01-3,2 m	-
Vale Verde	3°16'40.3"S 60°39'26.2"W	0-0,2 m; 0,8 m-1 m	1,2-1,4 m	2,2-2,4 m; 2,8-3 m	-	-

Visando coletar amostras representativas de estratos distintos, optou-se pela seleção de amostras que, visualmente, indicassem mudanças significativas na coloração e/ou granulometria. Sempre foram coletadas a camada mais superficial (0,2 m), com coloração escura por possuir maior conteúdo de matéria orgânica, e a mais profunda da sondagem (Figura 12).

Figura 12 – Alteração de cor nas amostras de solo correspondentes à unidade geológica adjacente ao poço Correnteza, Manacapuru-AM.



Fonte: O autor (2022)

5.4.2 Amostras de sedimentos coletados durante a perfuração de um poço (≥ 58 m \leq 174 m)

Durante a perfuração do poço tubular profundo foram coletadas 25 amostras de sedimentos, no intervalo de profundidades de 58 a 174 metros (Quadro 4). Os sedimentos coletados nesta etapa possuíam grande quantidade de água e lama de perfuração misturados. Assim como as amostras superficiais, os sedimentos coletados da perfuração do poço foram processados em uma etapa preliminar à análise, envolvendo a secagem, destorroamento e peneiramento.

Quadro 4 – Amostras profundas de solo (entre 58 m e 174 m) coletadas na perfuração de um poço ocorrido no bairro União, Manacapuru-AM

Território da Perfuração	Coordenada do Ponto	Amostras de Sedimentos (n=25)						
		58 m	62 m	67 m	72,14 m	78 m	83 m	88 m
Terreno Corresponde aos Poços União I e II	3°16'57.8"S 60°37'49.2"W	93 m	98 m	101 m	106 m	110 m	116 m	120 m
		126 m	130 m	135 m	140 m	145 m	149 m	154 m
		160 m	164 m	170 m	174 m			

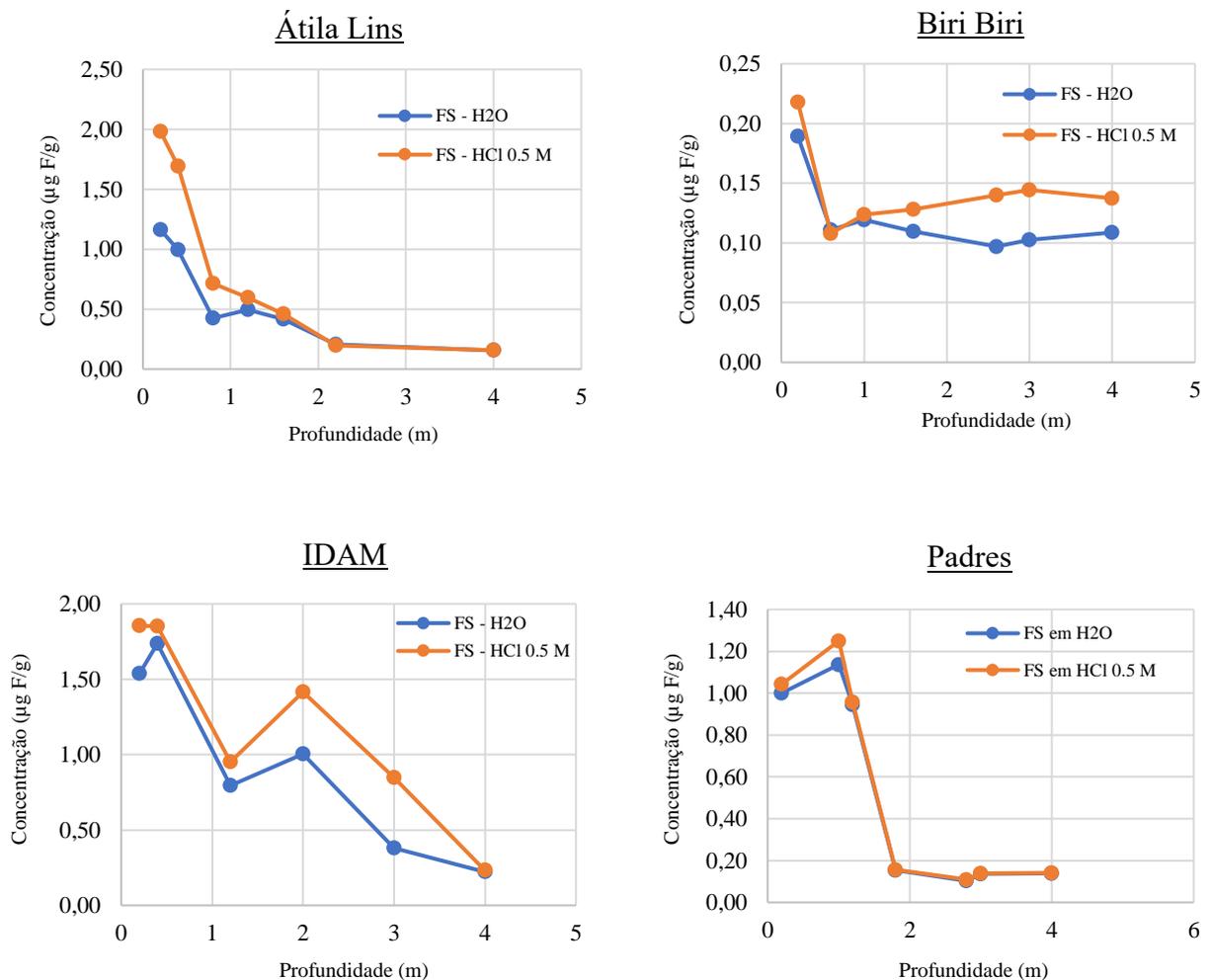
5.5 Análise de Flúor Solúvel (FS – H₂O e HCl 0,5 M) nas Amostras de Solo das Unidades Geológicas com Profundidades ≤ 5 m

A análise das amostras de solo de 0,2 m a 5 m de profundidade indicou que a presença de flúor solúvel em H₂O em todas as amostras superficiais, com média de 0,25 $\mu\text{g/g}$ de (máx: 1,74 $\mu\text{g/g}$; mín: 0,06 $\mu\text{g/g}$). Individualmente, as amostras que apresentaram maiores concentrações médias foram aquelas coletadas ao lado dos poços IDAM I e II (0,95 $\mu\text{g F/g}$) seguido de Átila Lins (0,55 $\mu\text{g F/g}$), Padres (0,52 $\mu\text{g F/g}$) e Terra Preta I, II e III (0,44 $\mu\text{g F/g}$), respectivamente. Os solos que indicaram menores concentrações médias de fluoreto foram, respectivamente, aqueles coletados ao lado dos poços Palinha (0,25 $\mu\text{g F/g}$), São José (0,20 $\mu\text{g F/g}$), Novo Manacá (0,19 $\mu\text{g F/g}$), Morada do Sol (0,14 $\mu\text{g F/g}$), Correnteza (0,13 $\mu\text{g F/g}$), Figueirinha (0,13 $\mu\text{g F/g}$), Lago Azul (0,13 $\mu\text{g F/g}$), União (0,13 $\mu\text{g F/g}$), São Francisco (0,13 $\mu\text{g F/g}$), Biri Biri (0,12 $\mu\text{g F/g}$) e Vale Verde (0,10 $\mu\text{g F/g}$) (Gráfico 3).

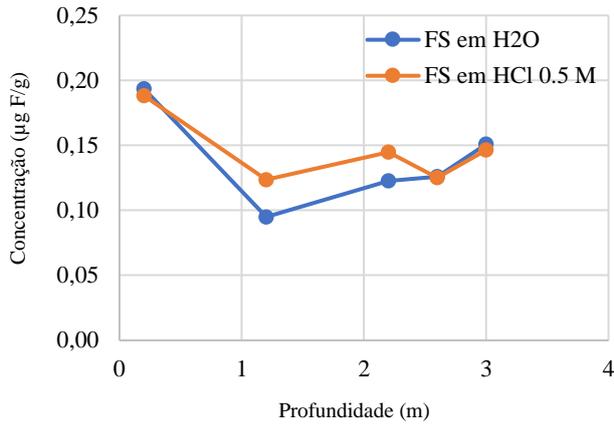
Os resultados da análise de FS em HCl 0,5 M indicaram que a presença de flúor solúvel para este ácido teve uma média total de 0,34 $\mu\text{g F/g}$ (máx: 3,30 $\mu\text{g F/g}$; mín: 0,08 $\mu\text{g F/g}$),

enquanto que os pontos com maiores médias foram IDAM I e II (1,19 $\mu\text{g F/g}$), Átila Lins (0,83 $\mu\text{g F/g}$), Terra Preta I, II e III (0,78 $\mu\text{g F/g}$) e Padres (0,54 $\mu\text{g F/g}$). Menores concentrações médias foram identificadas nas amostras de sedimentos coletados ao lado dos poços Palinha (0,31 $\mu\text{g F/g}$), São Jose (0,27 $\mu\text{g F/g}$), Novo Manacá (0,21 $\mu\text{g F/g}$), Correnteza (0,20 $\mu\text{g F/g}$), União (0,19 $\mu\text{g F/g}$), Lago Azul (0,16 $\mu\text{g F/g}$), Morada do Sol (0,15 $\mu\text{g F/g}$), Biri Biri (0,14 $\mu\text{g F/g}$), Figueirinha (0,14 $\mu\text{g F/g}$), São Francisco (0,13 $\mu\text{g F/g}$) e Vale Verde (0,13 $\mu\text{g F/g}$) (Gráfico 3).

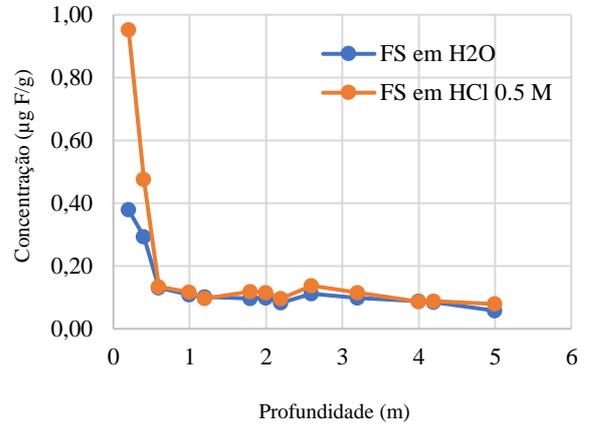
Gráfico 3 – Concentrações de fluoreto ($\mu\text{g F/g}$) obtidas através da análise de Fluoreto Solúvel (FS – H_2O ; FS – HCl 0,5 M) em amostras de solo com profundidades entre 0,2 m e 5 m nas unidades geológicas adjacentes aos poços de Manacapuru-AM, 2022.



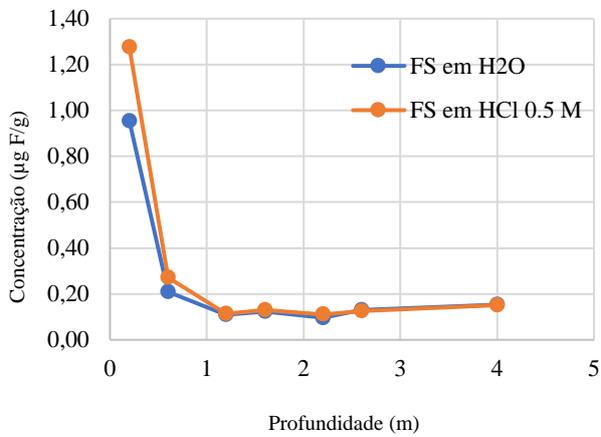
Morada do Sol



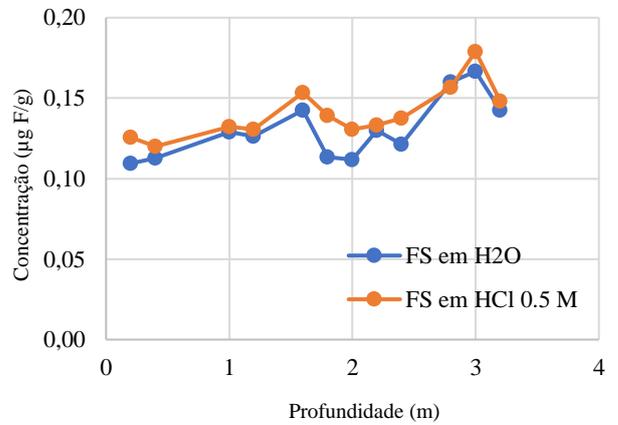
Correnteza



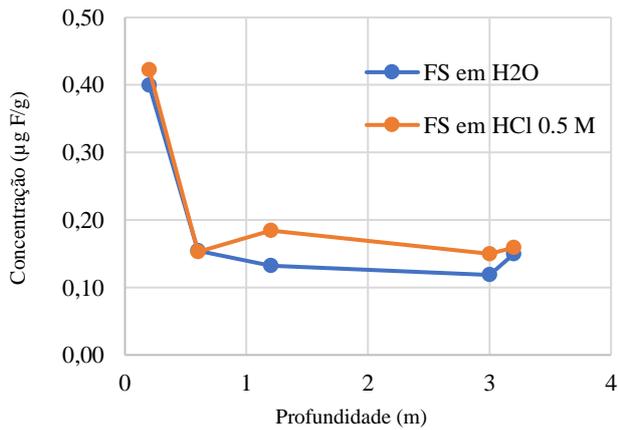
Palinha



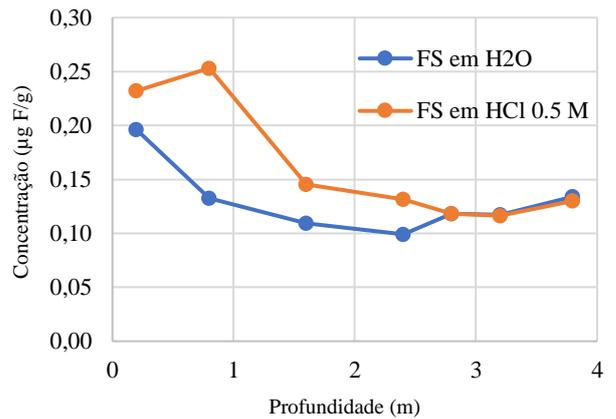
Figueirinha



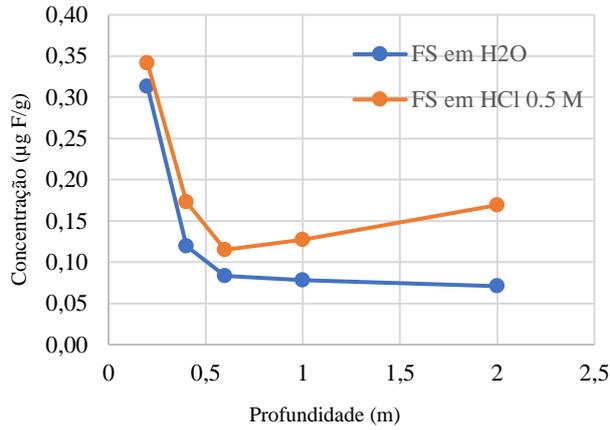
Novo Manacá



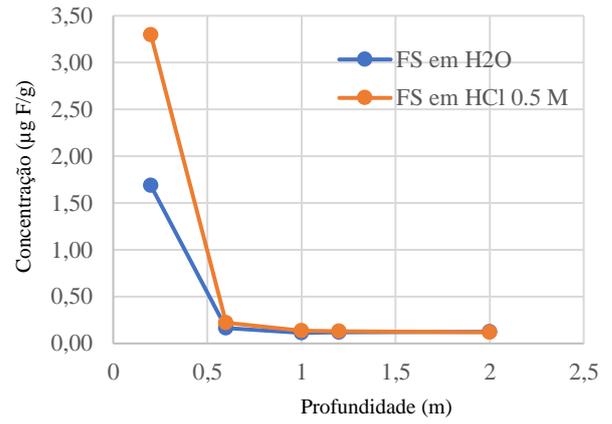
Lago Azul



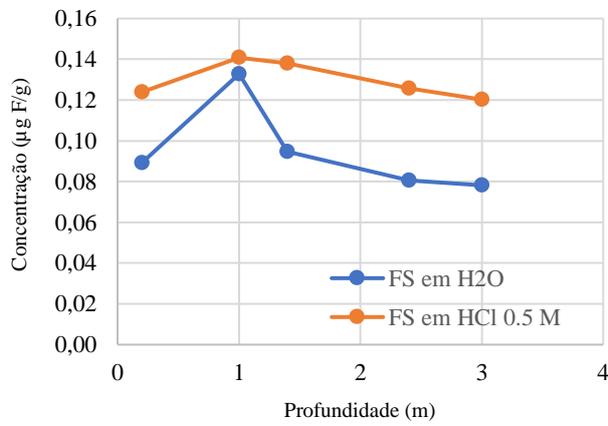
União



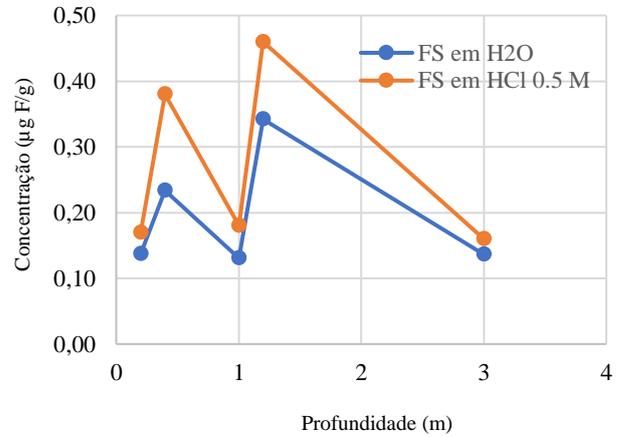
Terra Preta



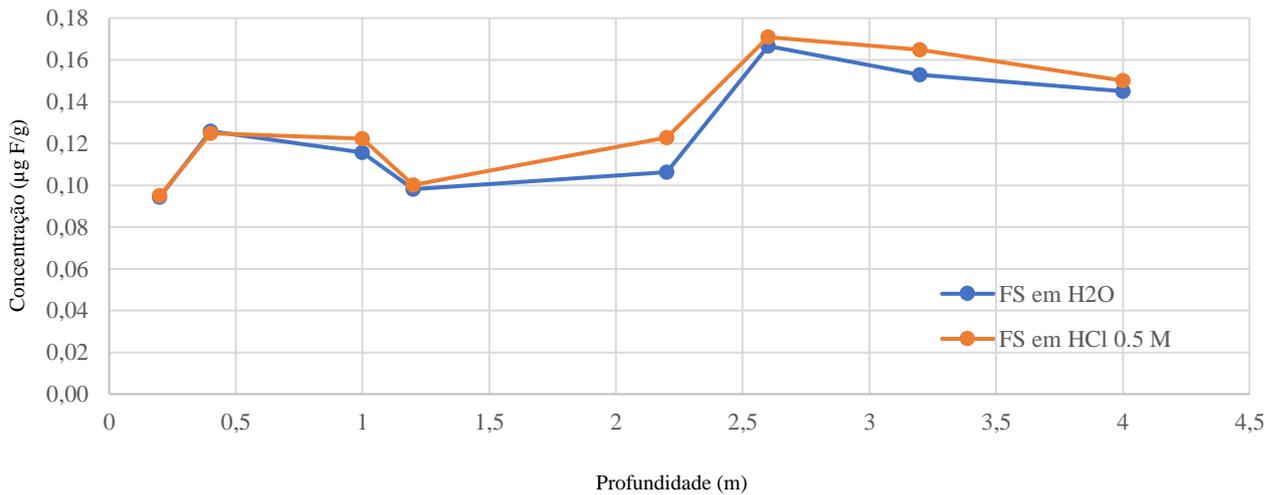
Vale Verde



São José



São Francisco



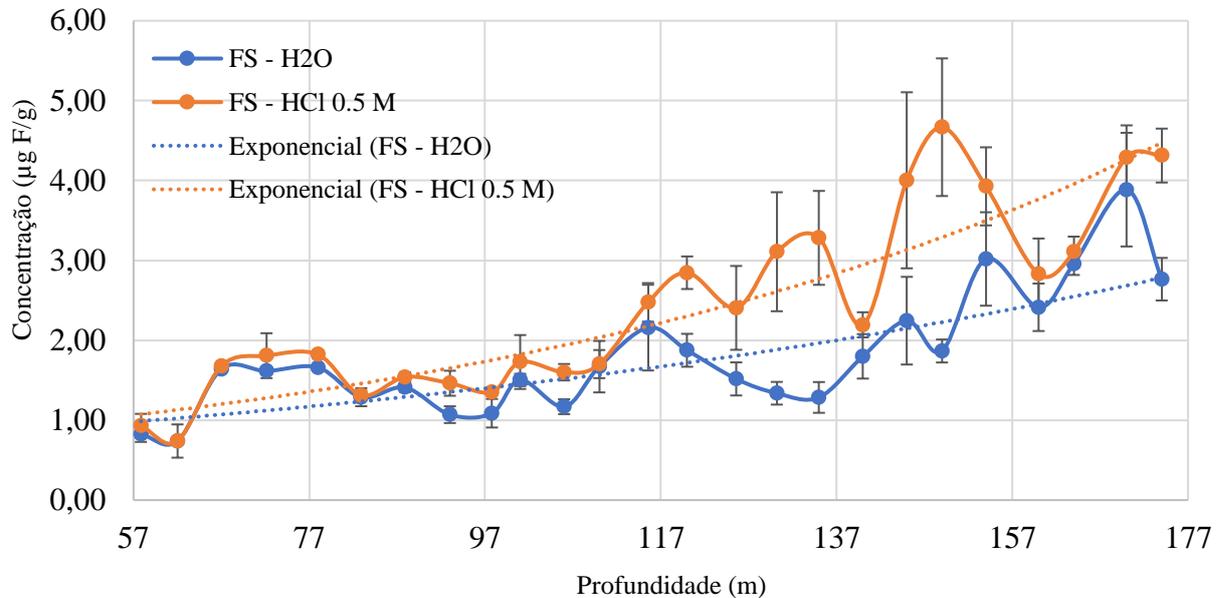
Observou-se que há a presença de fluoretos que não foram completamente solubilizados em água, uma vez que os resultados do FS em HCl 0,5 M apresentou resultados superiores aos encontrados no FS em H₂O. Apesar desta diferença, foi constatado que os resultados das concentrações foram correspondentes entre si, uma vez que os solos que apresentaram maiores concentrações foram os mesmos – com igual semelhança observada entre os solos com menores concentrações. Salienta-se, ainda, que os maiores quantitativos de F foram identificadas em estratos mais superficiais do solo (0,2 a 0,4 m), tendo, na maioria dos casos, sua ocorrência diminuída conforme o avanço da profundidade.

5.6 Análise de Flúor Solúvel (FS – H₂O e HCl 0,5 M) nas Amostras de Sedimentos nas Unidades Geológicas com Profundidades entre 58 e 174 m

Os resultados de extratos mais profundos indicaram que a concentração média do flúor solúvel em H₂O foi de 1,79 µg F/g (máx: 3,89 µg F/g; mín: 0,74 µg F/g) – seis vezes mais do que os valores encontrados nos solos de 0,2 m a 5 m. A concentração mínima deu-se em 62 m, enquanto que a maior concentração foi identificada à 170 m (Gráfico 4). Quando comparado estes resultados ao quantitativo de F na água dos poços União I e II, observa-se uma relação de aumento do fluoreto solúvel em água em razão da profundidade de captação no aquífero, uma vez que a concentração média na água do poço União II (120 m) foi de 0,06 ppm F para uma concentração de 1,88 µg F/g no solo correspondente à amostra de 120 m, enquanto que no poço União I (220 m), a concentração de fluoreto na água foi de 0,55 ppm F para uma concentração de 2,77 µg F/g no sedimento com profundidade de 174 m.

No que se refere aos resultados do FS em HCl 0,5 M, obteve-se a concentração média de 2,45 µg F/g (máx: 4,67 µg F/g; mín: 0,74 µg F/g), com resultados semelhantes ao FS em H₂O até a profundidade de 110 m, após este ponto o fluoreto solubilizado indicou expressiva tendência de crescimento, onde o ponto máximo de concentração no ácido clorídrico (4,67 µg F/g em 149m) constatou mais do que o dobro do fluoreto solubilizado em água. Ambas análises de FS (H₂O e HCl 0,5 M) mostraram resultados oscilantes conforme a profundidade, contudo, todas tiveram uma tendência crescente ao longo da série analisada. (Gráfico 4).

Gráfico 4 – Concentração de fluoreto presente no solo ($\mu\text{g F/g}$) obtida por meio da análise de Flúor Solúvel (H_2O e HCl 0.5 M) em amostras com profundidades entre 58 e 174 m na unidade geológica do poço União, Manacapuru-AM, 2022.

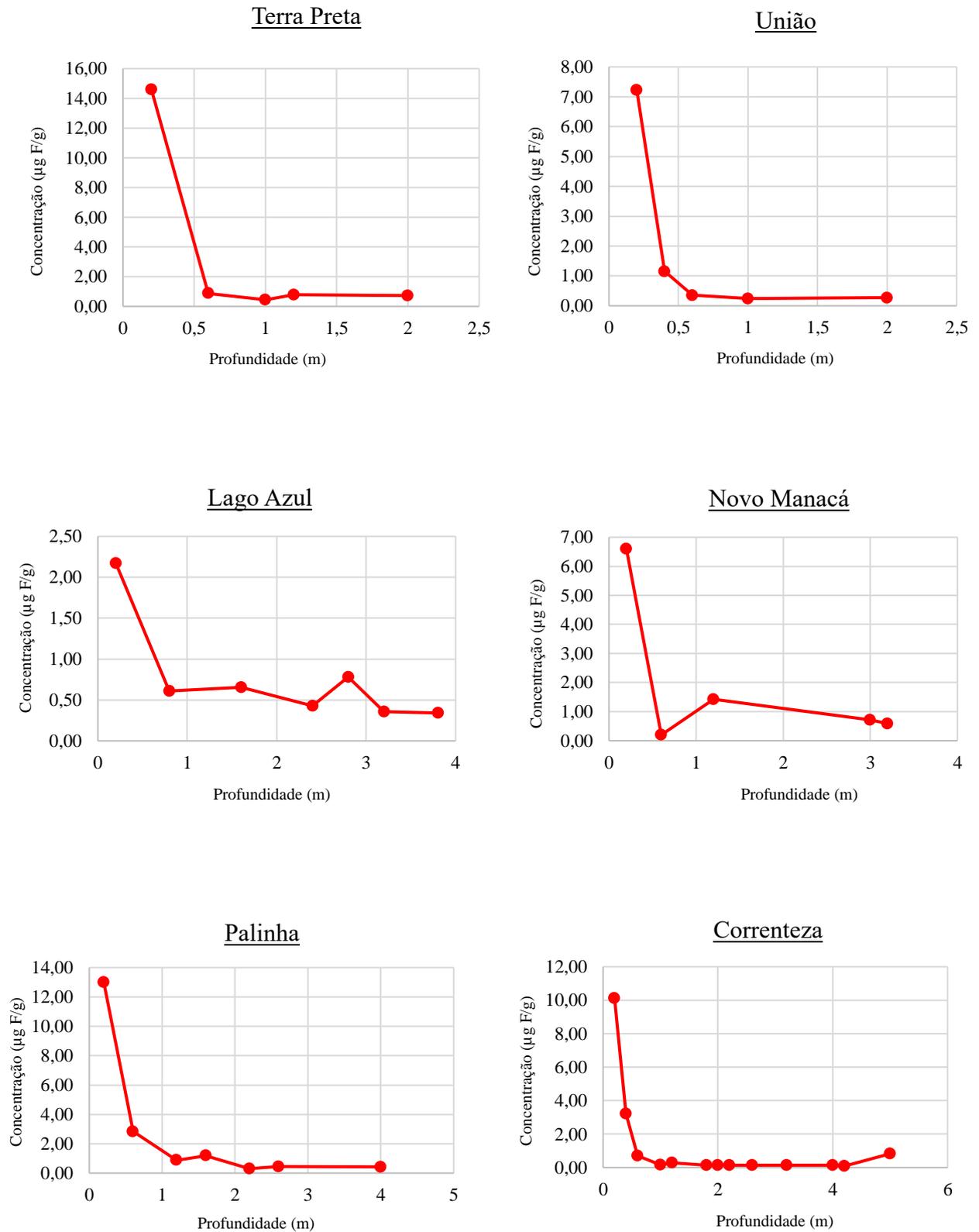


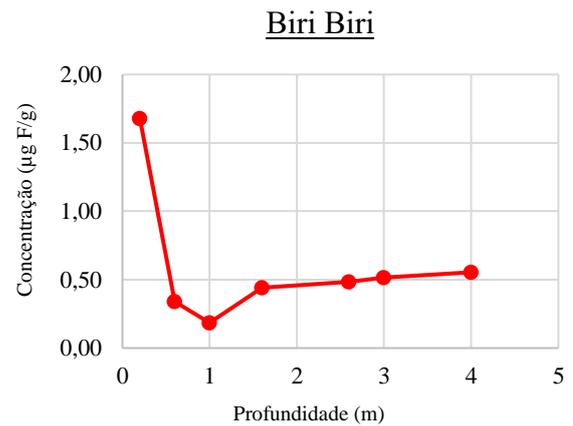
5.7 Análise de Flúor Total (FT) nas Amostras de Solo das Unidades Geológicas com Profundidades ≤ 5 metros

Nas amostras superficiais de solo (0,2 a 5 m), observou-se que a concentração total de flúor variou de 0,09 a 22,24 $\mu\text{g F/g}$, indicando grandes concentrações nos extratos iniciais, seguido por declínio de sua disponibilidade nas demais profundidades. Esta conformação também foi observada nas análises de FS que chegaram a apresentar concentrações de flúor 12 vezes maior nas porções iniciais se comparado ao resultado obtido nas amostras finais (entre 4 e 5 metros).

Os solos que indicaram concentrações decrescentes conforme o aumento da profundidade foram: Terra Preta (máx: 14,60 $\mu\text{g F/g}$ em 0,2 m; mín: 0,44 $\mu\text{g F/g}$ em 1 m), União (máx: 7,23 $\mu\text{g F/g}$ em 0,2 m; mín: 0,24 $\mu\text{g F/g}$ em 1 m), Lago Azul (máx: 2,17 $\mu\text{g F/g}$ em 0,2 m; mín: 0,34 $\mu\text{g F/g}$ em 3,8 m), Novo Manacá (máx: 6,60 $\mu\text{g F/g}$ em 0,2 m; mín: 0,20 $\mu\text{g F/g}$ em 0,6 m), Palinha (máx: 13,0 $\mu\text{g F/g}$ em 0,2 m; mín: 0,31 $\mu\text{g F/g}$ em 2,2 m), Correnteza (máx: 10,11 $\mu\text{g F/g}$ em 0,2 m; mín: 0,09 $\mu\text{g F/g}$ em 4,2 m), Morada do Sol (máx: 2,60 $\mu\text{g F/g}$ em 0,2 m; mín: 0,3 $\mu\text{g F/g}$ em 3 m), Biri-Biri (máx: 1,68 $\mu\text{g F/g}$ em 0,2 m; mín: 0,18 $\mu\text{g F/g}$ em 1 m) (Gráfico 5).

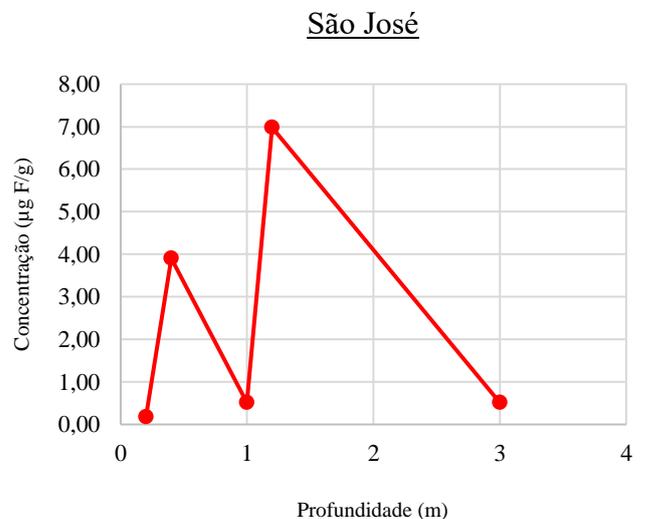
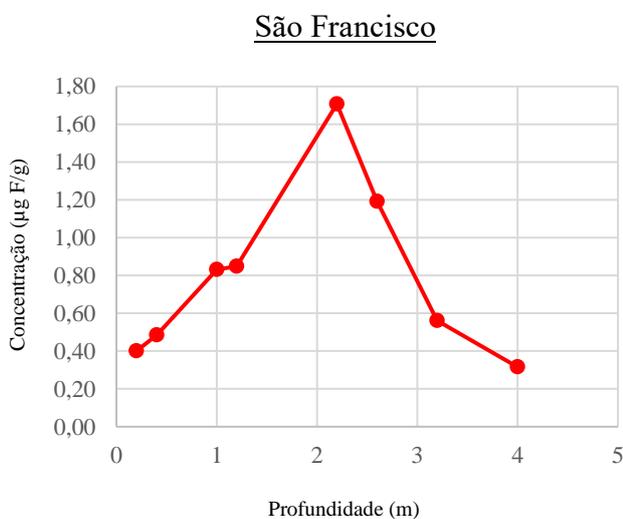
Gráfico 5 – Distribuição decrescente da concentração de flúor total ($\mu\text{g F/g}$) nas amostras de solo com profundidades entre 0,2 m e 5 m nas unidades geológicas adjacentes aos poços de Manacapuru-AM, 2022.

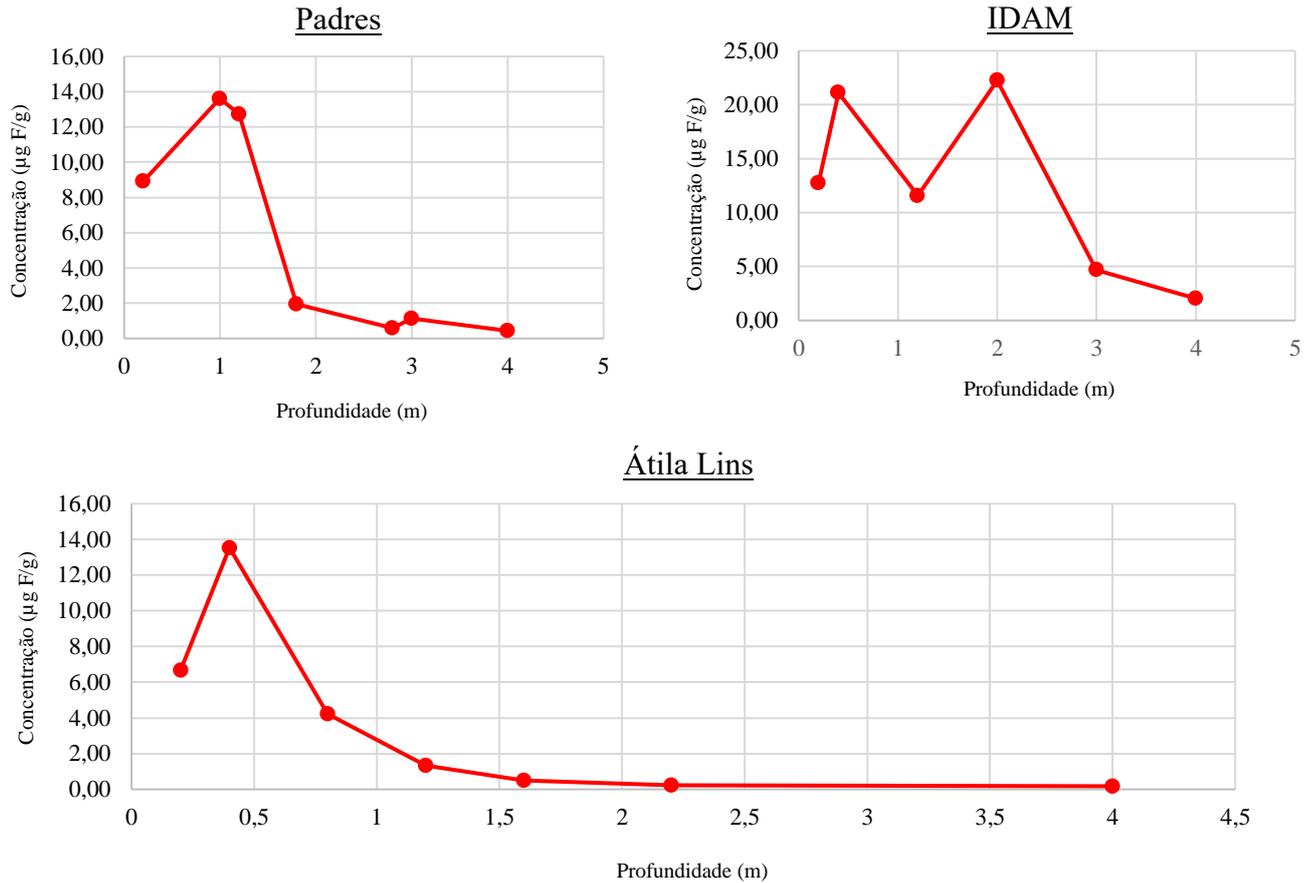




Os solos indicados nos seguintes furos de sondagem atingiram picos de F^- entre 0,4 m e 2,2 m, tendo as amostras de 0,2 m com baixa concentração, seguida de aumento até o seu pico máximo e uma subsequente diminuição até a última profundidade de coleta: São Francisco (máx: 1,71 µg F/g em 2,2 m; mín: 0,32 µg F/g em 4,0 m), São José (máx: 6,98 µg F/g em 1,2 m; mín: 0,18 µg F/g em 0,2 m), Padres (máx: 13,62 µg F/g em 01 m; mín: 0,43 µg F/g em 4,0 m) IDAM (máx: 22,24 µg F/g em 0,2 m; mín: 2,03 µg F/g em 4,0 m), Átila Lins (máx: 13,54 µg F/g em 0,4 m; mín: 0,18 µg F/g em 4,0 m) (Gráfico 6).

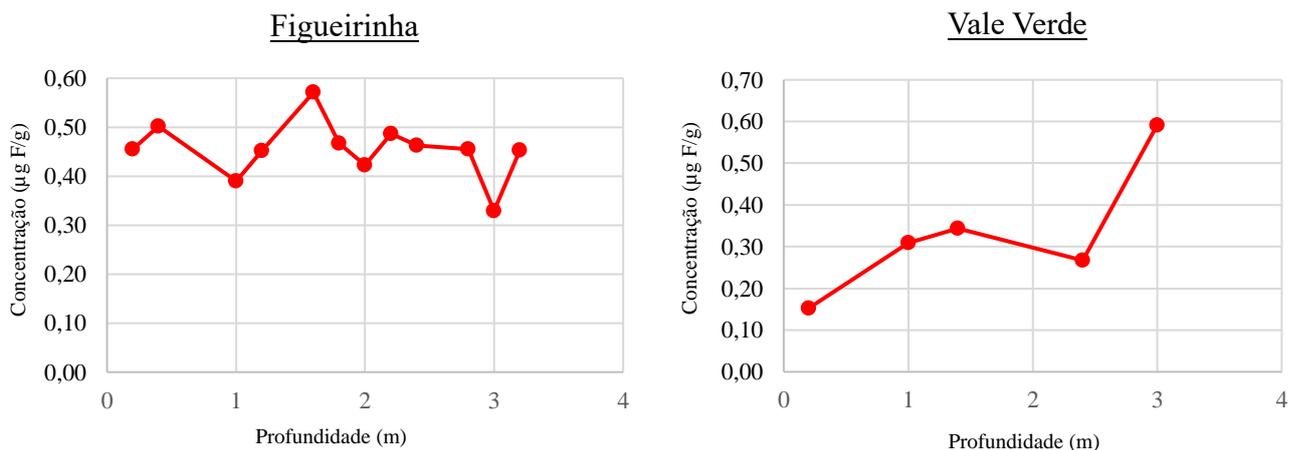
Gráfico 6 – Oscilação da concentração de flúor total (µg F/g) nas amostras de solo com profundidades entre 0,2 m e 5 m nas unidades geológicas adjacentes aos poços de Manacapuru-AM, 2022.





As amostras coletadas ao lado do poço Figueirinha, por sua vez, apresentaram uma distribuição mais uniforme de concentração, com pequena variação em função de profundidade. As concentrações variaram entre 0,33 µg F/g (em 3,0 m) a 0,57 µg F/g (em 1,6 m). As amostras de solo que apresentaram tendência crescente de concentração foram provenientes da sondagem feita ao lado do poço Vale Verde (máx: 0,59 µg F/g em 3 m; mín: 0,15 µg F/g em 0,2 m) (Gráfico 7).

Gráfico 7 – Concentração de flúor total (µg F/g) nas amostras de solo com profundidades entre 0,2 m e 5 m nas unidades geológicas adjacentes aos poços Figueirinha e Vale Verde, Manacapuru-AM, 2022.

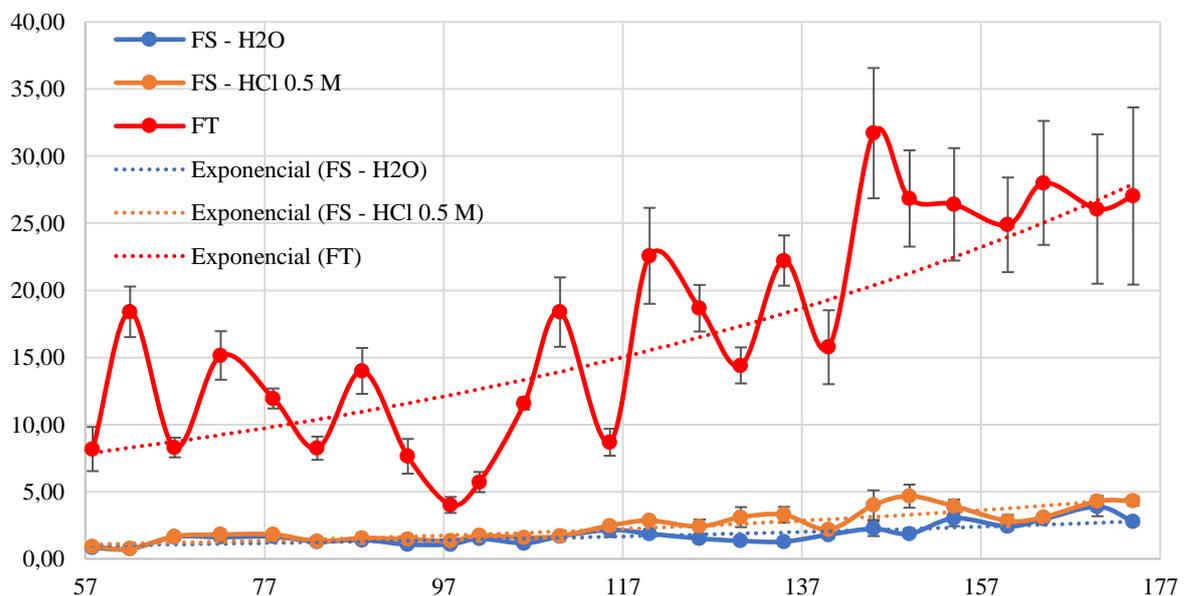


5.8 Análise de Flúor Total (FT) nas Amostras de Sedimentos com Profundidades entre 58 e 174 metros

Foram identificadas concentrações variáveis, com tendência geral clara de aumento em função de profundidade. A média foi de 16,99 $\mu\text{g F/g}$, sendo que o ponto com menor concentração apresentou 4,02 $\mu\text{g F/g}$ (98 m) e o de maior 31,71 $\mu\text{g F/g}$ (145 m). A série de amostras analisadas teve início em 57 m (8,18 $\mu\text{g F/g}$) que seguiu padrões de aumento e diminuição até 88 m (14,00 $\mu\text{g F/g}$) onde indicou declínio do FT até 98 m (4,02 $\mu\text{g F/g}$) e que foi sucedido por um crescimento substancial até 110 m (18,38 $\mu\text{g F/g}$). A partir disso, observou-se um padrão de crescimento na concentração até o pico máximo em 145 m (31,71 $\mu\text{g F/g}$), que, em seguida, sofreu um leve declínio até 160 m (24,89 $\mu\text{g F/g}$) onde os dados mantêm-se constante até a última profundidade coletada (Gráfico 8).

Tais dados podem ser relacionados às informações dos poços União I e II identificadas por esta pesquisa: concentração de F nas profundidades de 110 e 220 m; propriedades físico-químicas da água e perfil construtivo dos poços no SIAGAS. A distância entre a perfuração realizada e a localização dos poços I (03°16'58"S – 60°37'48"O) e II (03°16'59"S – 60°37'48"O) não ultrapassa 15 m, o que permite inferir que as amostras de sedimentos analisadas são representativas para a formulação de hipóteses acerca da ocorrência de fluoreto na água subterrânea destes pontos.

Gráfico 8 – Concentração de fluoreto presente no solo ($\mu\text{g F/g}$) obtida por meio da análise de Flúor Total (FT) e FS (H_2O e HCl 0,5 M) em amostras com profundidades entre 58 e 174 m na unidade geológica do poço União, Manacapuru-AM, 2022.



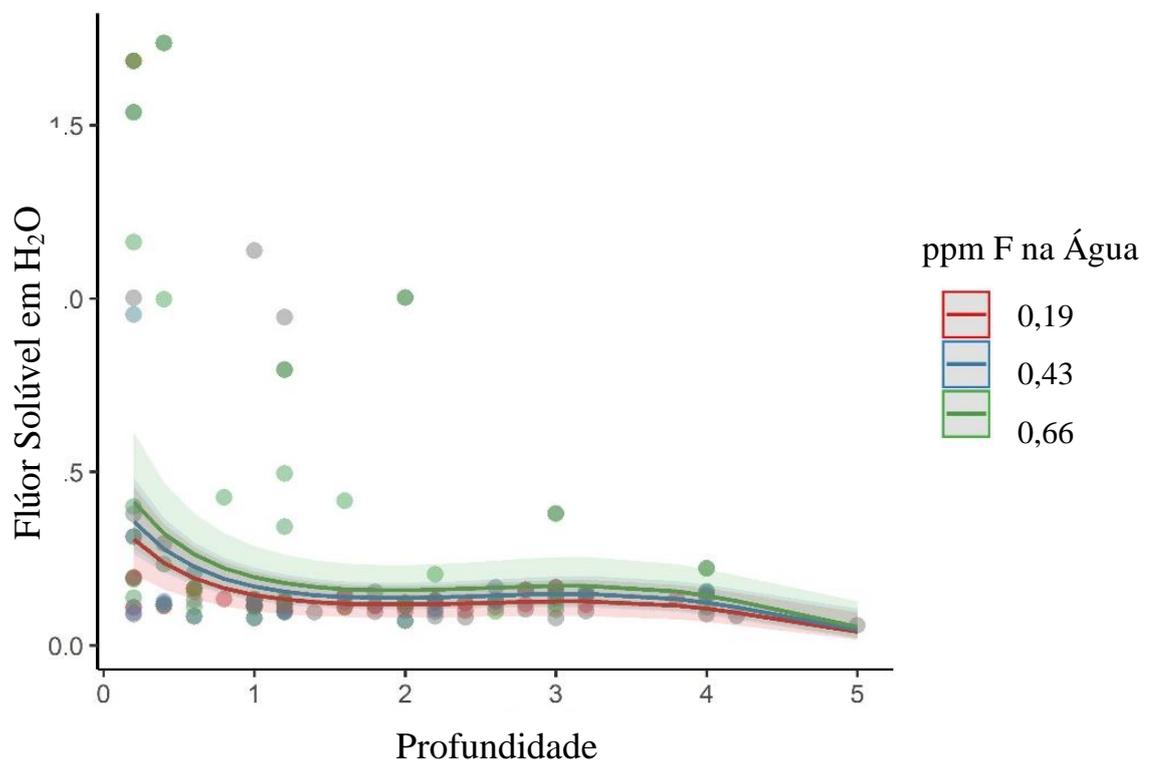
5.9 Análise Estatística Inferencial Aplicada aos Dados

5.9.1 Regressão linear do FS (H₂O e HCl 0,5 M) e FT (amostras ≤ 5 m)

Considerando o nível de significância utilizado ($p < 0,05$), o modelo construído indicou que não há evidências de que a concentração de F na água seja afetada pela resposta média de fluoretos presentes no solo superficial (≤ 5 m), uma vez que foram identificados os seguintes resultados de regressão com efeito misto para a variável preditora de “ppm F na água”: FS em H₂O ($p=0,256$), FS em HCl 0,5 M ($p=0,299$) e FT ($p=0,385$) (Tabela 3).

Contudo, em relação à variável preditora “profundidade”, observou-se uma diferença significativa nos valores do 1º grau ($p < 0,001$) e do 3º grau ($p = 0,007$) do polinômio da regressão, enquanto que o resultado do 2º grau foi de ($p = 0,246$) – o que sugere que a média de F tende a cair à medida em que aumenta a profundidade no início (1º grau), estabiliza no meio da série analisada (2º grau) e torna a decair nas últimas profundidades (3º grau). O Gráfico 9 representa a distribuição predita através do modelo ajustado para verificar a relação entre o FS e FT e a profundidade de acordo com a concentração de F na água dos poços.

Gráfico 9 – Distribuição predita da relação entre as variáveis respostas (FS e FT no solo) e a profundidade de acordo com a concentração do ppm F na água.



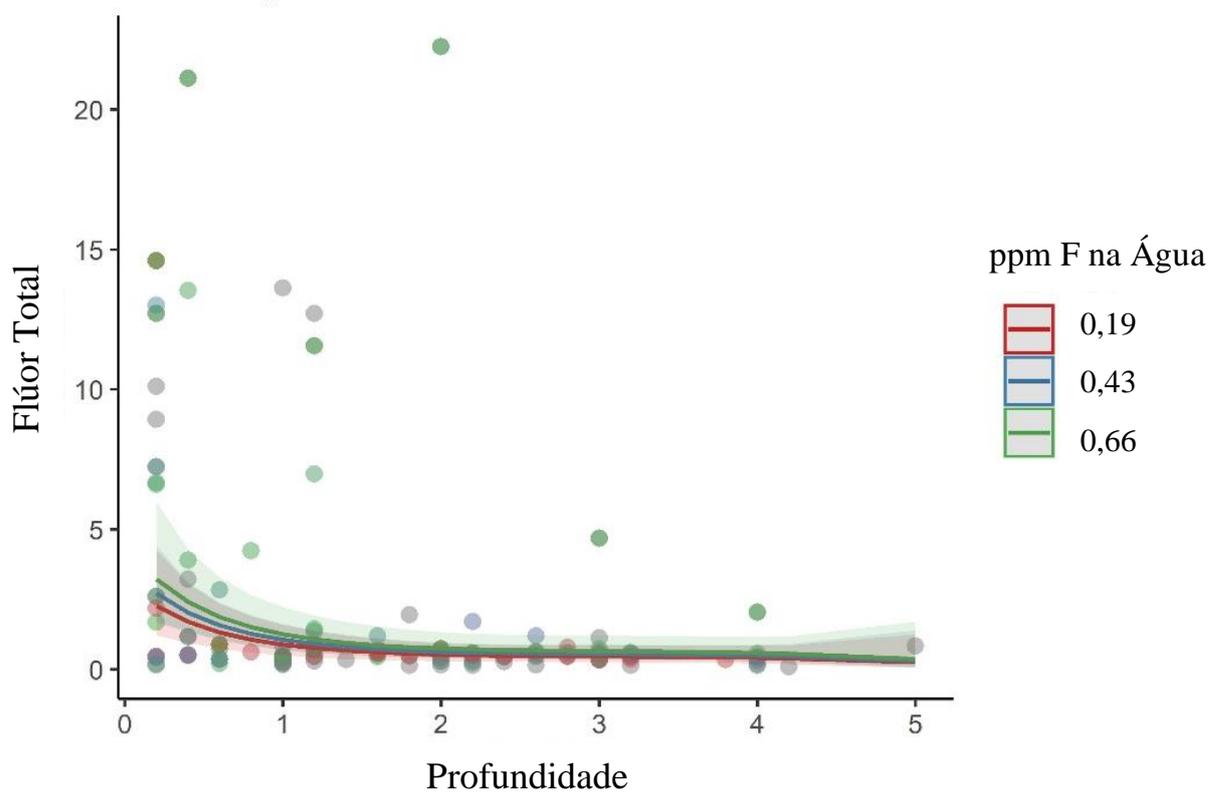
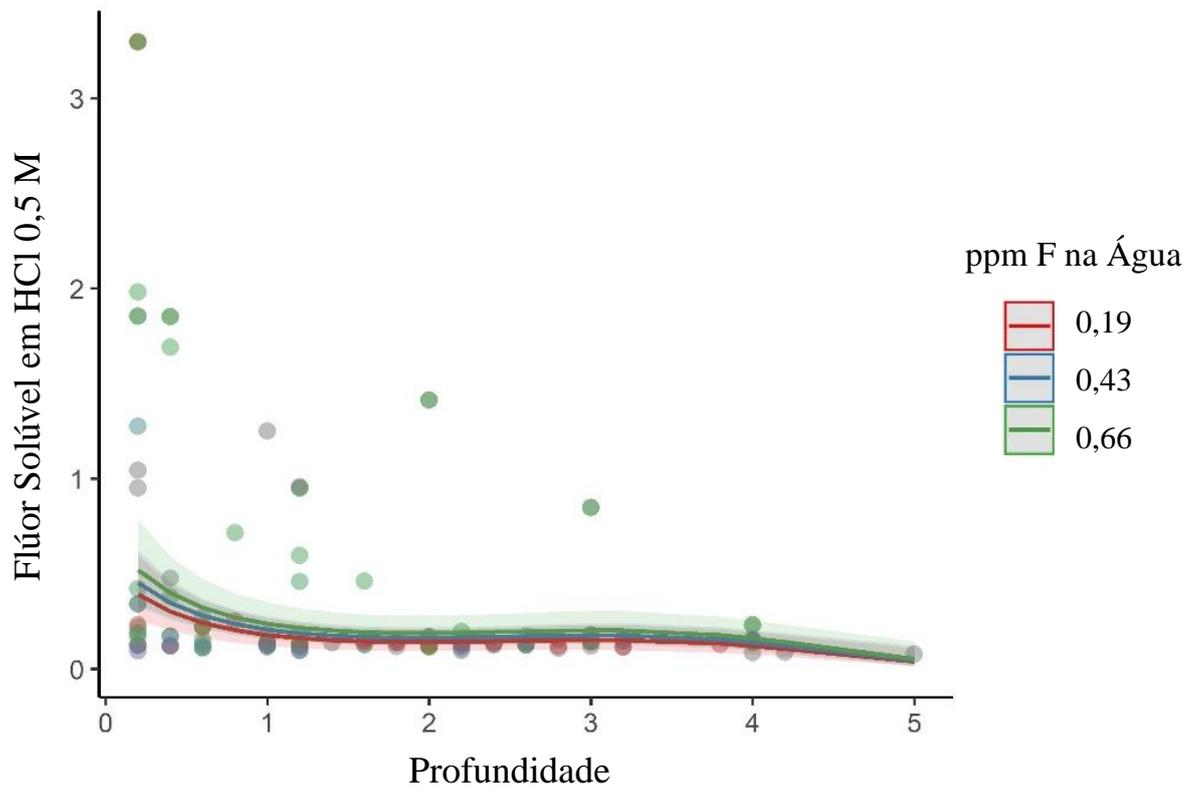
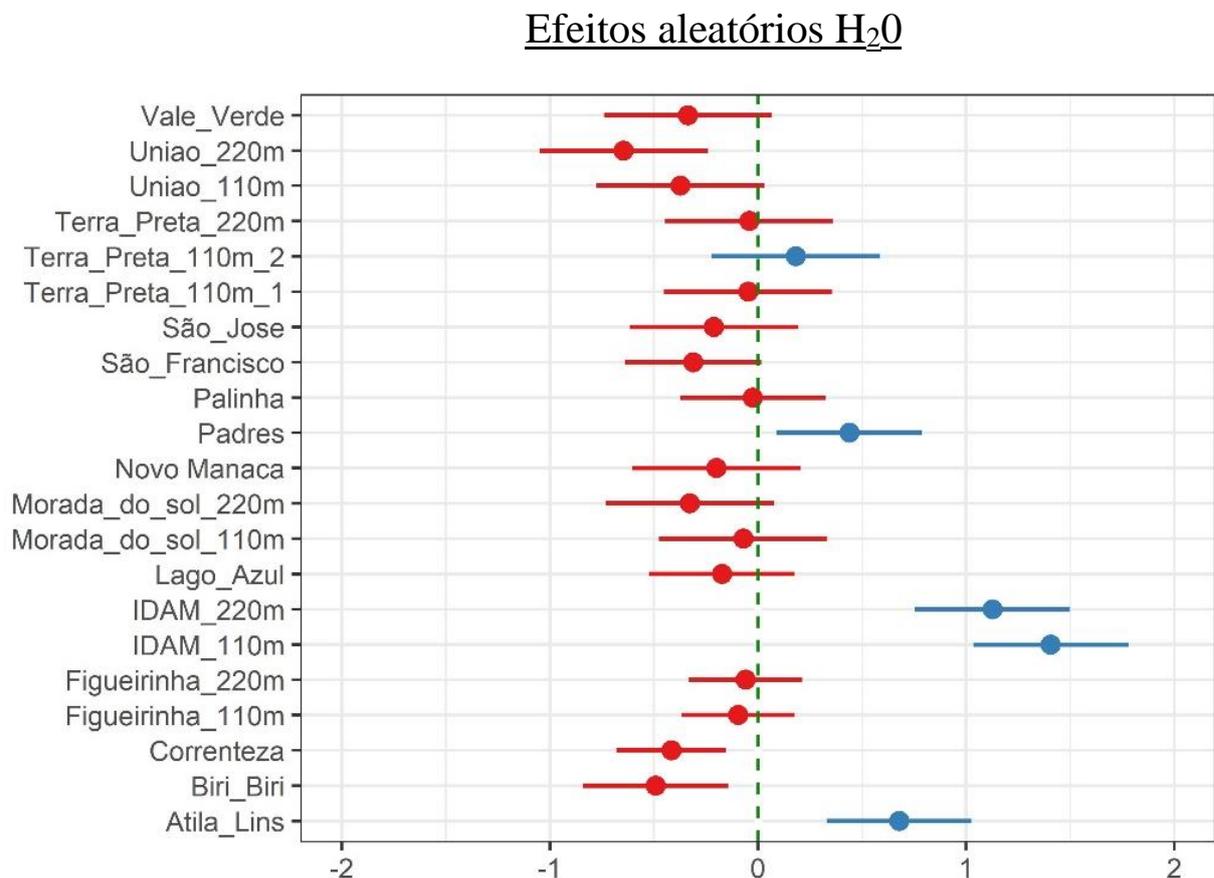


Tabela 3 – Regressão linear de FS e FT em amostras de sedimentos abaixo de 5 m, ajustados às variáveis profundidade e ppm F.

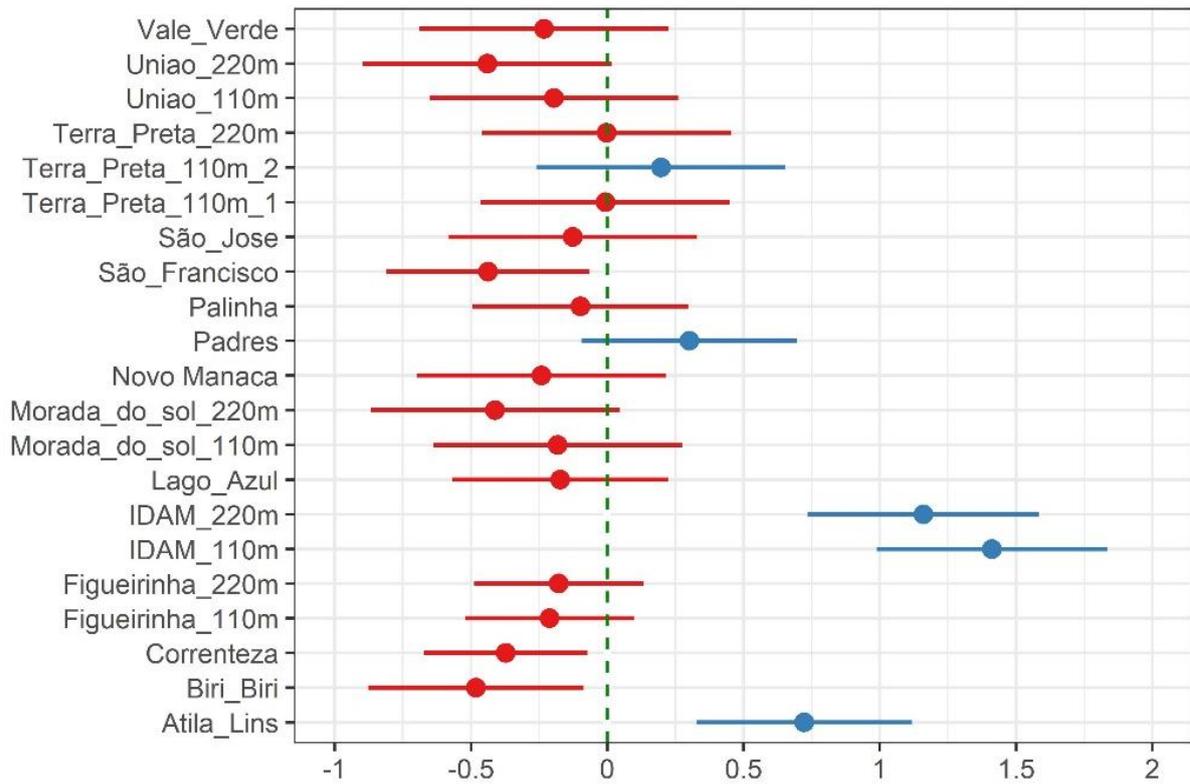
Preditores	log(Flúor Solúvel H₂O)			log(Flúor Solúvel HCl)			log(Flúor Total)		
	Estimativas	I.C.	p-valor	Estimativas	I.C.	p-valor	Estimativas	I.C.	p-valor
(Intercepto)	-1,31	-1,87 – -0,74	<0,001	-1,05	-1,64 – -0,46	0,001	0,68	-0,19 – 1,55	0,127
profundidade [1° grau]	-2,21	-2,93 – -1,48	<0,001	-2,32	-3,16 – -1,49	<0,001	-2,50	-3,83 – -1,17	<0,001
profundidade [2° grau]	0,47	-0,41 – 1,35	0,290	0,51	-0,50 – 1,52	0,322	-0,94	-2,55 – 0,66	0,246
profundidade [3° grau]	-2,05	-2,91 – -1,19	<0,001	-2,27	-3,25 – -1,28	<0,001	-2,18	-3,74 – -0,61	0,007
água (ppm F)	0,64	-0,47 – 1,76	0,256	0,60	-0,54 – 1,74	0,299	0,74	-0,94 – 2,42	0,385
Observações	142			142			142		
Marginal R ² / Condicional R ²	0,218 / 0,659			0,212 / 0,603			0,205 / 0,564		

Constatou-se valores de F acima da média para os pontos de coleta localizados ao lado dos seguintes poços: Padres, Atila Lins, IDAM I e IDAM II (FS em H₂O); Atila Lins, IDAM I e IDAM II (FS em HCl 0,5 M); e Padres, IDAM I e IDAM II (FT). Em todos os casos, os pontos dos poços IDAM I e IDAM II destacam-se em virtude dos altos valores apresentados em comparação aos intervalos obtidos nos demais pontos analisados. Por outro lado, valores abaixo da média foram identificados nas unidades dos poços: União I, Correnteza e Biri-Biri (FS em H₂O); São Francisco, Correnteza e Biri-Biri (FS em HCl 0,5 M); e Correnteza e Biri-Biri (FT). Tal ocorrência de médias destoantes podem ser o indicativo da possível influência de outros fatores preditores não elencados nesta análise e que, portanto, não foram utilizados como causa de variação da variável resposta, como por exemplo tipo do solo, influência de depósitos sedimentares recentes sobre a Formação Alter do Chão, a ocorrência de processos de intemperismo diferentes por conta de inclinação do terreno, aterros, entre outros.

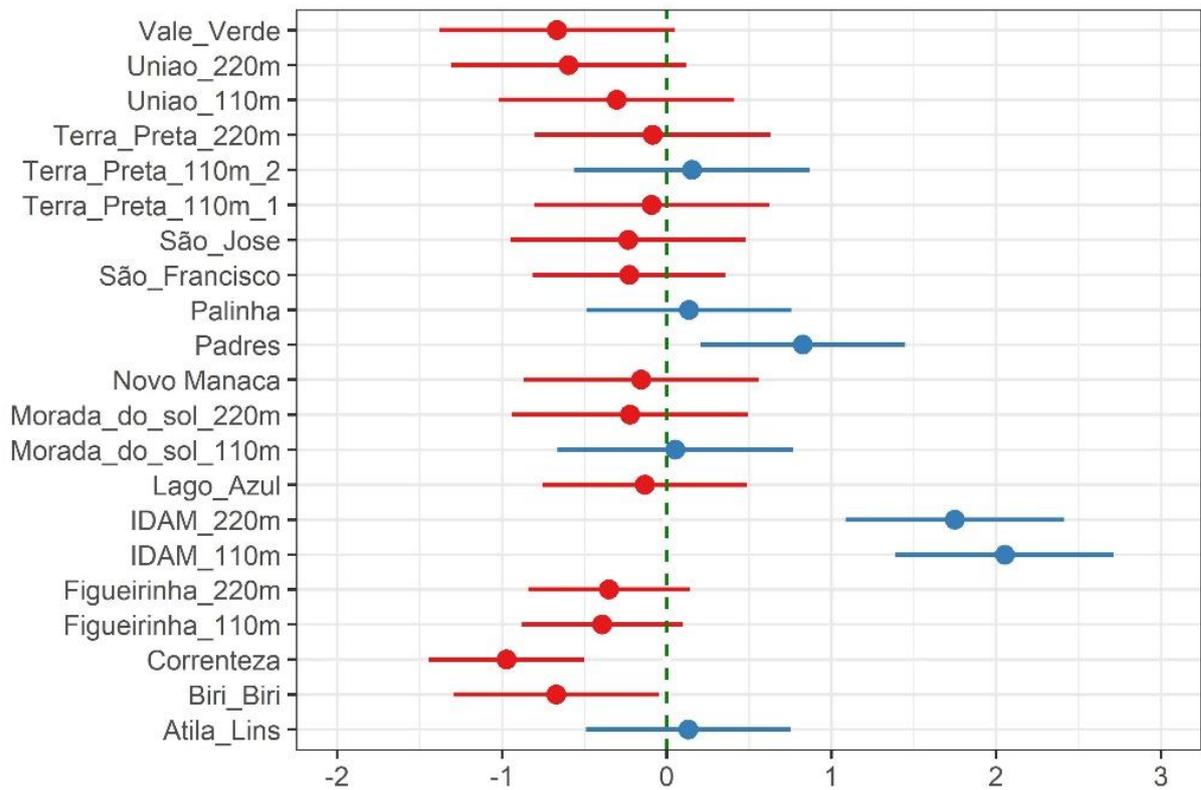
Gráfico 10 – Representação dos efeitos aleatórios observados na análise das unidades geológicas.



Efeitos aleatórios HCl 0,5 M



Efeitos aleatórios FT



5.9.2 Regressão linear do FS (H₂O e HCl 0,5 M) e FT (amostras ≥ 58 m ≤ 174 m)

A Tabela 4 mostra os resultados da relação observada entre o FS (H₂O e HCl 0,5 M) e o FT versus Profundidade, onde foram considerados os dados de sedimentos provenientes da perfuração do novo poço tubular profundo, no bairro União. Ao contrário do que foi observado nos dados de baixa profundidade existe uma tendência crescente na relação entre a média de flúor e a profundidade. O Gráfico 11 representa a distribuição predita através dos modelos de regressão linear ajustados.

Gráfico 11 – Distribuição predita da relação entre as variáveis respostas de FS e FT no solo e a variável profundidade.

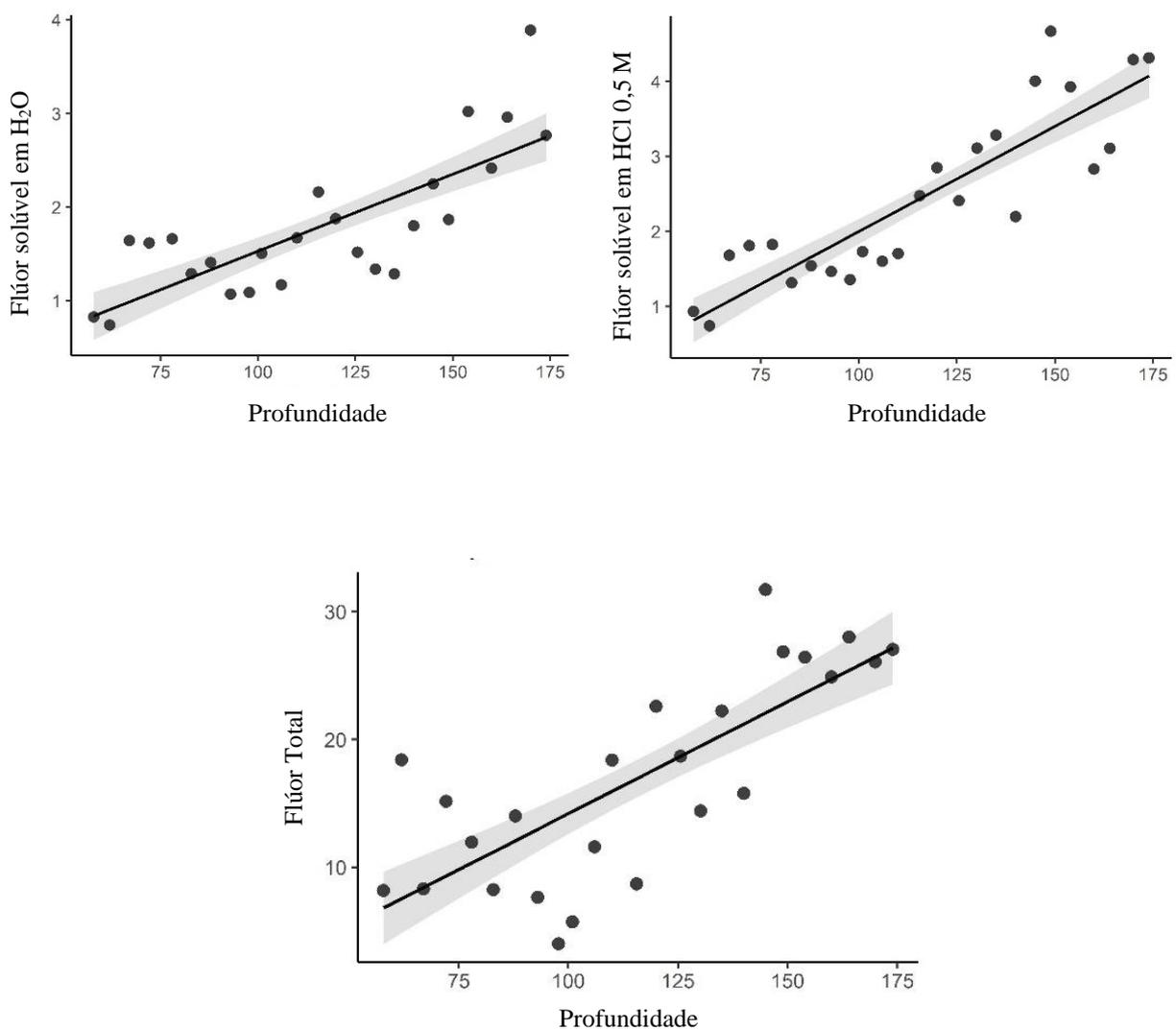


Tabela 4 – Regressão linear de FS e FT em amostras de sedimentos entre 58 m e 174 m ajustados a variável profundidade.

Preditores	flúor total			flúor solúvel H ₂ O			flúor solúvel HCl		
	Estimativas	I.C.	p-valor	Estimativas	I.C.	p-valor	Estimativas	I.C.	p-valor
(Intercepto)	-3,30	-8,49 – 1,89	0,207	-0,11	-0,58 – 0,35	0,630	-0,81	-1,35 – -0,27	0,004
profundidade	0,18	0,13 – 0,22	<0,001	0,02	0,01 – 0,02	<0,001	0,03	0,02 – 0,03	<0,001
Observações	50			50			50		
R ² / R ² ajustado	0,584 / 0,575			0,606 / 0,598			0,769 / 0,764		

6. DISCUSSÃO

Os resultados encontrados quanto à concentração de flúor na água e unidades geológicas adjacentes sugerem que as concentrações de flúor presentes na água refletem àquelas encontradas nas unidades geológicas adjacentes. Entretanto, algumas considerações devem ser discutidas.

Poços construídos em rochas sedimentares, como é o caso em Manacapuru, possuem um revestimento interno ao furo, composto por tubos lisos e tubos com ranhuras, estes denominados filtros. As ranhuras dos filtros servem para permitir a entrada de água, sem permitir que sedimentos das formações geológicas do aquífero entrem no poço. Os filtros são posicionados nas profundidades onde ocorrem os estratos mais permeáveis, que podem estar tanto em porções rasas como profundas (ABNT, 1997). Assim, um mesmo poço pode captar água com características bem distintas, misturando-as. Essa mistura de águas pode ser um obstáculo para a elaboração de um perfil hidrogeológico fidedigno das águas subterrâneas, pois há a possibilidade de, quanto mais profundo for o poço, maior ser a existência de filtros ao longo do seu perfil construtivo.

Complementar a este aspecto, há o fato de que a informação sobre a localização destes filtros nem sempre consta na base de dados do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS/CPRM), o que acentua as dificuldades de realização de pesquisas direcionadas à correlação destes dados. No caso dos poços desta pesquisa, apenas oito possuem suas especificações técnicas disponibilizadas nesta base de dados (Quadro 5). Há grande variação na profundidade dos filtros dos oito poços especificados e, quando estes dados são associados à concentração de fluoreto em função da profundidade total, nota-se que quanto mais profundo é o poço, maior é a probabilidade destes filtros serem distribuídos ao longo do perfil construtivo, tornando estas águas mais suscetíveis a misturas.

Nesse contexto, o poço Biri Biri (que tem 226 m de profundidade) capta água de cinco filtros localizados entre 53 e 224 m e apresentou 0,65 ppm de F na água. Já o poço Morada do Sol II (com 104 m) capta água somente de dois filtros, entre 44 e 92 m e possui 0,14 ppm. Outra observação a ser feita sobre estes dados, está relacionada à grande quantidade de filtros que o poço Correnteza (220 m) possui, sendo que, na análise desta pesquisa, este foi o poço com maior concentração de fluoreto (0,69 ppm). Sob este mesmo raciocínio, o poço Terra Preta II (120 m) pode ser considerado uma exceção, já que possui somente três filtros em sua extensão (entre 48 m e 104 m) e apontou uma concentração significativa de F (0,65 ppm F) – sendo este

fato um possível indicativo da presença de fluoreto mineral distribuído na profundidade específica dos filtros.

Dito isso, evidencia-se a importância em se considerar a presença destes filtros na consolidação de conclusões acerca da concentração final de fluoretos na água em função da composição do solo em diferentes profundidades. Porém, em razão da ausência parcial destes dados no Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS/CPRM), convém admitir dados de investigações científicas oriundas de publicações acadêmicas para a formulação de hipóteses e possíveis conclusões acerca da interação da água subterrânea de Manacapuru com a formação geológica do município – fator, este, considerado na elaboração da discussão desta pesquisa.

Numa relação de cobertura territorial, do total de 35 poços existentes na área urbana, 21 deles foram analisados por pesquisa. Desses, 12 poços apresentaram concentrações de fluoreto consideradas ótimas – sendo que todas as regiões da cidade estão assistidas por pelo menos um poço com fluoretação considerada ótima para prevenção da cárie. Contudo, o SAAE – Manacapuru gerencia 13 poços na área urbana que não foram analisadas por esta pesquisa, o que, em termos práticos, é capaz de interferir neste panorama de distribuição de água fluoretada ao longo da rede de abastecimento.

Nota-se algumas situações em que os poços foram instalados em um mesmo terreno, que na Figura 11 corresponde aos poços: PT 05 e 04; PT 07 e 08; PT 09 e 10; PT 14 e 15; PT 12 e 13. Em todas estas situações – à exceção dos poços Figueirinha I e II (PT 12 e 13) – é possível observar que um dos poços possui concentrações de F adequada à prevenção da cárie dentária, enquanto que o segundo poço é classificado com “Benefício Insignificante”. Essa padronização mostrou-se correspondente à profundidade de cada um destes poços, onde os mais profundos contêm maior ppm F se comparados aos poços de menor profundidade. A situação dos poços Figueirinha I e II (citados anteriormente como uma exceção) refere-se ao fato destes estarem alocados em um mesmo terreno, apresentarem profundidades semelhantes (110 m) e ambos possuem baixos teores de fluoreto (0,20 e 0,14 ppm F, respectivamente) – o que corrobora com a formulação de hipóteses referentes a uma possível relação entre profundidade e concentração de F nas águas.

As águas dos poços de Manacapuru indicaram características de salinidade em poços mais profundos, uma vez que os resultados de condutividade elétrica (CE) tiveram média de 333,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (máx: 395,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mín: 301,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) aos poços com profundidades próximas à 220 m, e média de 160,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (máx: 307,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mín: 66,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) aos poços ≤ 150 m. Esta tendência de maior concentração de sais em maiores profundidades foi sugerida por Rosário et

al. (2016), e costuma estar associada a um maior tempo de interação água-rocha das águas subterrâneas (devido ao maior tempo de confinamento no aquífero), enquanto Pita et al. (2018) e Maia & Marmos (2010, p. 67) sugerem a possibilidade de que estas águas mais profundas estejam mais mineralizadas em razão da interação destas com as águas provenientes do Aquífero Prosperança-Trombetas, que atravessa a formação Nova Olinda (sotoposta à Formação Alter do Chão) tornando-se “águas duras” e, portanto, bastante mineralizadas.

Variações de condutividade entre 38 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ estão associadas à aquíferos livres, de águas mais suscetíveis à recarga pluviométrica (ROSÁRIO et al., 2016). No caso específico de Manacapuru, Pita et al. (2018) confirmaram este achado, atribuindo água com CE inferior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ como sendo de recarga recente e circulação mais rasa, presente na porção superior do Aquífero Alter do Chão, que atinge profundidade aproximada de 120 m no município.

Dos poços analisados, os que fogem a esta conformação foram os poços Terra Preta III (267,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e IDAM I (225,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$), pois a profundidade máxima alcançada por eles é de 110 m e, mesmo assim, indicaram alta ocorrência de mineralização – tal fato podendo estar associado à outras influências como temperatura, pH, regime de chuva ou constituição geológica do local de perfuração (TERRA, 2015, p. 58). Para Saxena & Ahmed (2001), valores de CE favoráveis para a dissolução de fluoretos encontram-se entre 750 e 1.750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em condições alcalinas (pH entre 7,6 e 8,6).

No que diz respeito aos valores de pH das amostras de água, os dados levantados por este estudo indicaram que a maioria dos poços de Manacapuru apresentaram parâmetros dentro do intervalo esperado para águas subterrâneas (entre 5,5 e 8,5, segundo SANTOS, 1997; e 6,0 e 9,0, segundo a Portaria 888/2021), sendo apenas os poços Morada do Sol II (5,3), União II (4,6) e Vale Verde (4,2) estiveram fora deste limite. Nordstrom & Smedley (2022, p. 24) afirmam que baixos valores de pH na água podem favorecer a dissolução de minerais contendo fluoretos, enquanto Khan & Ravikumar (2013) constataram evidente favorecimento deste fenômeno em águas alcalinas. Para o contexto dos 22 poços analisados em Manacapuru, afirmou-se que 18 destes apresentaram valores próximos à neutralidade (pH=7) e os três poços restantes, apesar de apresentarem valores correspondentes à acidez, indicaram baixas concentrações de flúor ($\leq 0,17 \mu\text{g F}/\text{mL}$).

Águas bicarbonatadas sódicas (NaHCO_3) têm sido relacionadas em modelos geoquímicos como configurações potencializadoras da fluoretação natural nas águas subterrâneas

(GOYIT, SOLOMON & KUTSHIK, 2018; GUPTA & AYOUB, 2016, p. 05; GOMEZ, BLARASIN & MARTÍNEZ, 2009). Esta condição dá-se em virtude da captação de Ca, CO₂ e HCO₃⁻ na zona de aquíferos rasos formando águas bicarbonatadas cálcicas (CaHCO₃) que evoluem para águas do tipo NaHCO₃ (NORDSTROM & SMEDLEY, 2022, p. 32), e podem ser encontradas em diversos aquíferos ao redor do mundo, inclusive no território brasileiro – a citar a porção nordeste do Aquífero Serra Geral, em São Paulo (GASTMANS et al., 2016). O estudo de Pita et al. (2018) indicou que alguns poços de Manacapuru estão suscetíveis a tal característica em virtude de uma possível conexão hidráulica entre os aquíferos da Formação Içá e da Formação Alter do Chão. Concomitante a este resultado, Da Silva & Brandão (2011) investigaram as características hidroquímicas deste município (no período da cheia e da seca do Rio Solimões) e identificaram que a água dos poços de Manacapuru tem predominância de HCO₃⁻, além de ter apresentado potencial aumento de Na⁺ nos últimos anos.

Os dados obtidos por esta pesquisa demonstraram que em 13 dos 15 pontos amostrados nos extratos superficiais havia grandes concentrações de fluoreto, sendo as amostras de 0,2 m, 0,4 m e 0,6 m as que apresentaram valores mais elevados, e alguns estudos têm relacionado tal explicação ao processo de adsorção (retenção de partículas na superfície de sólidos) e dessorção (liberação de adsorvato da superfície adsorvente) sofrido pelo solo contendo argilominerais e que podem sofrer interferência nos valores de pH, temperatura, concentrações de Ca⁺, Na⁺, HCO₃, H₂PO₄, atividades agrícolas e tamanho das partículas de solo (ZHU et al., 2015; DU & LIU, 2010). SHI et al. (2019), em seu experimento de liberação de F em solos rasos, relata liberação gradual decorrente da lixiviação à longo prazo, seguindo o padrão vertical de escoamento de águas da superfície. A acumulação de F limitada em porções rasas do solo também tem sido correlacionada à sorção de óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e Alumínio (Al), assim como a argilominerais com sílica (GRAY, 2018; HARRINGTON et al., 2003). Contudo, por não ter sido realizadas análises específicas para a detecção destes óxidos e hidróxidos, inferências a respeito desta característica no solo de Manacapuru não podem ser conduzidas nesta discussão.

Zhuang Jie & Yu Guirui (2002) atestaram que quanto maior a presença de OH⁻ na superfície, mais o flúor pode ser adsorvido por partículas sólidas. Este processo pode ser facilitado pela presença de óxidos de ferro e/ou alumínio (que normalmente possuem significativas quantidades de OH⁻, OH² e OH₃⁺), culminando no favorecimento de trocas específicas de F com argilominerais por meio de mudanças de propriedades eletroquímicas. Este fato pode estar correlacionado com os achados geológicos obtidos no ato da coleta de sedimentos superficiais na

maior parte das unidades superficiais amostradas em Manacapuru, uma vez que foram encontrados conglomerados com cimento que aparenta ser composto por óxidos de Fe e/ou Mn durante a tradagem manual (Figura 13).

Também cabe refletir sobre a possível influência do fluoreto de hidrogênio (HF) e seu acúmulo nas unidades geológicas de Manacapuru. Dessa forma há de se esclarecer que a disponibilização de F no ambiente pode ser de origem natural (geogênica) ou inserida no ambiente por intermédio da ação humana (antrópica), sendo ambos processos passíveis de interferir na concentração de F na água subterrânea (FUGE, 2019).

A origem geogênica que mais proporciona águas com alta concentração está relacionada à processos de intemperismo (ou dissolução) de minerais contendo F, tais quais: a presença de águas subterrâneas do tipo bicarbonatada sódica (NaHCO_3), a maior interação da água com um aquífero composto por rochas ígneas félsicas e alcalinas, águas contendo valores de pH extremos (alto ou baixo), diminuição da temperatura associada à precipitação de mineral contendo cálcio, dentre outros (NORDSTROM & SMEDLEY, 2022, p. 20; RUSINIAK et al., 2021).

Por outro lado, a disponibilização antrópica de fluoreto no ambiente está vinculada, principalmente, à compostos dispersos na forma de fluoreto de hidrogênio (HF) na atmosfera por meio de indústria de carvão, cerâmicas, tijolos e fundição de alumínio e que podem atingir o solo através da chuva, queda, deposição em vegetais e na superfície – sendo sua incorporação nas águas subterrâneas associada à mobilização do fluoreto no solo por meio do processo erosivo de lixiviação (GAGO et al., 2012; YOUNG et al., 2011; MUKHERJEE & SINGH, 2018).

Contudo, há de se enfatizar que alguns estudos envolvendo o processo de lixiviação em colunas de comprimento razoável indicaram que a entrada total de fluoretos (oriundos da superfície) para os aquíferos não passa de 5%. Além disso, a existência de barreiras geoquímicas nas formações geológicas (tal qual a presença de argilas) pode influenciar no processo de mobilização gravitacional deste componente (PICKERING, 1985, p. 299; MURRAY, 1983). Ademais, como verificado na coleta, não há registros de que na área urbana de Manacapuru existam indústrias capazes de promover a liberação de fluoreto de hidrogênio (HF) no ar atmosférico na cidade – entretanto, faz-se necessária uma avaliação da possível influência de olarias localizadas na estrada entre Manacapuru e Iranduba, uma vez que a dispersão de F por meio do vento nesta localidade possa representar um fator determinante a este achado.

Outro fator observado por Pickering et al. (1985) está relacionado à mudança de pH no solo que sofre redução deste parâmetro em razão da chuva ácida, por exemplo, o que costuma

solubilizar compostos de fluoreto com maior facilidade – entretanto, os solos tendem, naturalmente, a agir como um sistema tampão, o que dificulta o estabelecimento desta condição de dissolução. Assim, o autor conclui que migrações extensas de F no solo apenas ocorrerá nas situações onde há deposição pesada de fluoretos solúveis em água sob um solo alcalino (as amostras de sedimentos de Manacapuru indicaram pH levemente ácido – entre 4.7 e 5.3), com constituição predominante de areia grossa (quartzo) e que contenha pouca argila, ferro e alumínio – e mesmo atendendo a todas estas condições, há estudos que indicam a majoritária retenção de flúor nos primeiros segmentos de solo (em profundidade entre 0,7 e 1,4 m), longe de atingir águas subterrâneas de grandes profundidades (MURRAY, 1983; MURRAY, 1984).

Dessa forma, levando em consideração que a análise de regressão linear conduzida por esta pesquisa (em amostras de solo ≤ 05 m) indicou tendência decrescente da disponibilidade de flúor no solo – fato, este, concordante com evidências científicas que atestam a baixa possibilidade de mobilização do F por meio de lixiviação em grandes profundidades –, conclui-se que o transporte do F presente na superfície sofreu perda substancial nas profundidades analisadas. Contudo, é necessário considerar a possível influência deste F superficial em processos de escoamento da água da chuva para rios e lagos (o que pode afetar as águas subterrâneas), além de ser necessária a obtenção de dados do solo em profundidades não analisadas por esta pesquisa, afim de construir um perfil fidedigno da migração do F nestas unidades.

Há de se considerar eventuais implicações no que se refere aos aspectos do sistema agrícola na zona urbana do município, já que a aplicação de certos fertilizantes – em destaque aos que contém superfostato simples ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$) – podem reter quantidades significativas de flúor em profundidades inferiores a 0,4 m em solo de constituição franco-arenosa (ROBINSON & EDGINGTON, 1946). Como consequência de tal retenção, o fluoreto é capaz de promover a inibição e redução da biomassa bacteriana, provocar efeitos colaterais na fotossíntese de plantas e ainda interferir no rendimento de grãos (ROPELEWSKA et al., 2016; LIU et al., 2011).

Assim como citado anteriormente, as formações geológicas tendem a sofrer dissolução de minerais devido às diversas características da água subterrânea associada a um maior tempo de armazenamento no aquífero. Além disso, propriedades geoquímicas como neutralidade/alcalinidade do solo, baixas concentrações Ca^+ , assim como altas concentrações de Na^+ e bicarbonatos tem sido associado à altas concentrações de fluoretos (CHAE et al., 2007). Além disso, Pita et al. (2018) afirma que o processo de precipitação da água da chuva tende a alcançar

aquíferos com menos de 130 m de profundidade – tornando a água subterrânea de aquíferos mais rasos suscetíveis à contaminantes provenientes da superfície.

Em vista deste último fato, convém considerar que a composição mineral dos extratos superficiais não deve ser capaz de disponibilizar fluoretos para os aquíferos de abastecimento dos poços do município, já que a água subterrânea de até 150 m (poços que, teoricamente, são mais suscetíveis ao fluoreto superficial devido à fenômenos de intemperismo) apresentou a média de 0,20 ppm F (máx: 0,65 ppm F, mín: 0,02 ppm F) – dando margem à conclusões relacionadas à baixa influência da recarga local nestes aquíferos e, principalmente, à alta dissolução de minerais contendo F em porções mais profundas do Aquífero Alter do Chão (AAC) como sendo a principal justificativa para a origem da fluoretação natural dos poços profundos.

O estudo de Pita et al. (2018) investigou os processos hidrogeoquímicos do Aquífero Alter do Chão (AAC) à oeste de Manaus (incluindo alguns poços de Manacapuru), prevendo possíveis explicações geológicas para a mineralização da água nesta região. Os autores concluíram duas possíveis origens dessas águas: recarga local e circulação rasa (até 130 m de profundidade) com água pouco mineralizadas, localizadas em aquífero livre; e recarga remota, com águas mais mineralizadas devido ao maior tempo de permanência e consequente aumento de interação água-rocha (profundidades de mais de 130 m).

Em virtude desta clara diferenciação, os autores propõem a divisão hidrogeoquímica do AAC em porção superior (até 130 m de profundidade) e inferior (a partir de 130 m). Tal divisão dá suporte à clara diferenciação observada nos resultados deste trabalho, que indicam menores concentrações de F na água dos poços com menor profundidade e altas concentrações em poços mais profundos (Figura 14).

Em relação à equivalência da análise de solo obtida nesta pesquisa, os resultados provenientes da perfuração de um novo poço ao lado dos já existentes União I e II exibem um claro panorama acerca de uma possível relação entre a água subterrânea e a provável interação desta com a rocha adjacente ao aquífero – corroborando com a correlação geogênica da origem deste fluoreto.

Comparando os dados de FS em H₂O obtido pelas amostras de sedimentos do poço União com as concentrações de F nas amostras de água, observa-se que para o poço União I (profundidade total de 220 m) encontrou-se uma concentração de 0,53 ppm, enquanto que o poço União II (120 m) apresentou 0,04 ppm. A concentração de fluoretos nos sedimentos correspondentes à cada uma destas profundidades indicou média de 2,28 µg F/g (máx: 3,89 µg F/g,

mín: 1,29 $\mu\text{g F/g}$) para as amostras entre 126 m e 174 m, e média de 1,41 $\mu\text{g F/g}$ (máx: 2,16 $\mu\text{g F/g}$, mín: 0,74 $\mu\text{g F/g}$) para as amostras entre 58 m e 120 m (Figura 15).

A partir dos resultados supracitados, notou-se uma tendência crescente da presença de fluoretos em função da profundidade tanto na água (União II: 0,04 ppm F; União I: 0,53 ppm F) quanto no solo (União II: 22,57 $\mu\text{g F/g}$ em 120 metros; União I: 27,03 $\mu\text{g F/g}$ em 174 metros). Entretanto, no perfil construtivo do poço – que consta no Sistema de Informação de Águas Subterrâneas (SIAGAS) – não há dados suficientes sobre a existência ou localização de filtros de captação distribuídos ao longo da construção destes poços e tal informação seria útil para se ter uma melhor compreensão acerca das possíveis profundidades que, conjuntamente, podem estar interferindo na concentração final da água bombeada.

Devido a coleta e a análise de solo em maiores profundidades ter ocorrido somente na área dos poços União I e II, este dado pode não ser preciso quanto à categorização mineralógica de fluoretos para outros poços, uma vez que somente a análise de extratos de até 5 metros foi realizada nos demais pontos. Contudo, há de se observar que o poço São José, dentre todos os outros poços, é o que está mais próximo ao terreno onde ocorreu a perfuração de 174 metros (com, aproximadamente, 600 metros de distância entre as unidades geológicas), sendo viável inferir que determinadas características da formação geológica podem indicar semelhanças de correlação quanto ao solo coletado ao lado dos poços União I e II e São José.

Um ponto a ser esclarecido quanto à origem do fluoreto em águas profundas está relacionado à identificação do fluxo de direção da água subterrânea nesses aquíferos, pois esta dinâmica pode interferir na concentração de F^- na água de determinados poços, uma vez que estas águas percorrem certas distâncias, podendo entrar em contato com diversas rochas e formações, além de determinar certos padrões de influência e enriquecimento mineral em poços localizados no caminho do trecho percorrido (Pita et al., 2018). Este fator, associado à falta de informação sobre a quantidade e a localização dos filtros, dificulta a formulação de interpretações hidrogeoquímicas capazes de esclarecer tal influência nos poços analisados.

Um aspecto que reforça a variabilidade da presença de F nos sedimentos de Manacapuru pode ser relacionado à análise dos fragmentos de argila coletados diretamente da broca de perfuração durante a construção do poço no bairro União (Figura 16 – A), onde as concentrações identificadas para estas amostras apresentaram os seguintes valores: FS em H_2O = 4,61 $\mu\text{g F/g}$, FS em HCl 0,5 M = 6,43 $\mu\text{g F/g}$ e FT = 77,54 $\mu\text{g F/g}$. A alta concentração de flúor total identificada nesta amostra corrobora com achados científicos que determinaram maiores

concentrações de F na fração de argila dos sedimentos, além do fato de que fluoretos combinam-se, predominantemente, com solos do tipo franco-argilosos (quando comparado com solos arenosos) (HONG et al., 2016; LIU, WANG & ZHENG, 2014).

A significativa diferença observada entre o FS e o FT relaciona-se ao fato de que 90% do conteúdo de F natural presentes no solo é insolúvel ou fortemente ligado a partículas minerais desta fração sedimentar (MARIER & ROSE, 1971). Observou-se, ainda, que as amostras de argila coletadas possuíam conformações diferenciadas de consistência e coloração (Figura 16 – B), demonstrando a variabilidade de composição de argilominerais presentes no solo do município.

A retenção de fluoreto é proporcional à quantidade de argila presente no sedimento (SIVASANKAR et al., 2016, p. 13). Diante deste conceito, enfatiza-se que o processo de dessorção-adsorção em argilas interfere, diretamente, na migração de fluoretos para as águas subterrâneas, uma vez que – sob condições específicas de pH, salinidade, concentração de flúor na argila e tamanho das partículas do solo – os argilominerais sofrem uma troca iônica entre F e OH⁻, o que promove a retenção de F, formando uma barreira natural capaz de evitar a passagem deste íon para os aquíferos (HUANG & JACKSON, 1965; BELLOMO et al., 2007; LIU, WANG & ZHENG, 2014; SIVASANKAR et al., 2016, p.13) (Figura 17).

No que se refere à amostra de argila obtida pela perfuração, é importante relatar que a análise desta pesquisa não foi capaz de determinar com precisão a profundidade exata a qual estes sedimentos foram retirados, uma vez que a perfuração alcançou diferentes camadas do solo onde a argila agregou-se à broca, e o processo manual de coleta proporcionou a mistura dessas argilas provenientes de diferentes profundidades. Entretanto, os dados obtidos por esta pesquisa confirmam a presença de F nas camadas profundas do solo de Manacapuru – AM.

Em maior ou menor grau, o nível da água subterrânea sofre alteração com a variabilidade das águas da chuva, e as taxas de precipitação e evapotranspiração podem definir períodos de recarga e descarga destes aquíferos, sendo a configuração geológica destes territórios um fator fundamental à determinação de sua variabilidade (BRITO et al., 2019). A pluviosidade em Manacapuru varia entre 2.000 a 2.300 mm/ano. A chuva local não define o nível do rio Solimões, uma vez que a área da bacia hidrográfica é muito ampla. O período de maior precipitação ocorre entre os meses de novembro e junho, e a cheia do rio geralmente ocorre entre os meses de junho e julho. O período de menor precipitação ocorre nos meses de julho e outubro, enquanto que a vazante ocorre entre setembro e outubro (FILIZOLA et al., 2006; DA SILVA & BRANDÃO, 2011; DATA-CLIMA, 2022).

Em comparação com a análise de água realizada pelo projeto Vigiflúor (data de coleta: 19/11/2015), a concentração de fluoretos identificada por este estudo (data de coleta: 11/12/2021) indicou que não houveram mudanças significativas de disponibilização de F⁻ ao longo de 6 anos. Apesar de as campanhas de amostragem terem sido efetuadas em um período semelhante em seus respectivos anos (6º bimestre, durante o período de vazante) e serem equiparáveis quanto à recarga e ao nível do rio, a correlação entre esses dados também precisa estar de acordo com outras evidências de variação regional – geralmente medidas em distintas épocas do ano.

A distribuição sazonal do flúor, em suma, depende dos seguintes fatores: quantidade de flúor solúvel e insolúvel nas formações geológicas, a duração de contato da água com a rocha, a temperatura do solo, e o processo de oxidação-redução (VIJAYA et al., 2016 apud MAHA-PATRA et al., 2005; PAYA & BHATT, 2010). Diante disso, há de se considerar certas dinâmicas promovidas pelo ciclo que a água do município percorre em razão da sazonalidade inerente da região. O fato de Manacapuru enfrentar o processo de cheia e seca do rio Solimões, deixa margem a interpretações relacionadas à adsorção e possível carreamento do fluoreto presente na atmosfera até mananciais, riachos e porções do subsolo através do escoamento ou percolação.

Contudo, no que se refere à migração do F pela formação geológica, é pertinente concluir que a mobilização de fluoretos a partir da precipitação da água da chuva ou da cheia dos Rios Solimões e Miriti esteja causando pouca influência nas águas subterrâneas, uma vez que os 10 poços (N=22) que captam a água da porção superior do AAC – referente à 130 m de profundidade, segundo Pita et al., (2018) –, apresentaram baixas concentrações de F (média de 0,20 ppm F). Além disso, no período da coleta, não foram detectados poços localizados próximos a fontes dispersoras de HF no ar (vinculadas à atividade industrial de alumínio, cerâmica ou fertilizantes). E, ainda, as concentrações identificadas pelas análises de FS e FT indicaram tendência decrescente de F conforme o aprofundamento nas camadas mais superficiais do solo (≤ 5 m), corroborando com os dados citados anteriormente acerca da baixa migração de fluoreto em profundidades maiores que 1,4 m (MURRAY, 1984).

Assim, os dados levantados por este estudo – em conjunto ao panorama científico de certos processos geológicos – direciona à inferência de que processos relacionados à sazonalidade (como, por exemplo, o ciclo da água da chuva) possa não ser a principal causa de fluoretação das águas de Manacapuru uma vez que o aquífero mais suscetível à recargas superficiais apresentou baixas concentrações de F e mesmo que haja a existência de fluoretos provenientes

de fontes antrópicas, a atual concentração deste elemento não é suficiente para promover a fluoretação das águas subterrâneas – fato este atestado pelo baixo ppm F encontrado na análise eletrométrica das águas de poços superficiais.

Porém existem outros fatores vinculados à influência do ciclo da água que não podem ser completamente elucidados com os resultados desta pesquisa, mas que são de fundamental importância na criação de um perfil corresponde à realidade geológica do município, a citar três pontos principais: a transferência de fluoreto entre aquíferos devido ao esgotamento/exploração de poços, assim como a dissolução de minerais contendo F em virtude da chuva ácida, e a influência da mudança do nível da água subterrânea em virtude da sazonalidade.

Quanto ao primeiro aspecto, é comum que ocorra o processo de exploração de poços rasos em centros urbanos, onde, mesmo contendo um baixo nível da água, esta porção do aquífero ainda mantém fluoretos em sua composição que, por meio de processos geogênicos à longo prazo (infiltração da água chuva no solo, interação do solo com a água da cheia dos rios, etc.), podem disponibilizar este fluoreto à aquíferos mais profundos – sendo que Manacapuru, segundo observado por Pita et al. (2018), possui indícios de intenso rebaixamento devido ao bombeamento. Dessa forma, os estratos rasos do aquífero que secaram devido ao bombeamento podem propagar fluoretos para aquíferos mais profundos ao longo dos anos, proporcionando um aumento da concentração de flúor nas águas subterrâneas (SHI et al., 2019).

O segundo fator relaciona-se à água da chuva que, quando potencializada por diversas fontes de CO₂, e até mesmo reações bioquímicas entre bactérias e matéria orgânica, pode desenvolver certo grau de acidez durante a descida no solo devido ao H₂CO₃, favorecendo o processo de lixiviação e aumentando, portanto, a disponibilidade de fluoretos no solo (GUPTA & AYOOB, 2016, p. 05). Entretanto, em virtude de a lixiviação mostrar-se limitada no carreamento do F para camadas mais profundas (PICKERING et al., 1985), convém realizar estudos específicos às condições geológicas da região para uma determinação precisa sobre a influência desta variável.

Por fim, análises realizadas em pontos do ACC em cidades do Amazonas e do Pará indicaram que o nível da água subterrânea é diretamente influenciado pela recarga da chuva, e o padrão para este tipo de alteração é dotado de diversos mecanismos de retardo associados à fatores intrínsecos da formação geológica – além disso, identificou-se que eventos climáticos anuais (como o El Niño de 2015) também podem causar certa modificação do nível da água no referido aquífero (BRITO, 2020; BRITO et al., 2019). Tal dinâmica pode promover uma maior

ou menor mistura da água subterrânea de diferentes extratos geológicos a partir da localização dos filtros de captação, podendo promover uma mudança no nível estático local, chegando a influenciar padrões relacionados à cor, turbidez, concentrações de nitrato e ferro (DA SILVA & BRANDÃO, 2011). Sendo assim, a alteração do nível de água pode ser um dos fatores contribuintes para a presença de fluoretos nos poços de Manacapuru, contudo, os diversos fatores de ordem hidrogeológica que ocasionam este fenômeno são de difíceis previsibilidade, o que demanda que investigações – específicas aos contextos hidrogeológicos do município – sejam realizadas visando maiores esclarecimentos.

Dessa forma, ao considerar os dados levantados por esta pesquisa, nota-se que aspectos sazonais como os altos índices pluviométricos e a cheia e vazante dos rios adjacentes ao município podem não contribuir à dispersão vertical de fluoreto através da precipitação no solo em direção ao aquífero, porém aspectos geológicos inerentes à alteração do fluxo da água subterrânea podem ser influenciados pela sazonalidade – sendo necessária uma investigação aprofundada e específica para o esclarecimento desta informação.

As principais limitações desta pesquisa relacionam-se à falta – ou insuficiência – de dados técnicos construtivos e hidrogeológicos no Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) do Serviço Geológico do Brasil (SGB/CPRM) referente aos poços analisados. A falta de tais informações dificulta formulações conclusivas sobre a interação da água subterrânea com a formação geológica de confinamento, uma vez que em 68,2 % dos poços analisados não constam dados litológicos, hidroquímicos ou sequer possui a localização e/ou quantidade de filtros – sendo este último componente um aspecto fundamental à compreensão da presença de fluoretos nas diversas profundidades de solo. Há ainda o fato de existirem poucos estudos científicos centrados na caracterização específica da presença de fluoretos em solos e unidades geológicas de Manacapuru, seja de origem natural ou antrópica, o que restringe boa parte da concepção teórica dos resultados à características genéricas relatadas em estudos que também investigaram a Formação Alter do Chão (FAC) e sua dinâmica com o aquífero desta região.

Outro aspecto a ser observado refere-se à impossibilidade em se coletar amostras profundas de sedimentos, dificultando a determinação precisa da concentração de fluoreto nos diversos extratos que compõe o aquífero. Nesta pesquisa, a coleta de amostras profundas na unidade do poço União só foi possível devido a ocorrência de uma perfuração não prevista inicialmente, o que aponta para a necessidade de se realizar uma pesquisa de campo de maior porte, com equipamentos especializados de perfuração e uma equipe estruturada para tal finalidade.

Por fim, sugere-se a realização de novos estudos capazes de elucidar pontos importantes evidenciados pelos dados deste trabalho, sendo estes: a análise de Difratomia de Raios-X (DRX) nas amostras de sedimentos obtidas por esta pesquisa (afim de determinar os minerais presentes no solo e sedimentos coletados), a determinação da direção do fluxo da água subterrânea captada pelos poços (definindo as características geológicas do trajeto percorrido por estas águas), a caracterização hidroquímica de todos os poços no período de cheia e seca do Rio Solimões (parâmetros físico-químicos e análise de íons e cátions), a investigação aprofundada acerca da ocorrência de fluoreto nas camadas mais superficiais de solo (visando elucidar as condições atmosféricas de transporte e deposição de fluoreto de hidrogênio (HF) na superfície dos pontos onde foram realizadas as coletas no município) –, além da determinação da concentração de F^- na água que é disponibilizada na torneira das casas e a possível correlação deste resultado com os aspectos clínicos apresentados pela população sob cobertura da rede de distribuição.

7. CONCLUSÃO

Os dados indicam que os poços que captam águas profundas do Aquífero Alter do Chão foram os que apresentaram maiores concentrações de fluoretos, o que – em termos hidrogeológicos – pode ter relação com os seguintes aspectos: presença de fluoreto mineral na Formação Alter do Chão (com possível interferência da Formação Nova Olinda); maior dissolução destes minerais em virtude do tipo da água do aquífero (NaHCO_3); a direção do fluxo subterrâneo; o tempo prolongado de confinamento dessas águas no aquífero (identificado através da medição da CE); o aumento do nível subterrâneo das águas em virtude da sazonalidade; e a maior presença de filtros na estrutura dos poços (tal qual identificado no poço Correnteza). Ainda, a significativa diferença de fluoretação entre poços de uma mesma localidade permite concluir que a disponibilização de fluoretos não ocorre devido a recarga local do aquífero.

Ainda, este estudo indica conclusões direcionadas à previsibilidade da concentração de fluoreto a partir da profundidade de perfuração dos poços construídos em Manacapuru – AM, sendo este um indicativo de que quanto mais profundo forem alocados os filtros de captação da água subterrânea nos poços, maior será a captação de águas contendo flúor natural. Esta, inclusive, pode ser uma estratégia possível de ser priorizada pelo Sistema Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) do município afim de ampliar a distribuição de água fluoretada para todos os bairros da cidade e, conseqüentemente, diminuir o índice de cárie dentária na população.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Águas (ANA). Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil. Brasília: TDA Desenho & Arte Ltda, 2005. 172 p.

AL-AMRY, A.S. et al. Hydrogeochemical characterization and environmental impact of fluoride contamination in groundwater from Al-Dhala basin, Yemen. **Electronic Journal of University of Aden for Basic and Applied Sciences**, v. 1, n. 1, p. 30-38, 2020.

ALI, S. et al. Worldwide contamination of water by fluoride. **Environmental chemistry letters**, v. 14, n. 3, p. 291-315, 2016.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem – NBR 13895. Rio de Janeiro, 1997.

AZEVEDO, J.H. **Fluxos subterrâneos e recarga do Sistema Aquífero Alter do Chão em lateritos amazônicos: estudo de caso em Porto Trombetas, Pará**. Tese (Doutorado em Geociências Aplicadas) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília. Brasília, p. 154. 2019.

BATSOS, C. et al. Community water fluoridation exposure and dental caries experience in newly enrolled members of the Canadian Armed Forces 2006–2017. **Canadian Journal of Public Health**, v. 112, n. 3, p. 513-520, 2021.

BELLOMO, S. et al. Environmental impact of magmatic fluorine emission in the Mt. Etna area. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 165, n. 1-2, p. 87-101, 2007.

BERGER, T. et al. The impact of fluoride on Al abundance and speciation in boreal streams. **Chemical Geology**, v. 409, n. 1, p. 118-124, 2015.

BONVICINI G. et al. **Fluorine compounds in gaseous emissions from industrial sources: The case of ceramic industries**. In: TRESSAUD, A. Fluorine and the Environment: Atmospheric Chemistry, Emissions, & Lithosphere. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 7, p. 225-249.

BOYLE, D.R. Effects of base exchange softening on fluoride uptake in groundwaters of the Moncton Sub-Basin, New Brunswick, Canada. In: **International symposium on water-rock interaction**. 1992. p. 771-774.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de fluoretação da água para consumo humano**. Brasília: Funasa, 2012. 72 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 888, de 07 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 635, de 25 de dezembro de 1975. Aprova normas e padrões sobre a fluoretação da água de sistemas públicos de abastecimento destinada ao consumo humano. **Diário Oficial da União**, Brasília, 1975.

BRINDHA, K.; ELANGO, L. **Fluoride in groundwater: Causes, implications and mitigation measures**. In: MONROY, S.D. Fluoride properties, applications and environmental management. 1 ed. New York: Nova Publishers, 2011. p. 111–136.

BRITO, A.P. et al. Relação entre precipitação e recarga de águas subterrâneas. **Águas Subterrâneas**, v. 34, n. 1, p. 39-49, 2019.

BRITO, A.P. **Potenciais efeitos das mudanças climáticas e ações antrópicas sobre a dinâmica do aquífero Alter do Chão na Amazônia Central, região de Manaus e adjacências**. Tese (Doutorado em Clima e Ambiente). Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Universidade do Estado do Amazonas, p. 191. 2020.

BUNCE, H.W.F. Fluoride in air, grass, and cattle. **Journal of Dairy Science**, v. 68, n. 7, p. 1706-1711, 1985.

CAMPOS, J.C.V. A problemática dos recursos hídricos subterrâneos na Amazônia na visão do Serviço Geológico do Brasil – CPRM. I Simpósio de Hidrogeologia do Sudeste. Petrópolis, Rio de Janeiro, p. 133-141, 2003.

CENTRO COLABORADOR DO MINISTÉRIO DA SAÚDE EM VIGILÂNCIA DA SAÚDE BUCAL (CECOL/USP). **Consenso técnico sobre classificação de águas de abastecimento público segundo o teor de flúor**. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, 2011.

CHAE, G. et al. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. **Science of the Total Environment**, v. 385, n. 1-3, p. 272-283, 2007.

CHANDRASHEKAR, J; ANURADHA, K. P. Prevalence of dental fluorosis in rural areas of Davangere, India. **International Dental Journal**, v. 54, n. 5, p. 235-239, 2004.

CHIDAMBARAM, S. et al. Origin of high fluoride in groundwater of the Tuticorin district, Tamil Nadu, India. **Applied Water Science**, v. 8, n. 2, p. 1-14, 2018.

CHOWDHURY, A. et al. A critical review on geochemical and geological aspects of fluoride belts, fluorosis and natural materials and other sources for alternatives to fluoride exposure. **Journal of Hydrology**, v. 574, n. 1, p. 333-359, 2019.

CLIMATE-DATA. **Clima: Manacapuru**. 2022. Elaborado por AM ONLINE PROJECTS - ALEXANDER MERKEL. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/amazonas/manacapuru-879355>>. Acesso em: 25 jul. 2022.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (CPRM). Projeto Rede Integrada de Monitoramento das Águas Subterrâneas: relatório diagnóstico Aquífero Alter do Chão no Estado do Amazonas, Bacia Sedimentar do Amazonas. Belo Horizonte: CPRM, 2012, p. 47.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (CPRM). Sistema de Informações de Águas Subterrâneas - SIAGAS. Disponível em: <<http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/>>. Acessado em abril de 2022.

CRUZ, J. B. Geografia da saúde: o abastecimento de água e as doenças de veiculação hídrica na cidade de Manacapuru-Am. CONIC,SEMESP. Ribeirão Preto - SP. 2015.

CURY, J. A. et al. Available fluoride in toothpastes used by Brazilian children. **Brazilian dental journal**, v. 21, p. 396-400, 2010.

DA ROCHA, S.F.; BRAGA, E.M. Os Impactos da Urbanização Sobre o Rio Miriti, em Manacapuru-AM, e Análise dos Parâmetros Físico-Químicos. In: XXIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HIDRÍCOS, 23, 2019, Foz do Iguaçu. Disponível em: <<https://s3-sa-east-1.amazonaws.com/abr/Eventos/Trabalhos/107/XXIII-SBRH1638-2-20190812-213048.pdf>>. Acessado em: 26 de maio de 2022.

DA SILVA, M.L.; BONOTTO, D.M. Caracterização Hidrogeoquímica na Formação Alter do Chão, Município de Manaus (AM). **Águas Subterrâneas**, [S. l.], 2000.

DA SILVA, M.L.; BRANDÃO, H.C. Características Hidroquímicas das Águas Subterrâneas da Cidade de Manacapuru - Amazonas - Brasil. **Águas Subterrâneas**, [S. l.], 2011.

DAEMON, R.F. Contribuição à Datação da Formação Alter do Chão, Bacia do Amazonas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 05, n. 02, p. 58-84, 1975.

DATTA, P.S. et al. Stable isotope (^{18}O) investigations on the processes controlling fluoride contamination of groundwater. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 24, n. 1, p. 85-96, 1996.

DE BRITO, A. P. et al. Relação entre precipitação e recarga de águas subterrâneas na Amazônia Central. **Águas Subterrâneas**, v. 34, n. 1, p. 39-49, 2020.

DU, S.; LIU, K. Experimental study of transport and transformation of fluorine at water-soil interface. **Water Resour Hydropower Northeast China**, v. 28, n. 1, p. 18–20, 2010.

EDMUNDS, W.M.; SMEDLEY, P.L. **Fluoride in natural waters**. In: ALLOWAY, B. et al. *Essentials of Medical Geology*. Edição Revisada. Dordrecht: Springer, 2013. Cap. 13, p. 311-336.

ELUMALAI, V. et al. Evaluation of high fluoride contaminated fractured rock aquifer in South Africa—Geochemical and chemometric approaches. **Chemosphere**, v. 235, n. 1, p. 1-11, 2019.

FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J. **Hidrogeologia - conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM, 1997. p. 389.

FERREIRA JÚNIOR, J.C. et al. **Limnologia e sensoriamento remoto: Qualidade da água do rio Miriti (Manacapuru/AM) e contribuição para a gestão dos recursos hídricos**. Dissertação (Mestrado em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos). Escola Normal Superior, Universidade do Estado do Amazonas, p. 200. 2019.

FILIZOLA, N.P. et al. Cheias e secas na Amazônia: Breve abordagem de um contraste na maior bacia hidrográfica do globo. **T&C Amazônia**, v. 9, n. 1, p. 42-49, 2006.

FRENCKEN, J. E. Endemic Fluorosis in developing countries, causes, effects and possible solutions. **TNO institute for preventive health care**, 1992.

FUGE, R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry. **Applied Geochemistry**, v. 100, n. 1, p. 393-406, 2019.

FUOCO, I. et al. Fluoride polluted groundwaters in Calabria region (Southern Italy): natural source and remediation. **Water**, v. 13, n. 12, p. 1626, 2021.

GAGO, C. et al. Fluorine sorption by soils developed from various parent materials in Galicia (NW Spain). **Journal of colloid and interface science**, v. 374, n. 1, p. 232-236, 2012.

GASTMANS, Didier et al. Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, São Paulo state (Brazil). **Journal of Hydrology**, v. 535, n. 1, p. 598-611, 2016.

GENXU, W.; GUODONG, C. Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. **Journal of arid environments**, v. 49, n. 3, p. 601-614, 2001.

GHADERPOORI, M. et al. Health risk assessment of fluoride in water distribution network of Mashhad, Iran. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 25, n. 4, p. 851-862, 2019.

GOMEZ, M.L. et al. Arsenic and fluoride in a loess aquifer in the central area of Argentina. **Environmental Geology**, v. 57, n. 1, p. 143-155, 2009.

GOYIT, M.P. et al. Distribution of fluoride in surface and ground water: a case study of Langtang North, Plateau State, Nigeria. **International Journal of Biological and Chemical Sciences**, v. 12, n. 2, p. 1057-1067, 2018.

GRAY, C.W. Fluorine in soils under pasture following long-term application of phosphate fertiliser in New Zealand. **Geoderma Regional**, v. 14, n. 1, p. 1-7, 2018.

GUPTA, A.K.; AYOUB, S. **Fluoride in drinking water: A Global Perspective**. In: Fluoride in drinking water: status, issues, and solutions. 1 ed. Flórida: CRC Press, 2016. Cap 1, p. 1-8.

GUTOWSKA, I. et al. **Fluorine, F**. In: KALISINSKA, E. Mammals and Birds as Bioindicators of Trace Element Contaminations in Terrestrial Environments. 1 ed. Suíça: Springer, 2019. Cap. 15, p. 533-561.

HAJI, M. et al. Geochemical evolution of fluoride and implication for F⁻ enrichment in groundwater: Example from the Bilate River Basin of Southern Main Ethiopian Rift. **Water**, v. 10, n. 12, p. 1799, 2018.

HARRINGTON, L.F. et al. Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 267, n. 2, p. 302-313, 2003.

HE, X. et al. Groundwater arsenic and fluoride and associated arsenicosis and fluorosis in China: occurrence, distribution and management. **Exposure and health**, v. 12, n. 3, p. 355-368, 2020.

HE, L. et al. Fluorine enrichment of vegetables and soil around an abandoned aluminium plant and its risk to human health. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 43, n. 3, p. 1137-1154, 2021.

HONG, B. et al. Fluoride in soil and plant. **Korean Journal of Agricultural Science**, v. 43, n. 4, p. 522-536, 2016.

HUANG, P.M.; JACKSON, M.L. Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. **Soil Science Society of America, Proceedings**, v. 29, n. 1, p. 661-665, 1965.

HURTADO, R.; GARDEA-TORRESDEY, J. Environmental evaluation of fluoride in drinking water at “Los altos de Jalisco,” in the central Mexico region. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 67, n. 20, p. 1741-1753, 2004.

HYPOLITO, R. et al. Fluoreto nas águas subterrâneas dos aquíferos Tubarão e Cristalino, região de Salto-Indaiatuba (SP). **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 715-726, 2010.

KHAN, S.M.M.N.; RAVIKUMAR, A. Role of alkalinity for the release of fluoride in the groundwater of Tiruchengode Taluk, Namakkal District, Tamilnadu, India. **Chemical Science Transactions**, v. 2, n. S1, p. S302-S308, 2013.

KIM, K.; JEONG, G.Y. Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwaters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula. **Chemosphere**, v. 58, n. 10, p. 1399-1408, 2005.

KVANDE, H. The aluminum smelting process. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 56, n. 5 Suppl, p. S2, 2014.

LIU, S. et al. Advances and migration and transformation rules of fluorine in soil-vegetation system. **Soil and Fertilizer Sciences in China**, v. 1, n. 1, p. 1-5, 2011.

LIU, X. et al. Geochemical process of fluorine in soil. **Chinese Journal of Geochemistry**, v. 33, n. 3, p. 277-279, 2014.

MAHAPATRA, M.K. et al. Fluorosis first reported in Naupada district of Orissa India. **Ecology, Environment and Conservation**, v. 11, n. 2, p. 277-280, 2005.

MAIA, M.A.M.; MARMOS, J.L. **Geodiversidade do estado do Amazonas**. Manaus: CPRM, 2010. 275p.

MARIER, J.R.; ROSE, D. **Environmental Fluoride**. Canadá: NRC Publications, 1971. 38p.

MARTINEZ-MIER, E.A. et al. Development of gold standard ion-selective electrode-based methods for fluoride analysis. **Caries research**, v. 45, n. 1, p. 3-12, 2011.

MIKKONEN, H.G. et al. Environmental and anthropogenic influences on ambient background concentrations of fluoride in soil. **Environmental Pollution**, v. 242, n. 1, p. 1838-1849, 2018.

MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A. Fluoride distribution in the environment along the gradient of a phosphate-fertilizer production emission (southern Brazil). **Environmental geochemistry and health**, v. 29, n. 3, p. 179-187, 2007.

MONDAL, D. et al. Fluoride enrichment in an alluvial aquifer with its subsequent effect on human health in Birbhum district, West Bengal, India. **Chemosphere**, v. 168, n. 1, p. 817-824, 2017.

MUKHERJEE, I.; SINGH, U.K. Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: a review on Indian context. **Environmental geochemistry and health**, v. 40, n. 6, p. 2259-2301, 2018.

MUNNA, K. et al. Hydrogeochemistry of High Fluoride Groundwater to Understand the Suitability of Groundwater for Drinking and Irrigation Purposes in Granulite Belt Part of Bhopalpatnam Area, Bijapur District, Chhattisgarh, India. **Journal of the Geological Society of India**, v. 94, n. 3, p. 309-318, 2019.

MURAKAMI, N. et al. High fluorine content of Tertiary igneous rocks from Cape of Ashizuri, Kochi Prefecture, Southwest Japan. **The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists**, v. 78, n. 12, p. 497-504, 1983.

MURRAY, F. Fluoride retention by sandy soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 20, n. 4, p. 361-367, 1983.

MURRAY, F. Fluoride retention in highly leached disturbed soils. **Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical**, v. 7, n. 2, p. 83-95, 1984.

NORDSTROM, D.K.; JENNE, E.A. Fluorite solubility equilibria in selected geothermal waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, n. 2, p. 175-188, 1977.

NORDSTROM, D.K.; SMEDLEY, P.L. Fluoride in Groundwater. 1^a ed. Ontário: The Groundwater Project, 2022. 130 p.

ONIPE, T. et al. A review on the potential sources and health implications of fluoride in groundwater of Sub-Saharan Africa. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 55, n. 9, p. 1078-1093, 2020.

OZSVATH, D.L. Fluoride and environmental health: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 8, n. 1, p. 59-79, 2009.

PADHI, S.; MURALIDHARAN, D. Fluoride occurrence and mobilization in geo-environment of semi-arid. Granite watershed in southern peninsular India. **Environmental Earth Sciences**, v. 66, n. 2, p. 471-479, 2012.

PAYA, P.; BHATT, S.A. Fluoride contamination in groundwater of Patan district, Gujarat, India. **International Journal of Engineering Studies**, v. 2, n. 2, p. 171-177, 2010.

PICKERING, W.F. The mobility of soluble fluoride in soils. **Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical**, v. 9, n. 4, p. 281-308, 1985.

PINHEIRO, H. H. C. et al. Cobertura e vigilância da fluoretação das águas nos municípios com mais de 50 mil habitantes da região norte. In: FRAZÃO, P.; NARVAI, P. C. **Cobertura e vigilância da fluoretação da água no Brasil: municípios com mais de 50 mil habitantes**. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública da USP, 2017. p. 113-130.

PITA, R.C.S. et al. Sistema aquífero Alter do Chão a oeste da cidade de Manaus (AM): processos hidrogeocímicos, origem da salinidade e relações com aquíferos adjacentes. **Geologia USP. Série Científica**, v. 18, n. 1, p. 273-296, 2018.

POSTMA, D. et al. **Geochemical Modelling of Processes Controlling Baseline Compositions of Groundwater**. In: EDMUNDS W.M. & SHAND P. *Natural Groundwater Quality*, 1 ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008. Cap. 4, p. 71-90.

RAO, N.S. The occurrence and behaviour of fluoride in the groundwater of the Lower Vamsadhara River basin, India. **Hydrological sciences journal**, v. 42, n. 6, p. 877-892, 1997.

RASHNOODI, S. et al. Fluoride in groundwater and the incidence of dental fluorosis in Roomeshkan, western Lorestan province. **Journal of Environmental Science Studies**, v. 5, n. 2, p. 2529-2534, 2020.

REDDY, D.V. et al. Fluoride dynamics in the granitic aquifer of the Wailapally watershed, Nalgonda District, India. **Chemical Geology**, v. 269, n. 3-4, p. 278-289, 2010.

REDE VIGIFLUOR. Rede Brasileira de Vigilância da Fluoretação da Água de Abastecimento Público. **Manual de Habilitação do Agente Vigifluor**. São Paulo: CECOL/USP; 2020. 31p.

ROBINSON, W.O.; EDGINGTON, G. Fluorine in soils. **Soil Science**, v. 61, n. 5, p. 341-354, 1946.

ROPELEWSKA, E. et al. Changes in the microbial activity and thermal properties of soil treated with sodium fluoride. **Applied Soil Ecology**, v. 98, n. 1, p. 159-165, 2016.

ROSÁRIO, F.F. et al. Hydrogeology of the western Amazon aquifer system (WAAS). **Journal of South American Earth Sciences**, v. 72, n. 1, p. 375-386, 2016.

RUSINIAK, P. et al. Fluoride ions in groundwater of the Turkana County, Kenya, East Africa. **Acta Geochimica**, v. 40, n. 6, p. 945-960, 2021.

SANTOS, A.C. **Noções de Hidroquímica**. In: FEITOSA, F.A.C. et al. Hidrologia: Conceitos e aplicações. 3 ed. Rio de Janeiro: CPRM/LABHID, 2008. Cap. 5.1, p. 325-357.

SAXENA, V.; AHMED, S. Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. **Environmental geology**, v. 40, n. 9, p. 1084-1087, 2001.

SAXENA, V.; AHMED, S. Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater. **Environmental Geology**, v. 43, n. 6, p. 731-736, 2003.

SERRANO, M.J.G. et al. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. **Chemical Geology**, v. 165, n. 3-4, p. 167-180, 2000.

SHAJI, E. et al. High fluoride in groundwater of Palghat District, Kerala. **Current Science**, v. 1, n. 1, p. 240-245, 2007.

SHI, M. et al. Characteristics and effects of fluorine release from shallow high-fluoride soils. **Environmental Earth Sciences**, v. 78, n. 20, p. 1-10, 2019.

SINGH, Gayatri et al. Fluoride distribution and contamination in the water, soil and plants continuum and its remedial technologies, an Indian perspective—a review. **Environmental Pollution**, v. 239, n. 1, p. 95-108, 2018.

Sistema de Informações de Águas Subterrâneas – **SIAGAS**. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <<http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/>>. Acesso em: 20 de fev. de 2022.

SIVASANKAR, V. et al. **Fluoride: A World Ubiquitous Compound, Its Chemistry, and Ways of Contamination**. In: Surface Modified Carbons as Scavengers for Fluoride from Water. 1 ed. Suíça: Springer, 2016. Cap 2, p. 5-32.

SLADE, G.D. et al. Water fluoridation and dental caries in US children and adolescents. **Journal of Dental Research**, v. 97, n. 10, p. 1122-1128, 2018.

SMEDLEY, P.L. et al. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. **Applied geochemistry**, v. 17, n. 3, p. 259-284, 2002.

SOUZA, E.L.S. et al. Síntese da hidrogeologia nas bacias sedimentares do Amazonas e do Solimões: Sistemas Aquíferos Içá-Solimões e Alter do Chão. **Geologia USP. Série Científica**, v. 13, n. 1, p. 107-117, 2013.

SOUZA, L.S.B. Mapeamento de Aquíferos na Cidade de Manaus (AM): Utilizando perfilagem geofísica de poço e sondagem elétrica vertical. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 24, n. 1, p. 443-443, 2006.

TANOYAYI, G. Distribution of fluoride in the phosphorite mining area of hahotoe-Kpogame (Togo). **Journal of Health and Pollution**, v. 6, n. 10, p. 84-94, 2016.

TAVENER, S.J.; Clark, J.H. **Fluorine: Friend or Foe? A green chemist's perspective**. In: TRESSAUD, A. Fluorine and the environment: Agrochemicals, archaeology, green chemistry and water. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. Cap. 5, p. 177-202.

TAVES, D.R. Separation of fluoride by rapid diffusion using hexamethyldisiloxane. **Talanta**, v. 15, n. 9, p. 969-974, 1968.

TEIXEIRA, P.C. et al. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Embrapa, 2017. p. 438 – 525.

TERRA, L.G. **Diagnóstico de Fluoreto nas Águas do Sistema Aquífero Guarani na Região de Santa Maria, Rio Grande do Sul**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, p. 93, 2015.

VIJAYA, L.D. et al. Fluoride content in cultivated soils of Narkatpally Mandal of Nalgonda District, Telangana. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 5, n. 1, p. 2769-2778, 2016.

WAN, K. et al. Removal of fluoride from industrial wastewater by using different adsorbents: A review. **Science of the Total Environment**, v. 773, p. 145535, 2021.

WANG, W. et al. Adsorption and leaching of fluoride in soils of China. **Fluoride**, v. 35, n. 2, p. 122-129, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Fluorides**. Environmental Health Criteria 227. Geneva, Switzerland. 2002.

XIE, X. et al. Effects of recharge and discharge on $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ composition and chloride concentration of high arsenic/fluoride groundwater from the Datong Basin, Northern China. **Water environment research**, v. 85, n. 2, p. 113-123, 2013.

YOUNG, S.M. et al. Factors controlling fluoride contents of groundwater in north-central and northwestern Sri Lanka. **Environmental Earth Sciences**, v. 63, n. 6, p. 1333-1342, 2011.

ZHU Y. et al. Effects of sediment lithology and groundwater hydrochemical characteristics on fluorine transport at water-soil interface. **Geological Science and Technology Information**, v. 34, n. 1, p. 160-165, 2015.

ZHUANG, J.; YU, G. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. **Chemosphere**, v. 49, n. 6, p. 619-628, 2002.

APÊNDICE B – Planilha de Campo para Registro da Amostra de Solo

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

FACULDADE DE ODONTOLOGIA – FAO/UFAM

Projeto de Pesquisa: Análise Hidrogeoquímica da Concentração de Flúor no Solo e na Água de Abastecimento Público de Manacapuru-AM



UFAM



PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO
EM ODONTOLOGIA

PLANILHA DE CAMPO PARA REGISTRO DA AMOSTRA DE SOLO

Município: Manacapuru - AM

Nome do Poço: _____

Endereço: _____

Nº da Amostra: _____

Responsável pela Coleta: _____

Presença de Contaminantes Antrópicos: NÃO SIM

Observações: _____

Origem

Público

Privado

ÁREA DE INDÚSTRIA

DEJETOS HUMANOS

OUTRO:

1ª Camada

CONSISTÊNCIA

SECA:

- SOLTA
 MACIA
 LIG. DURA
 DURA
 MUITO DURA
 EXTRA DURA

UMIDA:

- SOLTA
 FIRME
 MUITO FRIÁVEL
 FRIÁVEL
 MUITO FIRME
 EXTRA FIRME

TEXTURA

- AREIA
 AREIA FRANCA
 FRANCO-ARENOSA
 FRANCO
 FRANCO-ARGILOARENOSA
 FRANCO-ARGILOSSILTOSA
 FRANCO-ARGILOSA
 FRANCO-SILTOSA

- ARGILA
 ARGILOARENOSA
 ARGILOSSILTOSA
 SILTE
 MUITO ARGILOSA
 ORGÂNICA
 ORGÂNICA FIBROSA
 INDISCRIMINADA

OBSERVAÇÕES:

2ª Camada

CONSISTÊNCIA

SECA:

- SOLTA
- MACIA
- LIG. DURA
- DURA
- MUITO DURA
- EXTRA DURA

UMIDA:

- SOLTA
- FIRME
- MUITO FRIÁVEL
- FRIÁVEL
- MUITO FIRME
- EXTRA FIRME

TEXTURA

- AREIA
- AREIA FRANCA
- FRANCO-ARENOSA
- FRANCO
- FRANCO-ARGILOARENOSA
- FRANCO-ARGILOSSILTOSA
- FRANCO-ARGILOSA
- FRANCO-SILTOSA

- ARGILA
- ARGILOARENOSA
- ARGILOSSILTOSA
- SILTE
- MUITO ARGILOSA
- ORGÂNICA
- ORGÂNICA FIBROSA
- INDISCRIMINADA

OBSERVAÇÕES:

3ª Camada

CONSISTÊNCIA

SECA:

- SOLTA
- MACIA
- LIG. DURA
- DURA
- MUITO DURA
- EXTRA DURA

UMIDA:

- SOLTA
- FIRME
- MUITO FRIÁVEL
- FRIÁVEL
- MUITO FIRME
- EXTRA FIRME

TEXTURA

- AREIA
- AREIA FRANCA
- FRANCO-ARENOSA
- FRANCO
- FRANCO-ARGILOARENOSA
- FRANCO-ARGILOSSILTOSA
- FRANCO-ARGILOSA
- FRANCO-SILTOSA

- ARGILA
- ARGILOARENOSA
- ARGILOSSILTOSA
- SILTE
- MUITO ARGILOSA
- ORGÂNICA
- ORGÂNICA FIBROSA
- INDISCRIMINADA

OBSERVAÇÕES:

4ª Camada

CONSISTÊNCIA

SECA:

- SOLTA
 MACIA
 LIG. DURA
 DURA
 MUITO DURA
 EXTRA DURA

UMIDA:

- SOLTA
 FIRME
 MUITO FRIÁVEL
 FRIÁVEL
 MUITO FIRME
 EXTRA FIRME

TEXTURA

- AREIA
 AREIA FRANCA
 FRANCO-ARENOSA
 FRANCO
 FRANCO-ARGILOARENOSA
 FRANCO-ARGILOSSILTOSA
 FRANCO-ARGILOSA
 FRANCO-SILTOSA

- ARGILA
 ARGILOARENOSA
 ARGILOSSILTOSA
 SILTE
 MUITO ARGILOSA
 ORGÂNICA
 ORGÂNICA FIBROSA
 INDISCRIMINADA

OBSERVAÇÕES:

5ª Camada

CONSISTÊNCIA

SECA:

- SOLTA
 MACIA
 LIG. DURA
 DURA
 MUITO DURA
 EXTRA DURA

UMIDA:

- SOLTA
 FIRME
 MUITO FRIÁVEL
 FRIÁVEL
 MUITO FIRME
 EXTRA FIRME

TEXTURA

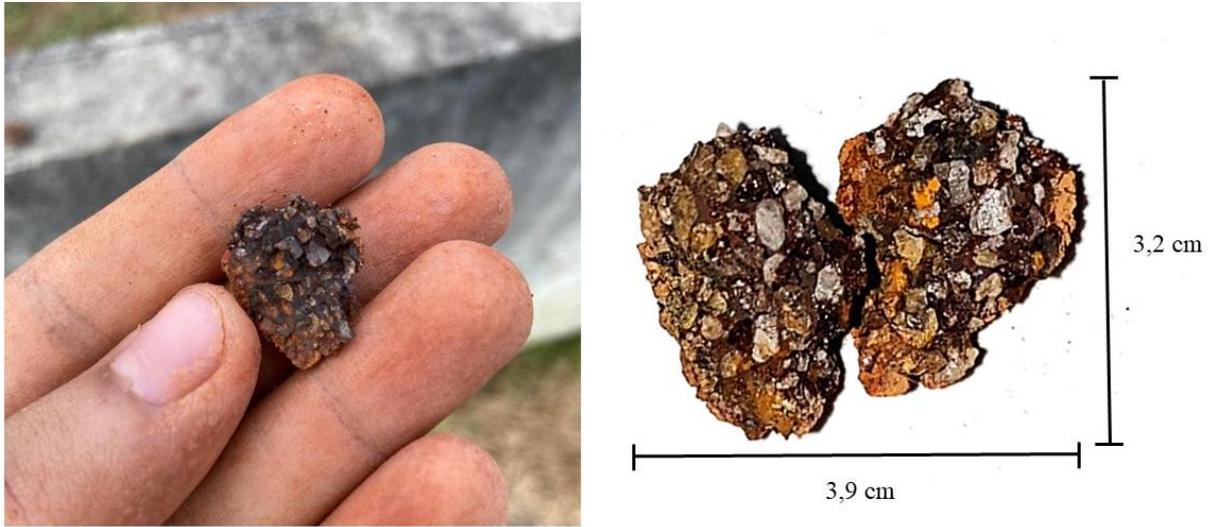
- AREIA
 AREIA FRANCA
 FRANCO-ARENOSA
 FRANCO
 FRANCO-ARGILOARENOSA
 FRANCO-ARGILOSSILTOSA
 FRANCO-ARGILOSA
 FRANCO-SILTOSA

- ARGILA
 ARGILOARENOSA
 ARGILOSSILTOSA
 SILTE
 MUITO ARGILOSA
 ORGÂNICA
 ORGÂNICA FIBROSA
 INDISCRIMINADA

OBSERVAÇÕES:

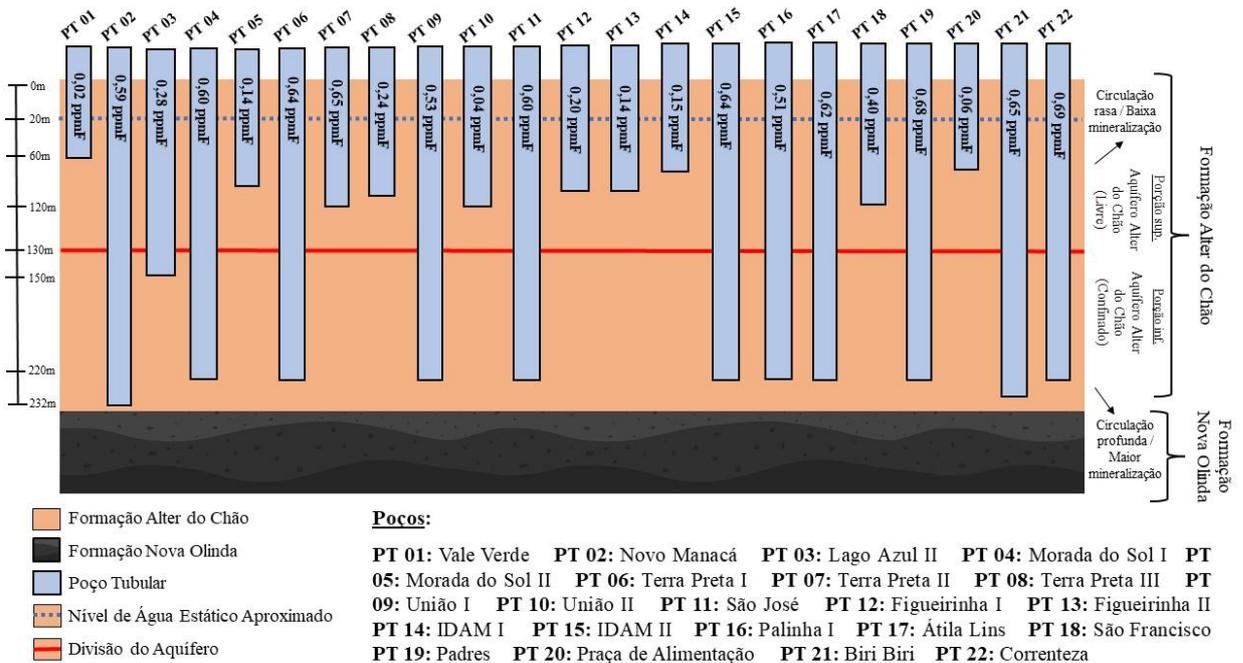
ANEXOS

Figura 13: Presença de agregados minerais de aspecto ferroso encontrados no ato da trada-gem e que, na maioria das unidades geológicas, impossibilitou o alcance de maiores aprofun-damentos no solo da coleta.



Fonte: O autor (2022)

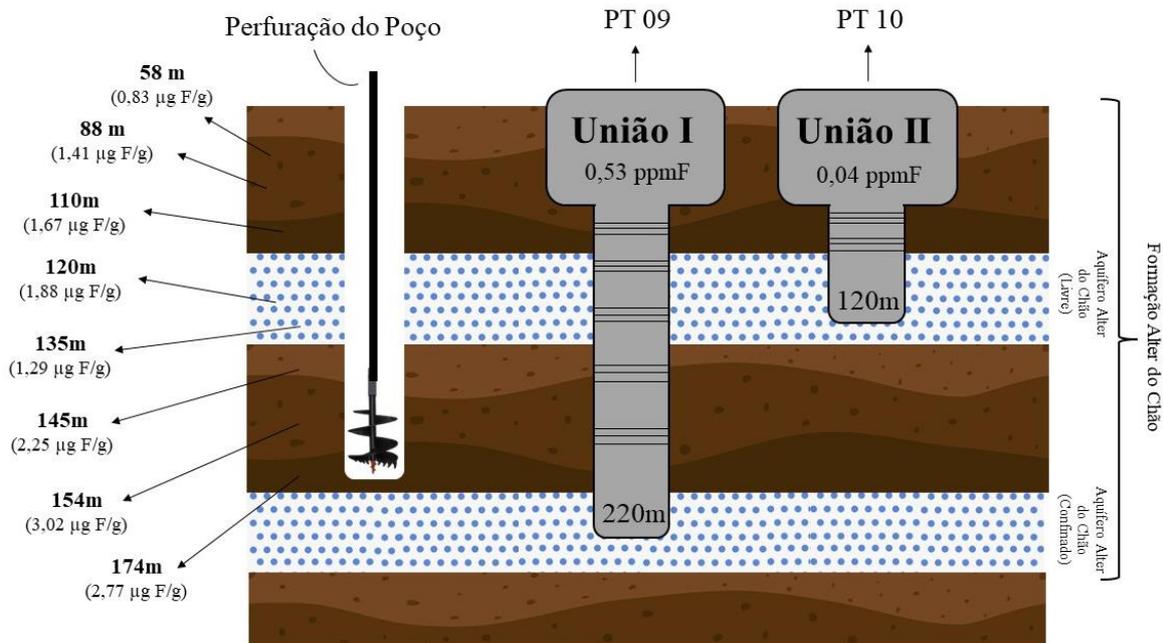
Figura 14: Esquema representativo da localização hidrogeológica dos poços em relação à concentração de fluoreto identificado nas amostras de água de Manacapuru – AM.



Fonte: O Autor (2022)

Nota: Baseado no modelo esquemático conceitual das porções rasas e profundas do Aquífero Alter do Chão em Manaus proposto por Pita et al. (2018). Dados de profundidade dos poços obtidos no Sistema de Infor-mações de Águas Subterrâneas – SIAGAS/CPRM (2021)

Figura 15: Concentração de F no solo e na água relacionada à profundidade: FS em H₂O encontrado em sedimentos profundos, ppm F na água e as respectivas profundidades dos poços União I e II, Manacapuru – AM.



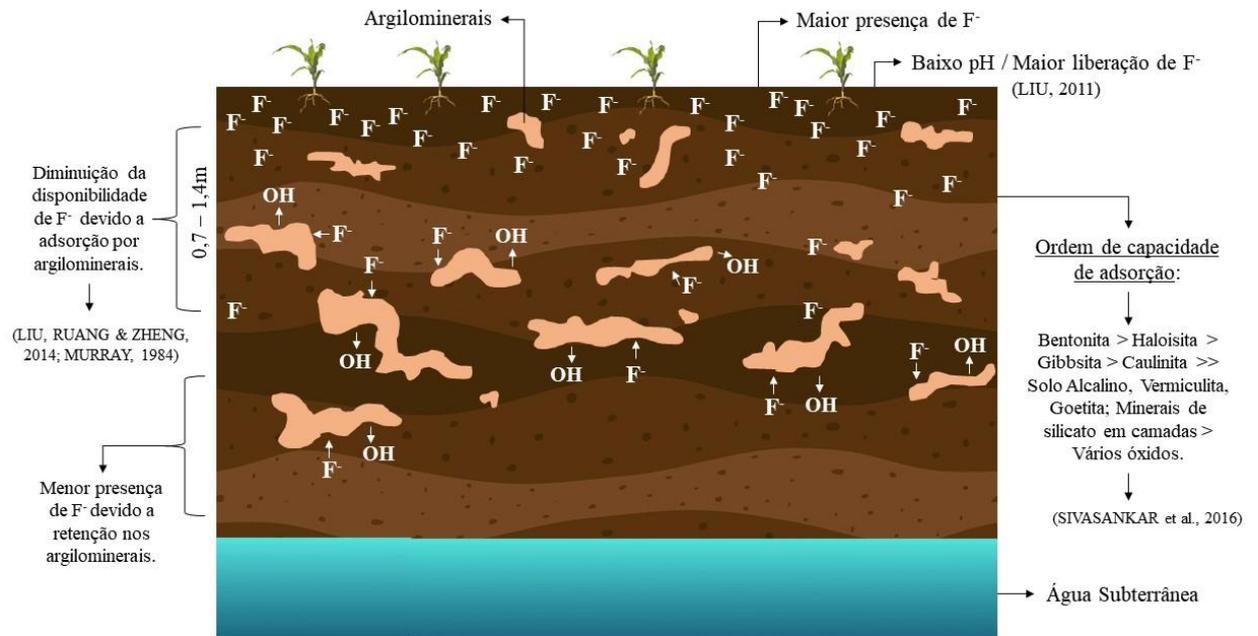
Fonte: O autor (2022)

Figura 16: A – Argila agregada na broca de perfuração e que foi coletada para análise. B – Variabilidade do aspecto visual dos argilominerais presentes na amostra.



Fonte: O autor (2022)

Figura 17: Dinâmica de retenção de flúor em argilominerais e sua interferência na migração de fluoreto para as águas subterrâneas.



Fonte: O autor (2022)

Quadro 5 – Localização dos filtros de captação da água subterrânea de 08 poços de Manacapuru-AM.

Poços com mais de 220 m										Poços entre 104 e 120 m					
Correnteza (0,69 ppm F)		Biri Biri (0,65 ppm F)		Terra Preta I (0,64 ppm F)		São José (0,60 ppm F)		Novo Manacá (0,59 ppm F)		Morada do Sol I (0,60 ppm F)		Morada do Sol II (0,14 ppm F)		Terra Preta II (0,65 ppm F)	
De (m):	Até (m):	De (m):	Até (m):	De (m):	Até (m):	De (m):	Até (m):	De (m):	Até (m):	De (m):	Até (m):	De (m):	Até (m):	De (m):	Até (m):
76	80	53	60	52	68	64	80	72	80	40	48	44	76	48	56
100	108	68	84	88	104	88	100	84	100	72	80	84	92	68	84
116	120	172	176	136	152	132	140	104	116	112	120	-	-	96	104
132	140	192	204	196	208	156	164	140	148	124	132	-	-	-	-
148	152	216	224	-	-	200	216	216	228	204	220	-	-	-	-
164	172	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
188	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
212	216	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: O Autor (2022).

Nota: Dados obtidos do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas – SIAGAS/CPRM.