

Artigo de Pesquisa

LEVANTAMENTO DE CONTAMINAÇÕES GEOGÊNICAS E ANTRÓPICAS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA CIDADE DE NOVO AIRÃO**Survey of geogenic and anthropic groundwater contamination in the city of Novo Airão, Amazonas state, Brazil**Amanda O. Ribeiro¹, Ingo Wahnfried², Lucindo Antunes Fernandes Neto³

¹ Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Geociências, Manaus, Brasil. E-mail: aorm64@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-3427-9447>

² Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Geociências, Manaus, Brasil. E-mail: iwahnfried@ufam.edu.br

 <https://orcid.org/0009-0000-5462-4669>

³ Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Manaus, Brasil. E-mail: lucindofernandes@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-4258-074X>

Recebido em 27/03/2023 e aceito em 13/09/2023

RESUMO: Modelos hidroquímicos de águas subterrâneas identificaram áreas com alta probabilidade de ocorrência de arsênio, manganês, ferro e alumínio no mundo. Estudos desenvolvidos na região amazônica utilizaram dados de geologia, solo, clima e topografia para verificar a ocorrência desses metais em águas subterrâneas. Além disso, a ausência de sistemas de coleta e tratamento de efluentes líquidos impacta negativamente a qualidade da água subterrânea em aquíferos freáticos. O presente artigo caracteriza a hidroquímica de aquíferos freáticos na área urbana de Novo Airão/AM, e identificando a ocorrência de contaminações. As amostras foram coletadas em 21 poços tubulares utilizados pela população. Medições de pH, Eh, temperatura e alcalinidade foram feitas in-situ. Ânions e cátions foram analisados em Manaus. Sete dos 21 resultados das análises estavam dentro dos limites aceitáveis de erro do equilíbrio iônico. Quatro das sete apresentavam concentrações acima do valor máximo permitido (VMP) para alumínio, e em concentrações elevadas, mas dentro de VMP para nitrato. Uma amostra apresentou valor acima de VMP para manganês e ferro, e esta teve a maior concentração de arsênio, associação encontrada em outras áreas da Amazônia. Apenas duas amostras estavam com todos os valores dentro do permitido. A falta de dados geológicos consistentes nos poços analisados impediu a identificação dos processos de mobilização dos contaminantes geogênicos na água. Já a contaminação por nitrato muito provavelmente tem origem nos sistemas de destinação de efluentes in-situ, como fossas negras e sépticas, uma vez que a cidade não possui rede de coleta e tratamento de efluentes líquidos.

Palavras-chave: Hidrogeologia; Contaminação geogênica; Nitrato; Novo Airão.

ABSTRACT: Global hydrochemical groundwater models have identified areas with a high probability of arsenic, manganese, iron and aluminum occurrence. Driven by these results, studies carried out in the Amazon region used data from geology, soil, climate and topography to verify the occurrence of these metals in groundwater. In addition, the absence of wastewater collection and treatment systems

negatively impacts groundwater quality. This article presents the hydrochemical characterization of aquifers in the urban area of Novo Airão, State of Amazonas, Brazil, and identifies wells where contamination is present. Samples were collected from 21 tube wells used by the population. Measurements of pH, Eh, temperature and alkalinity were taken in-situ. Anions and cations were analyzed in Manaus. Seven of the 21 analysis results were within acceptable ionic balance error limits. Four of the seven had concentrations above drinking water quality standards (DWQS) for aluminum, and at high concentrations but within DWQS for nitrate. One sample had a value above DWQS for manganese and iron, and also had the highest concentration of arsenic, although within DWQS. This Fe+Mn+As association was also found in other areas of the Amazon. Only two samples had all values within DWQS. The lack of consistent geological data in the analyzed wells prevented the identification of the geogenic contaminant mobilization processes. Nitrate contamination most likely originates from in-situ effluent disposal systems, such as cesspits, since Novo Airão does not have a wastewater collection and treatment network.

Keywords: Hydrogeology; Geogenic contamination; Nitrate, Novo Airão.

RESUME: Les modèles mondiaux d'eaux souterraines hydrochimiques ont identifié des zones à forte probabilité d'occurrence d'arsenic, de manganèse, de fer et d'aluminium. Fortes de ces résultats, des études menées dans la région amazonienne ont utilisé des données géologiques, pédologiques, climatiques et topographiques pour vérifier la présence de ces métaux dans les eaux souterraines. De plus, l'absence de systèmes de collecte et de traitement des effluents liquides a un impact négatif sur la qualité des eaux souterraines dans les aquifères souterrains. Cet article présente la caractérisation hydrochimique des aquifères souterrains dans la zone urbaine de Novo Airão, État d'Amazonas, Brésil, et identifie les puits où la contamination est présente. Des échantillons ont été prélevés dans 21 puits tubulaires utilisés par la population. Des mesures de pH, Eh, de température et d'alcalinité ont été prises in situ. Les anions et les cations ont été analysés à Manaus. Sept des 21 résultats d'analyse se situaient dans les limites acceptables d'erreur d'équilibre ionique. Quatre des sept présentaient des concentrations supérieures à la concentration maximale acceptable (CMA) pour l'aluminium, et à des concentrations élevées mais à l'intérieur de la CMA pour le nitrate. Un échantillon avait une valeur supérieure au CMA pour le manganèse et le fer, et celui-ci avait la plus forte concentration d'arsenic, une association trouvée dans d'autres régions de l'Amazonie. Seuls deux échantillons avaient toutes les valeurs dans la plage autorisée. Le manque de données géologiques cohérentes dans les puits analysés a empêché l'identification des processus de mobilisation des contaminants géogéniques dans l'eau. La contamination par les nitrates provient très probablement des systèmes d'évacuation des effluents in situ, tels que les fosses noires et septiques, puisque la ville ne dispose pas d'un réseau de collecte et de traitement des effluents liquides.

Mots clés: Hydrogéologie; Contamination géogénique; Nitrate; Novo Airão.

INTRODUÇÃO

As características químicas da água dependem da sua interação com o meio. Em águas subterrâneas essas características estão associadas à superfície e subsuperfície, como sedimentos e rochas. Caso essa água não esteja dentro dos padrões de potabilidade estipulados pela Portaria de Consolidação 888/2021 do Ministério da Saúde, que define o valor máximo permitido (VMP) para cada soluto, ela não poderá ser utilizada para consumo humano. Dentre os principais metais e semimetais encontrados na água que são potencialmente prejudiciais à saúde estão arsênio, chumbo, cobre, zinco, cromo, mercúrio e flúor. Já elementos como alumínio, ferro, manganês, sódio e sulfato possuem VMPs por conta das alterações organolépticas que causam na água, sem necessariamente implicar riscos à saúde. Contaminações de água originadas pela ação humana são denominadas contaminações antrópicas, já as que não são originadas pela ação humana são contaminações geogênicas. Em países como Vietnã, Paquistão e China, o consumo

dos recursos hídricos subterrâneos sem a constatação da potabilidade da água levou milhões de pessoas a sofrerem consequências da ingestão crônica do arsênio presente nos aquíferos (BERG *et al.*, 2001). Estudos realizados na Amazônia, tanto no Peru quanto no Brasil, encontraram arsênio, manganês e ferro em poços localizados principalmente em sedimentos recentes, com profundidades de até 30 m (DE MEYER *et al.*, 2017; DE MEYER *et al.*, 2023).

As primeiras contaminações geogênicas detectadas em água subterrânea foram estudadas no final da década de 80, em Bangladesh, na Índia, e em 1998 no Vietnã (KINNIBURGH; SMEDLEY, 2002). Entre 30 e 35 milhões de pessoas foram expostas ao arsênio por meio do consumo de água subterrânea com concentrações acima 50 mg/L nestas regiões, e até 6 milhões em Bengala Ocidental/Índia. O arsênio é altamente tóxico, pode provocar distúrbios na pele e até alguns tipos de câncer (KINNIBURGH; SMEDLEY, 2001) caso seja consumido frequentemente e acima do limite de 0,01mg/L estipulado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), o mesmo estipulado pela Portaria de Consolidação 888/2021 do Ministério da Saúde. O arsênio geogênico encontra-se adsorvido em superfícies intempéricas nos grãos dos sedimentos, associado aos óxidos e hidróxidos de ferro. O elemento torna-se móvel na água em condições de pH entre 6,5 e 8,5, potencial de oxidação/redução (Eh) negativo e ambiente ricos em matéria orgânica (KINNIBURGH; SMEDLEY, 2002). Com estudos realizados no sudeste asiático, Winkel *et al.*, (2008) e Amini *et al.*, (2008) identificaram os fatores que influenciam a ocorrência da contaminação geogênica: baixa concentração de oxigênio dissolvido, topografia plana como planícies de inundação e deltas, e presença de sedimentos recentes (Holoceno). Baseando-se nestes parâmetros, Amini *et al.* (2008) elaboraram um mapa mundial de probabilidade de ocorrência de arsênio. Neste mapa, a Bacia Amazônica possui alto potencial de presença de arsênio em água subterrânea (Figura 1).

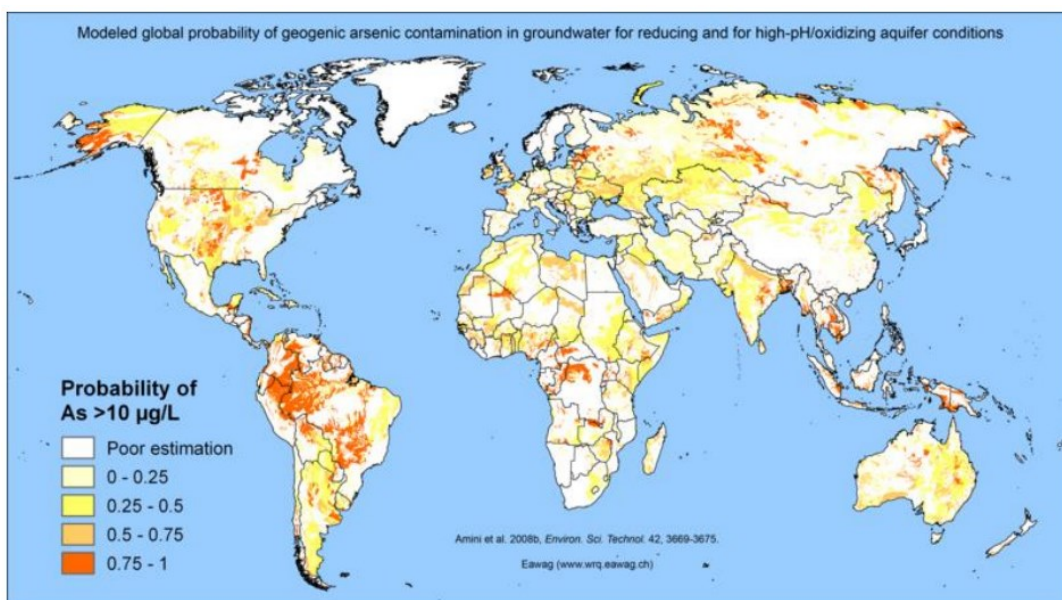


Figura 1. Mapa global de risco de contaminação geogênica por arsênio. **Fonte:** Amini *et al.*, (2008).

Entre os contaminantes antrópicos de água subterrânea, Varnier *et al.* (2019) afirmam que o nitrato é o contaminante de maior ocorrência, tanto no Brasil quanto no exterior,

fazendo com que seja mundialmente utilizado como indicador de contaminação das águas subterrâneas. A quantidade de fontes disseminadas por conta da falta crônica de sistemas de esgotamento sanitário são o principal motivo da ampla presença do nitrato de origem antrópica. Segundo o Atlas Esgotos, apenas 61% da população brasileira é atendida por sistemas de coleta de esgotos, e no Amazonas este número cai para 22% (ANA, 2017a). Nas sedes municipais de pequeno e médio porte, a situação se agrava ainda mais. Os dados mais atualizados, de 2017, mostram que na área urbana de Novo Airão 21,7% dos habitantes usavam fossas sépticas, 1,8% tinham seus efluentes líquidos coletados, porém não tratados, e 76,5% lançavam seu esgoto diretamente em cursos superficiais de água (ANA, 2017b).

O presente trabalho buscou investigar a presença de contaminantes geogênicos e antrópicos em águas subterrâneas de aquíferos freáticos na região de Novo Airão, com foco no arsênio, alumínio, ferro, manganês e nitrato.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir o objetivo proposto nesse estudo foram realizadas as seguintes etapas:

Aquisição de dados em SIG e levantamento de poços para amostragem

Na primeira etapa deste trabalho se fez necessário realizar um levantamento de dados dos poços existentes na região, utilizando o Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) da CPRM. Na época do levantamento (entre agosto de 2018 e fevereiro de 2019) o município possuía 97 poços registrados, a maioria sem informações geológicas. Também foram consultados os sítios eletrônicos de órgãos governamentais da educação (Secretaria Municipal de Educação e Secretaria Estadual de Educação) para obter a localização das escolas públicas, e informações cedidas pela Companhia de Saneamento e Abastecimento de Novo Airão (COSANA), empresa responsável pela administração dos poços no município. Foi utilizado o *Geobank* da CPRM para aquisição de dados geológicos que auxiliaram na produção dos mapas e contexto regional (Figura 2).

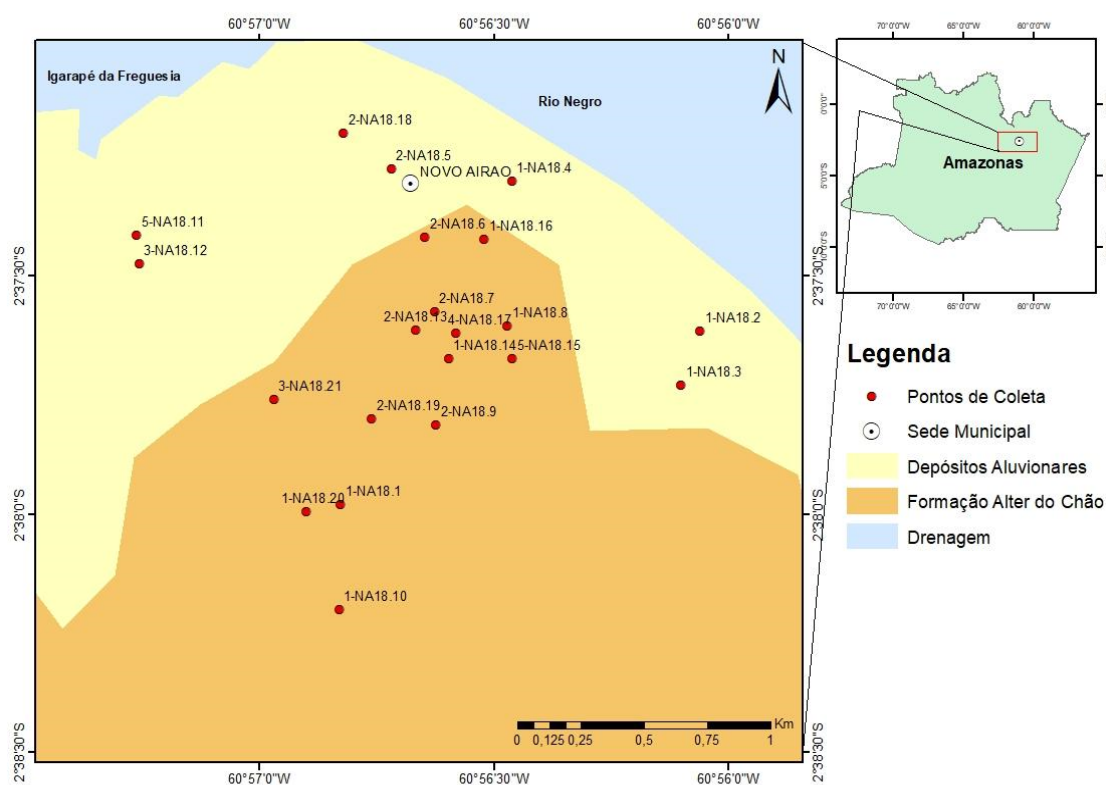


Figura 2. Mapa de localização dos pontos de coleta. **Fonte:** CPRM (2010).

Amostragem de água subterrânea

As coletas de amostra de água dos poços selecionados foram realizadas em duas etapas, devido às restrições de tempo em cada etapa de campo e à seleção dos poços. Os procedimentos de coleta foram realizados seguindo os protocolos sugerido pela Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (*US Environment Protection Agency – EPA*) (USEPA, 2015). Segundo estes protocolos, a amostragem de água deve ser realizada o mais próximo da abertura do poço, antes de qualquer sistema de armazenamento, como caixa de água, para evitar a sua oxidação e contaminação na tubulação. Assim são evitados a precipitação de íons e alteração das concentrações dos constituintes originais presente na água, gerando resultados representativos da qualidade da água do aquífero.

Tubos, conexões e mangueiras foram utilizados para desviar a água do poço em bombeamento para um recipiente, no fundo do qual foi inserido o tubo com a água desviada do poço. A boca do tubo foi sempre posicionada no fundo do recipiente, de modo a gerar fluxo ascendente. Em um suporte de apoio no topo do recipiente foram inseridos sensores de condutividade elétrica (CE) (YSI 30); de potencial hidrogeniônico (pH); potencial de oxirredução (ORP, ou Eh) e temperatura (t) da marca Jenwey, acoplados à unidade leitora da mesma marca, modelo 350 (Figura 3A). As medições foram feitas durante o bombeamento. O fluxo ascendente da água fez com que esta passasse pelos sensores antes de entrar em contato com o ar atmosférico, garantindo que os parâmetros não fossem alterados por este contato. O bombeamento do poço foi mantido constante até que os parâmetros medidos ficassem estáveis por cinco minutos, indicando que a água que estava saindo era

representativa do aquífero, sem influência de água estagnada no poço ou nos tubos edutores. A amostragem foi realizada sempre após a estabilização. A água foi coletada com seringas descartáveis, retirando-a por sucção a partir do recipiente aberto. A cada amostragem a seringa era ambientada com a água do poço, assim como os frascos. Foi possível reutilizar as seringas para várias coletas, pois a água dos poços possui baixa concentração de ânions e cátions. Todas as amostras foram filtradas com filtro de acetado de celulose de 0,45 μm , colocado na ponta da seringa, evitando assim passagem de partículas sólidas. Para o acondicionamento das amostras de água foram utilizados tubos do tipo Falcon de 50 mL, respectivamente, para cátions e ânions. A água utilizada para realização de análise de alcalinidade foi coletada sem filtro, e acondicionada em frasco de polipropileno de 200 mL (Figura 3B). Todos os frascos foram etiquetados com fita plástica e caneta marcador permanente, para que os dados não fossem removidos caso ficassem molhados. A conservação das amostras para análise de cátions foi realizada adicionando seis gotas de ácido nítrico (0,01 M) no tubo, para a redução do pH abaixo de 2, evitando a oxidação e precipitação dos íons. Para o transporte as amostras foram acondicionadas em caixa térmica com gelo. Uma vez em Manaus, elas foram colocadas na geladeira do laboratório de geoquímica da Universidade Federal do Amazonas, até que fossem levadas para análise. Ao todo foram coletadas 21 amostras nos poços enumerados na Tabela 1.

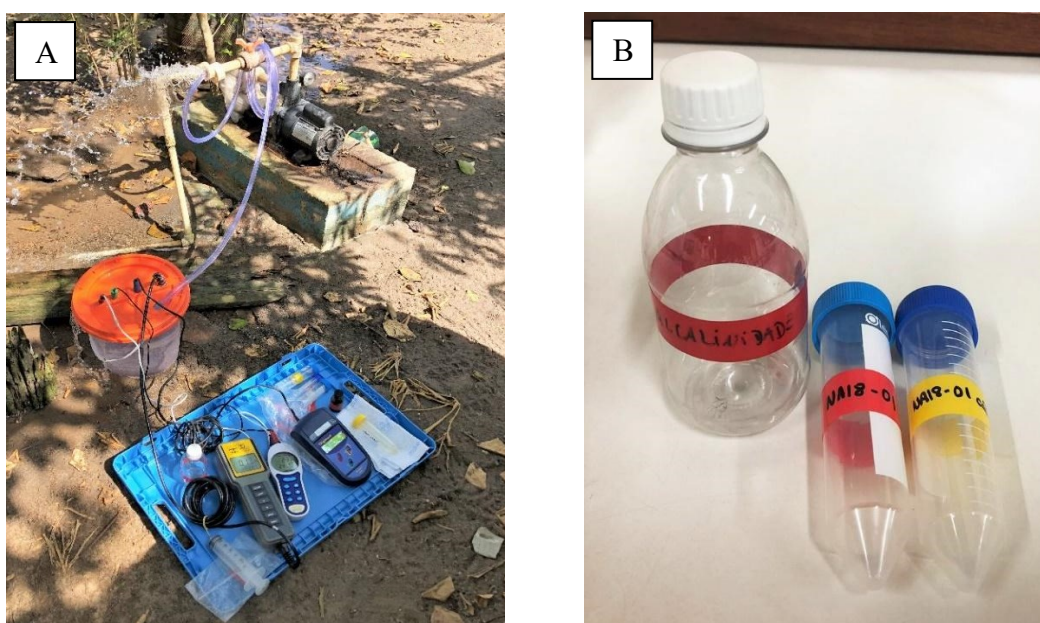


Figura 3. (A) Esquema realizado para a obtenção dos resultados físico-químicos; (B) Frascos utilizados na coleta. **Fonte:** Autores (2023).

Tabela 1. Dados dos 21 pontos de coleta, com parâmetros físico-químicos medidos no momento da amostragem, durante bombeamento, após sua estabilização. Abreviações são apresentadas na base da tabela.

Amostra	Latitude (Km)	Longitude (Km)	Profundidade (m)	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Eh (mV)	pH	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)
NA18.1	-2,633	-60,947	26	26	7,6	4,07	28,3
NA18.2	-2,626	-60,934	23	31,4	10	4,27	29
NA18.3	-2,628	-60,935	23	27,3	19	3,81	28,9

Amostra	Latitude (Km)	Longitude (Km)	Profundidade (m)	CE ($\mu\text{S/cm}$)	Eh (mV)	pH	Temp. (C°)
NA18.4	-2,621	-60,941	24	95,9	7	4,09	28,7
NA18.5	-2,621	-60,945	25	0,13	20	3,85	28,3
NA18.6	-2,623	-60,944	23	132,4	20,6	3,8	30,3
NA18.7	-2,626	-60,943	40	156,9	22	3,83	7,21
NA18.8	-2,626	-60,941	30	47,9	-4,6	4,3	28,1
NA18.9	-2,630	-60,943	60	131,2	33	3,5	28,7
NA18.10	-2,636	-60,947	30	23,9	27	3,8	27,5
NA18.11	-2,620	-60,954	60	22,2	26,3	3,7	27,7
NA18.12	-2,630	-60,954	36	15,3	24	3,7	27,1
NA18.13	-2,626	-60,943	100	103,3	27,3	3,7	28,2
NA18.14	-2,627	-60,943	60	173	-94	5,8	28
NA18.15	-2,627	-60,941	20	40	45,3	4,9	27,8
NA18.16	-2,623	-60,942	28	84	33	6,5	28,9
NA18.17	-2,627	-60,943	28	156	8,3	4	30,4
NA18.18	-2,620	-60,947	24	97,7	15,6	3,9	28,4
NA18.19	-2,630	-60,946	26	248,9	44	3,4	30,3
NA18.20	-2,633	-60,948	22	33,1	16	3,9	27
NA18.21	-2,629	-60,949	25	29	24,6	3,7	27,6

CE: condutividade elétrica; Eh: potencial de oxidação/redução; Temp.: temperatura da água; Prof.: profundidade total do poço. **Fonte:** Adaptado de Carvalho, 1994.

Análises Químicas

Alcalinidade

A determinação da alcalinidade foi realizada ainda em campo em período sempre inferior a 24 h após a coleta, evitando a alteração do pH quando em contato com o ar atmosférico. Para tanto foi utilizado o método da titulação com indicador ácido-base vermelho de metila ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$), que muda de um tom alaranjado para vermelho ao ter o pH reduzido de 6,2 para 4,4 (Figura 4). A titulação foi feita através da adição de 3 a 5 gotas do indicador em 25 mL de amostra, seguido da inserção lenta de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0,01 M, com uma bureta graduada, até que a cor do indicador mudasse por completo. Sabendo o volume de ácido adicionado, a molaridade do ácido e a massa molar do elemento em que a alcalinidade é expressa e o volume da amostra, a alcalinidade da amostra foi calculada aplicando a Equação 1:

$$[\text{alcalinidade}] = \frac{V_{ac} * M * MM}{V_{am}} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

V_{ac} = volume do ácido (L)

M = molaridade do ácido (mol/L)

MM = massa molar do elemento (g/mol)

V_{am} = volume da amostra (L)

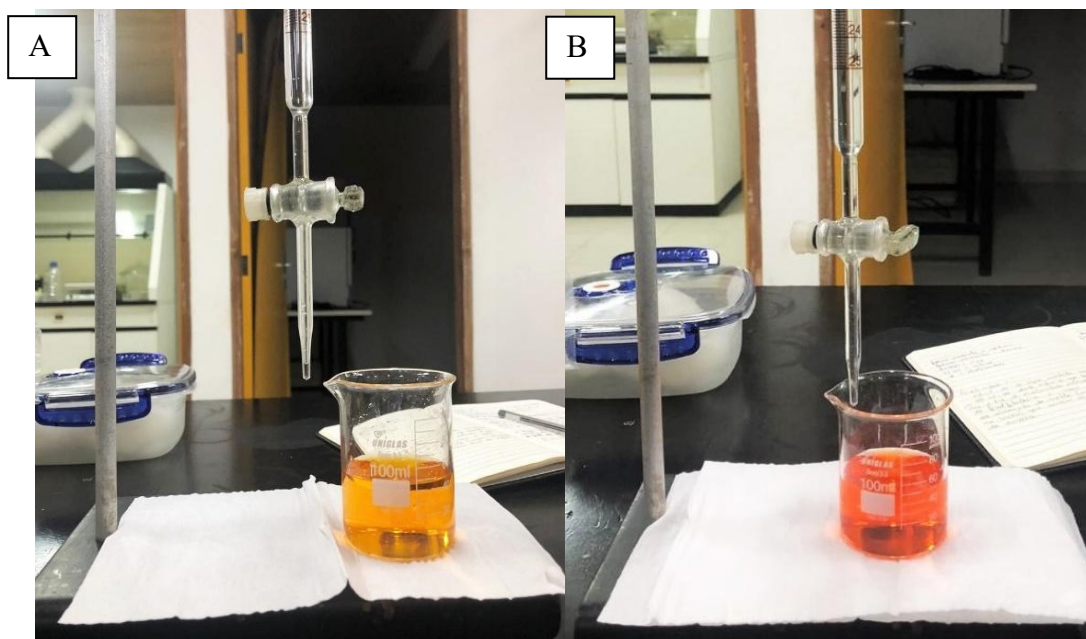


Figura 4. (A) Amostra com 6 gotas do indicador alaranjada de metila; (B) Amostra após a titulação, com a mudança da cor do indicador, antes alaranjada e depois vermelha. **Fonte:** Autores (2023).

Análise de ânions

A análise dos ânions F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} foram feitas por cromatografia iônica no cromatógrafo Dionex ICS-5000 no Laboratório de Análises Minerais (LAMIN) da CPRM. O limite máximo de condutividade elétrica para o funcionamento correto do cromatógrafo é de até $50 \mu S/cm$. Para a adequação ao parâmetro, as amostras foram diluídas com água deionizada (Milli-Q), até que os valores chegassem ao estipulado. A técnica consiste no transporte da alíquota por um eluente líquido até a coluna de separação, sendo que cada íon possui um determinado tempo de chegada. Na célula supressora ocorre a retirada da condutividade do eluente, e com isso a amostra segue para a fase de detecção na célula de condutividade. Após a detecção, os picos de condutividade elétrica do cromatograma permitem identificar os elementos químicos presentes na água por comparação com a curva elaborada a partir de uma amostra padrão.

Análise de cátions

Para as análises de cátions foi necessário transferir as águas coletadas inicialmente no frasco de 50 ml para frascos de 15 ml. Antes das transferências, os frascos de 15 ml foram descontaminados em solução de ácido nítrico a 10% por um período de 24h. Em seguida, os frascos foram enxaguados com água destilada, e secos em temperatura ambiente. Os elementos As, Mn, Na, Al, Ba, Cu, K, Mg, Ca, Cr, Ni, Co e B foram analisados no Laboratório de Química e Produtos Naturais/Bioprospecção no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazonia (INPA), utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES). A técnica baseia-se na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos excitados.

Avaliação da qualidade dos resultados

Dentro de uma pesquisa hidroquímica é necessário avaliar as análises realizadas para garantir uma boa qualidade dos resultados. Reações químicas que ocorrem em água subterrânea estão, normalmente, em equilíbrio entre ânions e cátions. Para garantir que todos os íons sejam detectados durante a análises, é feito o cálculo de balanço iônico dos elementos. O balanço iônico refere-se a proporções de determinados cátions e ânions expressos em mg/L, que devem ser mantidas para que haja estabilidade química, ou seja, a concentração total de íons positivos (cátions) deve ser aproximadamente igual à concentração de íons negativos (ânions). O desvio percentual desta igualdade é determinado pelo coeficiente de erro da análise. O cálculo do erro prático (Ep%) é feito de acordo com a Equação 2 de Custódio e Llamas (1983, Tomo 1, p. 223), que relaciona o erro prático máximo permitido com a condutividade elétrica (CE), e a Equação 3 de Logan (1965, apud QUALIGRAF), que considera para os cálculos os valores dos íons.

$$Ep(\%) = \frac{|\sum \text{ânions} - \sum \text{cátions}|}{|\sum \text{ânions} + \sum \text{cátions}|} * 200$$

(Equação 2)

$$Ep(\%) = \frac{|\sum \text{ânions} - \sum \text{cátions}|}{|\sum \text{ânions} + \sum \text{cátions}|} * 100$$

(Equação 3)

Apenas os resultados com erros de quantificação dentro dos limites estabelecidos por Custódio e Llamas (1983, Tomo 1, p. 223) e Logan (1965, apud Qualigraf) foram utilizadas para a discussão no presente trabalho (Tabela 2).

Tabela 2. Erros máximos permitido (EMP) pelas equações de Custódio e Llamas (1983) e Logan (1965, apud QUALIGRAF). Os primeiros autores definem EMP em função da condutividade elétrica da amostra, e o segundo autor utiliza a somatória de cátions ou ânions como referência.

Custódio e Llamas (1983)	Condutividade Elétrica (µS/cm)	50	200	500	2.000	> 2.000		
	Erro admitido (%)	30	10	8	4	> 4		
Logan (1965)	∑ cátions ou ∑ ânions	< 1	1	2	6	10	30	> 30
	Erro admitido (%)	12	10	6	4	3	2	1

Fonte: Adaptado de Carvalho, 1994.

Análise de qualidade química das águas

Os resultados das análises foram comparados com os limites de potabilidade determinados pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e Portaria de Consolidação 888/2021 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2021). Para as classificações químicas das águas foi utilizado o diagrama de Piper (Figura 7). A distribuição dos resultados em área foi feita aplicando diagramas de Piper sobre o mapa de localização de pontos (Figura 9). A comparação dos resultados químicos foi feita utilizando o diagrama de Schoeller-Berkaloff (Figura 10). Os diagramas citados foram elaborados utilizando o

software gratuito Qualigraf (MOBUS, 2014). A apresentação permite identificar a característica química da água e as semelhanças entre as amostras dos diferentes pontos de coleta com base nos teores dos íons Ca^+ , Na^+ , K^+ , Mg^+ , Cl^- , HCO_3^- e SO_4^{2-} (BONOTTO; MANCINI, 1992).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta todos os parâmetros físico-químicos medidos em campo durante o bombeamento, no instante da coleta nos 21 pontos amostrados. Portanto, são os parâmetros que ficaram estáveis por pelo menos cinco minutos de bombeamento, o que garante que sejam representativos da água do aquífero, e não da água estagnada no poço ou oriunda da tubulação edutora. Estes dados independem de análise química, portanto são válidos mesmo para as amostras que tiveram erro de balanço iônico superior ao admissível. As temperaturas apresentaram valor mínimo de 27°C e máximo de $30,4^\circ\text{C}$, com mediana $28,3^\circ\text{C}$. Os valores de pH variam entre 3,4 e 6,5, com mediana de 4,1 caracterizando águas mais ácidas do que a faixa de referência indicado na portaria MS 888/2021, entre 6,0 e 9,0. No entanto, este não é um padrão obrigatório, e sim a recomendação da faixa a ser mantida para sistemas de distribuição de água que receberão cloração. Os valores de potencial de óxido-redução (Eh, ou ORP) oscilaram entre -94 e 45,3 mV, com mediana de 20,6 mV, indicando predomínio de condições levemente oxidantes. A condutividade elétrica (CE) mínima foi de $0,13 \mu\text{S}/\text{cm}$, típica de água de chuva, sem mineralização, e a máxima foi de $248,9 \mu\text{S}/\text{cm}$ alta para a porção rasa do Aquífero Alter do Chão, tendo em conta que a amostra foi coletada em poço com 26 m de profundidade. Pita et al. (2018) somente encontraram CE's desta ordem em poços com mais de 120 m de profundidade, indicando que pode haver alterações geradas por contaminação antrópica. O valor mediano de CE é de $47,9 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Somente sete das 21 amostras coletadas tiveram o balanço iônico dentro da faixa considerada admissível pelos métodos aplicados (Apêndice 1). Na Tabela 3 é apresentado um resumo dos resultados obtidos destas amostras. Os resultados de íons maiores, são apresentados no apêndice 2, e todos os demais cátions e ânions são apresentados nos apêndices 3 e 4. Quatro poços possuem concentração alta de Al, e um possui concentração elevada de Fe e Mn. Ressalta-se novamente que estes valores são usados como referência por conta das consequências organolépticas que causam, não sendo necessariamente associados a consequências deletérias para saúde dos usuários nas concentrações encontradas. Os resultados e localização dos pontos são apresentados na Figura 5.

Em águas subterrâneas, o NO_3^- apresenta-se comumente em baixas concentrações. No Estado de São Paulo foi feito um levantamento pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em que se definiu os valores de referência de qualidade da água subterrânea nos principais aquíferos. A maior concentração utilizada como referência é de um aquífero freático denominado Sistema Aquífero Bauru (SAB), com valor de referência de qualidade de $1,5 \text{ mg}/\text{L}$ de NO_3^- como N, ou $6,7 \text{ mg}/\text{L}$ de NO_3^- como NO_3^- (CETESB, 2022, p. 32). Contudo, para determinar a necessidade de se ficar atento à qualidade da água, a CETESB adota uma concentração denominada valor de prevenção (VP), de $5 \text{ mg}/\text{L}$ de NO_3^- como N, que é metade do valor máximo permitido (VMP) definido pelo Ministério da Saúde através

da portaria MS 888/2021, de 10 mg/L de NO_3^- como N. Considerando os pesos atômicos de nitrogênio e oxigênio somados, a concentração do VP é de 22 mg/L, e do VMP, de 44 mg/L. O consumo da água com concentrações de NO_3^- acima de VMP pode gerar riscos acima do aceitável à saúde humana, aumentando a probabilidade de ocorrência de doenças como a metahemoglobinemia (cianose) e o câncer gástrico (VARNIER ET AL., 2019). Quando o valor encontrado fica entre VP e VMP, Varnier et al. (2019) sugerem que os pontos com suspeita de contaminação sejam alvos de coleta e análise de água a cada três meses, para verificar se há aumento da concentração. Nenhuma das sete amostras com erro adequado de balanço iônico possui concentração de NO_3^- acima de VMP, mas as concentrações em quatro amostras estão acima do VP (Tabela 3).

Tabela 3. Quadro resumo das concentrações de cátions e ânions das sete amostras com balanço iônico dentro dos limites aceitáveis. Valores em preto indicam concentrações dentro dos valores máximos permitidos (VMP - portaria MS 888/2021) para todos os parâmetros apresentados, e dentro dos valores de prevenção (VP) utilizados pela CETESB (2022, p. 203) para NO_3^- . Valores em laranja indicam concentrações de NO_3^- acima de VP, e abaixo de VMP. Os valores em vermelho estão acima de VMP. As abreviaturas utilizadas na primeira linha da tabela são explicadas abaixo dela.

Amostra	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	NO_3^- (mg/L) ¹	Alcalinidade (mg CaCO_3 /L)	pH	Eh (mV)	CE (mS/cm)	Temp. (°C)	Prof. (m)
NA18.04	0,036	0,006	0,029	19,80	19,62	4,09	7,0	95,9	28,7	24
NA18.05	0,226	0,005	0,028	26,69	43,15	3,85	20,0	130,0	28,3	25
NA18.07	0,700	0,006	0,007	36,23	33,35	3,83	22,0	156,9	27,2	40
NA18.09	0,850	0,005	0,006	36,17	27,46	3,50	33,0	131,2	28,7	60
NA18.13	0,214	0,142	0,009	24,87	25,50	3,70	27,3	103,3	28,2	100
NA18.15	0,020	1,553	0,508	0,00	27,46	4,90	45,3	40,0	27,8	20
NA18.16	0,485	0,010	0,012	18,47	15,69	6,50	33,0	84,0	28,9	28
VMP*	0,200	0,300	0,100	44	-	6 a 9	-	-	-	-
VP*	-	-	-	22	-	-	-	-	-	-

Eh: potencial de oxidação/redução; CE: condutividade elétrica; Temp.: temperatura da água; Prof.: profundidade total do poço; VMP: Valor máximo permitido pela Portaria MS 888/2021, em mg/L de NO_3^- como NO_3^- , calculado a partir da referência de 10 mg/L de NO_3^- como N; VP: valor de prevenção, calculado a partir da referência de 5 mg/L de NO_3^- como N (CETESB, 2022, p. 203). **Fonte:** Adaptado de Carvalho, 1994.

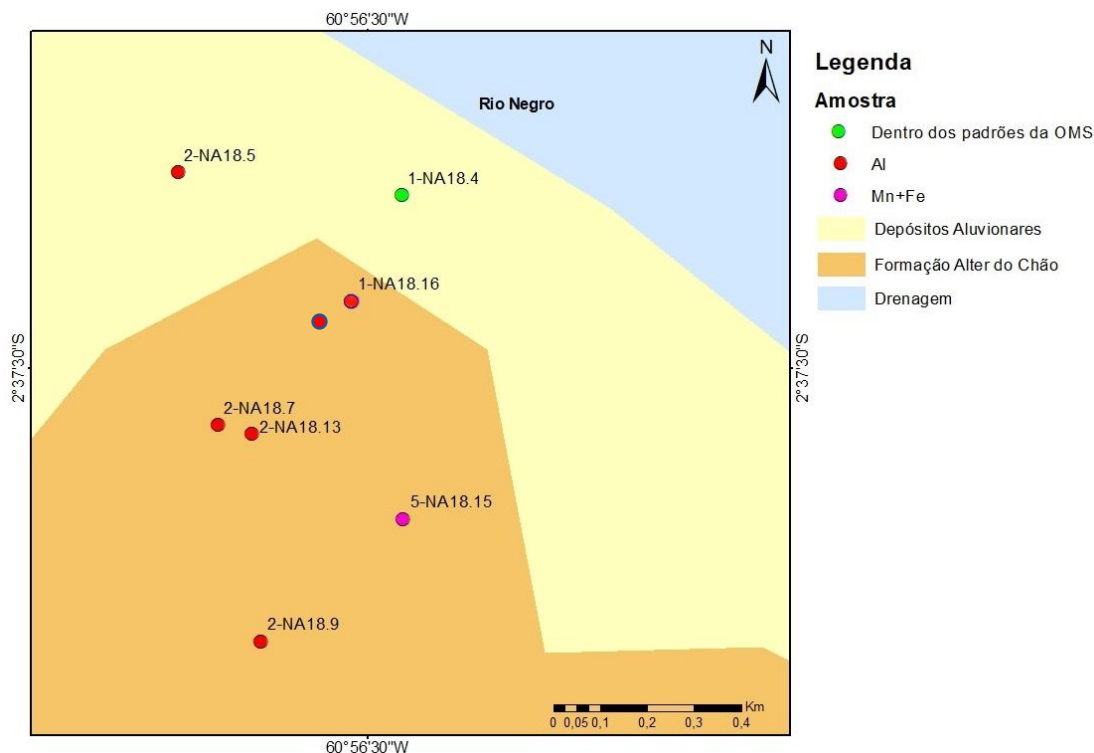


Figura 5. Mapa dos poços amostrados aprovados no balanço iônico e respectivos grupos de contaminação. Os mesmos pontos que possuem concentração de Al acima de VMP possuem concentração de NO_3^- acima de VP. **Fonte:** Autores (2023).

Para visualizar os valores do Eh, pH e a presença de contaminantes, foi construído o gráfico apresentado na Figura 6. Neste gráfico é possível observar que as sete amostras aprovadas no balanço iônico ocorrem em condições oxidantes e pH entre 3,5 e 6,5. Esta característica físico-química das águas estudadas possivelmente pode ser explicada em função da composição mineralógica das rochas do aquífero, recarga rápida e processos de interação água-rocha/solo. Forti & Moreira-Nordemann (1991) mediram o pH da água de chuva na região, obtendo valores entre 4,0 e 5,3, sendo semelhante aos encontrados por Santos e Ribeiro (1988) e Pinto et al. (2009) em águas de rios como as do Rio Negro.

As águas que estão com contaminações de Al ocorrem em ambientes oxidantes e o pH francamente ácido, contexto análogo ao das contaminações geogênicas por este elemento encontradas em diferentes contextos na Amazônia peruana por de Meyer et al. (2017), e em localidades com água preta da Amazônia brasileira por de Meyer et al. (2023), incluindo áreas de areia branca no entorno de Manaus. A amostra NA18.15, com contaminação de Mn+Fe, também possui pH ácido, ainda que seu valor seja um pouco mais elevado, e Eh um pouco mais oxidante. Esta amostra possui a maior concentração de As, de 4,9 $\mu\text{g/L}$, mas não ultrapassa o VMP de 10 $\mu\text{g/L}$. A associação Mn, Fe e As foi observada em amostras com presença de As acima de VMP por de Meyer et al. (2023). Nenhuma amostra, mesmo as reprovadas na avaliação de balanço iônico, tiveram concentração de As acima de VMP. O fato vai de encontro ao entendimento que o elemento tende a ocorrer em sedimentos holocênicos, com presença abundante de matéria orgânica, que não estão presentes na zona urbana de Novo Airão. Outros trabalhos identificaram concentrações pontuais de Fe acima de VMP em Careiro da Várzea, Iranduba, Manacapuru, Manaquiri, e Manaus, mas não

analisaram Al e Mn (SILVA; SILVA, 2007a; SILVA; SILVA, 2007b; PITA ET AL., 2018), portanto não permitem comparação com os resultados do presente artigo. As duas amostras não contaminadas, NA18.4 e NA18.16, tem, respectivamente pH ácido e Eh baixo, pH próximo a neutro e Eh um pouco mais elevado, o que as diferencia significativamente quando comparadas ao restante.

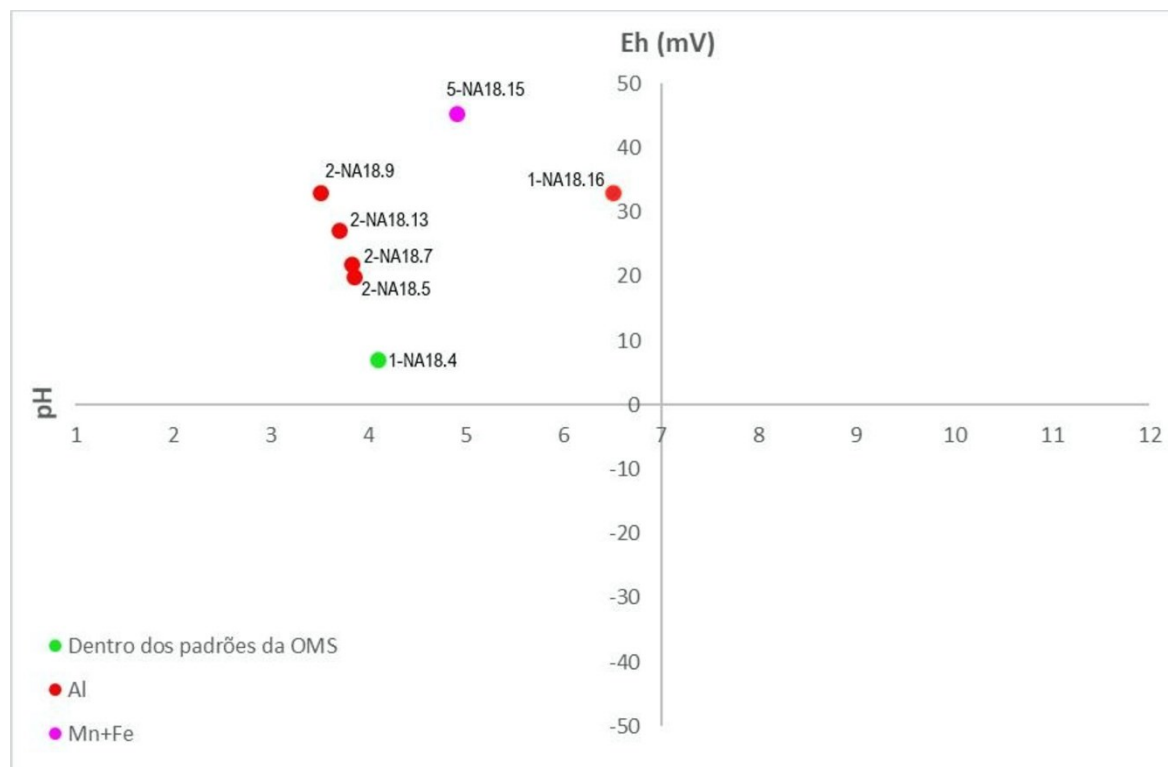


Figura 6. Gráfico de dispersão pH x Eh indicando a correlação entre as contaminações das amostras aprovadas no balanço iônico. Todos os valores com presença de alumínio acima dos padrões da OMS e Ministério da Saúde (Portaria 888/21) possuem pH ácido, e potencial de óxido-redução levemente positivo. Os mesmos pontos que possuem concentração de Al acima de VMP possuem concentração de NO_3^- acima de VP (CETESB, 2022, p. 203).

Fonte: Autores (2023).

Na elaboração do diagrama de Piper, que permite classificar as águas, foram utilizadas apenas as sete amostras com erro de balanço iônico dentro dos limites aceitáveis. Os dados, apresentados no apêndice 5, foram organizados em grupos de profundidade estimada do poço (maiores e menores que 30 m), e por grupos com presença de contaminantes (Al e Mn+Fe) (Figura 7). Todas as amostras são do tipo bicarbonatada sódica. Avaliando as amostras contaminadas em função de profundidade (Figura 8), é perceptível a maior concentração no poço mais raso, de 20 m, com altas concentrações de Fe (1,5529 mg/L) e Mn (0,5077 mg/L). Os outros três poços possuem contaminação com Al, em concentrações variando entre 0,2266 e 0,8567 mg/L. As contaminações geogênicas por As e Mn foram encontrados nos poços com profundidade inferior a 30 m, indicando que o processo de solubilização e precipitação destes elementos ocorre nesta porção do aquífero, e pode estar relacionado à zona não saturada do meio geológico.

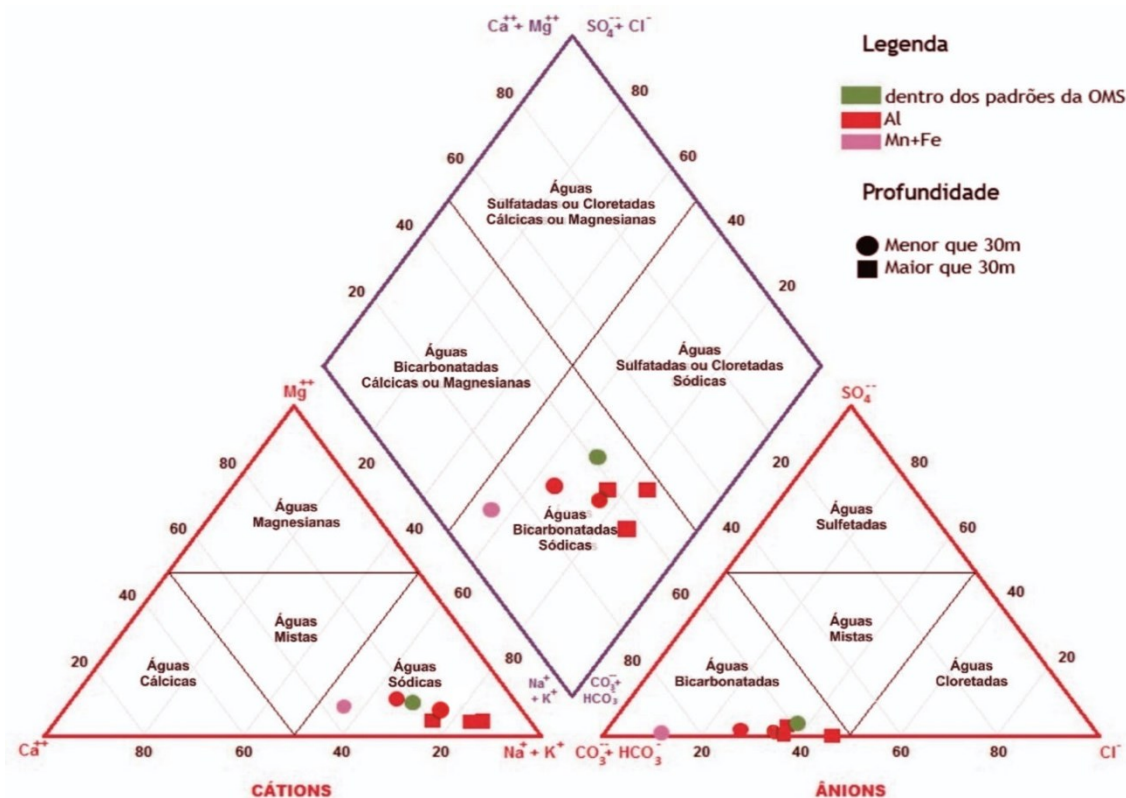


Figura 7. Diagrama de Piper para poços relacionados com profundidade. Os mesmos pontos que possuem concentração de Al acima de VMP possuem concentração de NO_3^- acima de VP. **Fonte:** Adaptado de Carvalho, 1994.

Na Figura 7 nota-se que a amostra contaminada por Mn+Fe se aproxima de uma água mista, para cátions, e francamente bicarbonatada para ânions, sendo este um poço raso, de 20 m (NA18.15). Não há ocorrência de contaminação por Al associado ao Mn+Fe, porém a água deste poço apresenta a maior concentração de As encontrada na área de estudos. De Meyer et al (2023) demonstraram esta associação para a Amazônia, em depósitos sedimentares recentes, e sendo de origem natural (geogênica). Nos outros poços, com profundidades variando entre 25 e mais profundos há mais Cl⁻ em relação ao $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$.

Na Figura 8 é possível visualizar melhor a relação entre concentração de alguns elementos químicos, parâmetros físico-químicos e a profundidade dos poços. Entre 20 e 24 m há uma diminuição de Fe, Mn, e aumento de C.E., NO_3^- e Al. Este último segue aumentando, de forma independente dos outros elementos, até os 60 m. Os valores de NO_3^- e C.E. possuem um padrão idêntico em função de profundidade ao longo de todo o perfil, assim como os valores de pH e Eh. O poço mais raso (NA18.15, com 20 m) apresenta a maior concentração de Al, Fe e Mn, e não apresenta NO_3^- . Ele também possui a menor C.E., mas não se diferencia pelo pH. Já o poço mais profundo (NA18.13, com 100 m) apresenta a menor concentração destes elementos. Isto é incomum em sistemas hidrogeológicos em que o fluxo de água é descendente e sem contaminação, uma vez que a mineralização tende a aumentar em função da profundidade. O poço de 20 m (NA 18.15) aparenta não ter alteração, enquanto os restantes podem estar sob influência de contaminação por efluentes líquidos domésticos. A classificação das águas pelo diagrama de Piper auxilia na distribuição

dos poços com dois tipos de aquíferos presentes na região. Porém, não foi possível distinguir a relação entre contaminantes e os tipos de aquíferos, pois todas as águas são classificadas como bicabornatadas sódicas.

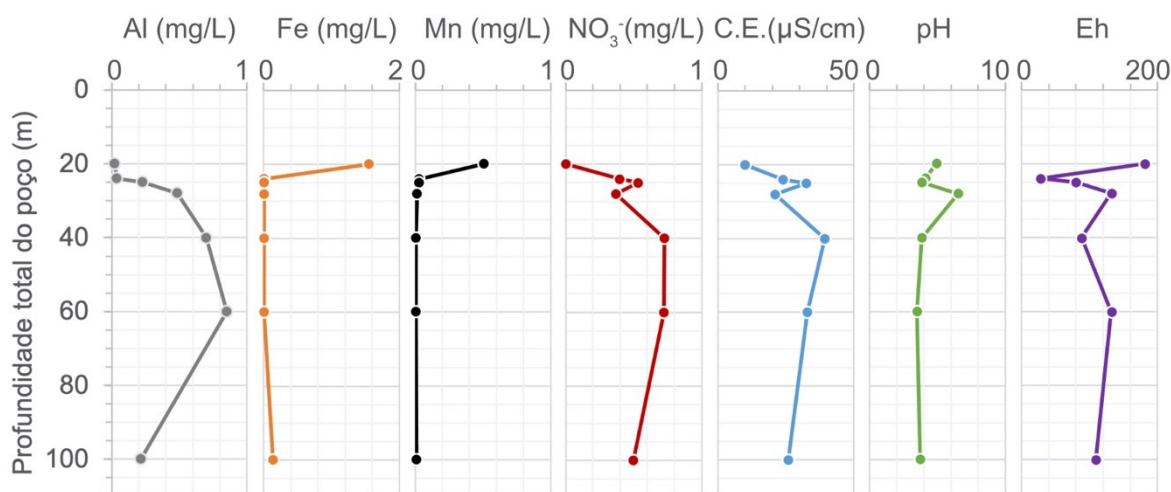


Figura 8. Gráfico relacionando a concentrações dos contaminantes presentes em cada poço, e a profundidade destes. A água do poço 5-NA18.15 apresenta maior concentração de Fe e Mn, e baixa concentração de Al. Os mesmos pontos que possuem concentração de Al acima de VMP possuem concentração de NO₃⁻ acima de VP. **Fonte:** Autores (2023).

Para permitir a visualização da variação da composição das águas subterrâneas amostradas na área, foi elaborado um mapa com diagramas de Stiff (Figura 9). Nestes diagramas foram utilizados os íons Na⁺, K⁺, Cl⁻, Ca²⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, Mg²⁺ e SO₄²⁻. No mapa, há dois tipos de litologia indicados: depósitos aluvionares, e a Formação Alter do Chão. Verifica-se que não há tendência de presença ou ausência de contaminantes em função do tipo de litologia. O número de amostras é pequeno para poder afirmar que esta é uma distribuição estatisticamente representativa. Além disso, não há informação litológica de subsuperfície. Poços localizados nos depósitos aluvionares podem ter filtros na Formação Alter do Chão.

O diagrama de Scholler-Berkaloff (Figura 10) mostra que a concentração de todos os íons representados varia de forma semelhante, não havendo diferenciação entre amostras com contaminação de Al (quatro amostras) ou Mn e Fe (uma amostra). Pode-se verificar valores relativos mais elevados de Na⁺+K⁺ (1,5 a 32,2 mg/L) e mais baixos de Cl⁻ e SO₄²⁻ (1,8 a 11,1 mg/L e a 0,06 a 1,01 mg/L, respectivamente), tanto nos poços mais rasos como nos mais profundos, indicando que em ambos os grupos esses elementos estavam menos concentrados. A amostra NA18.15, que apresenta contaminação de Fe e pertence a um poço com 20 m de profundidade, se destaca entre as demais amostras no diagrama, com valores de Cl⁻ e SO₄²⁻ inferiores aos demais.

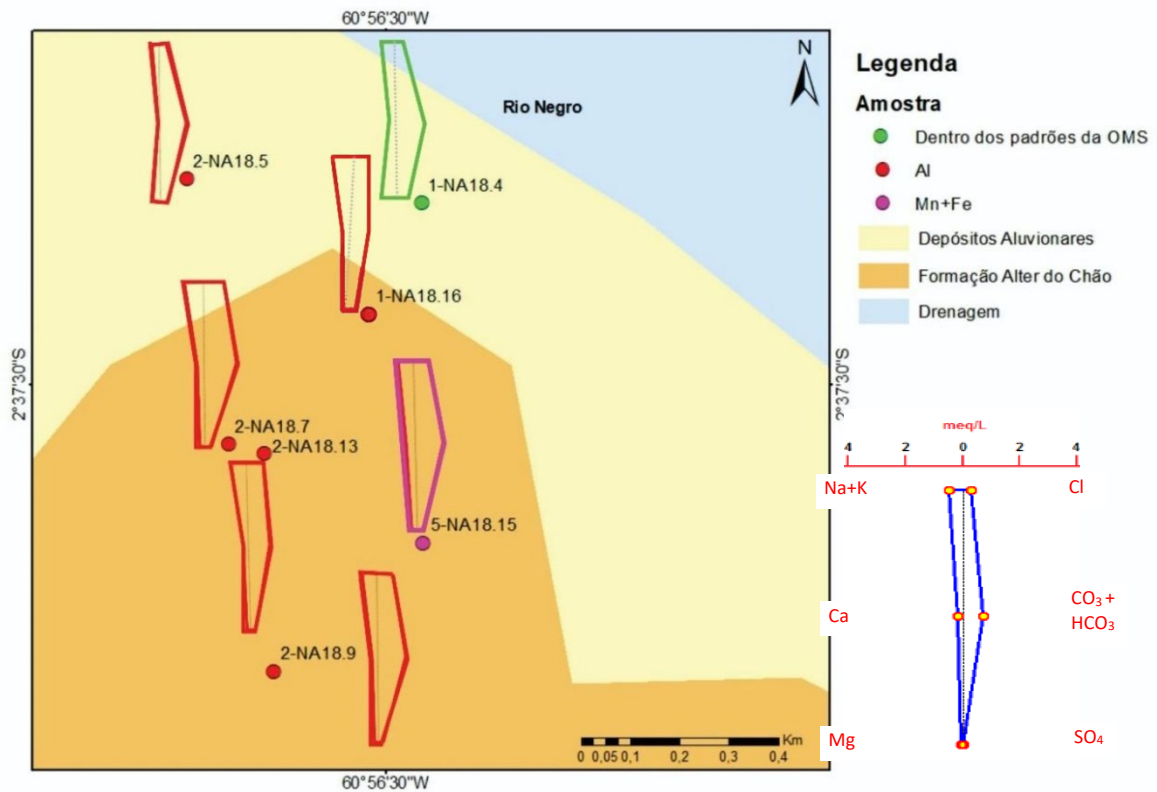


Figura 9. Mapa de distribuição de diagrama de Stiff, com indicação dos pontos em que foram detectados valores acima de VMP para Al e Mn+Fe. Os mesmos pontos que possuem concentração de Al acima de VMP possuem concentração de NO_3^- acima de VP. **Fonte:** Autores (2023).

Caso a construção do poço não seja bem executada, ou seja, se não houver um revestimento adequado, filtros muito rasos, pré-filtro e cimentação inadequada, pode ocorrer conexão hidráulica entre as camadas sedimentares e assim, ocorrer a contaminação com sedimentos a partir de qualquer camada presente na sequência estratigráfica local. Segundo Vistuba (2010), é possível remover o Fe e Mn por meio de filtração adsortiva, como o carvão ativado. Para a os poços que apresentam água com concentração de Fe acima de VMP, recomenda-se deixar a água ficar em contato com o ar atmosférico por período suficiente para que ocorra a sua oxidação e precipitação.

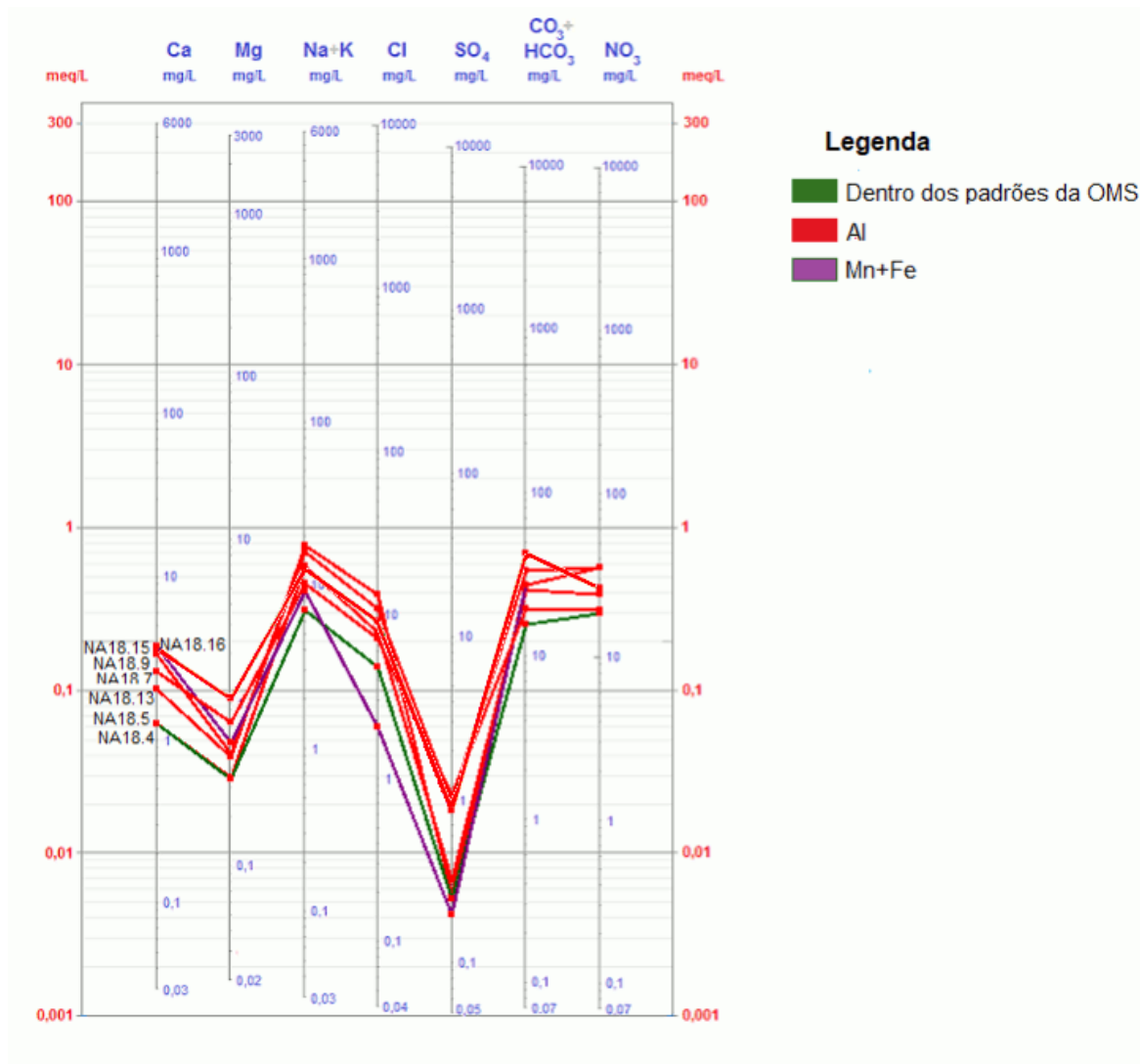


Figura 10. Diagrama de Shoeller-Berkaloff para as concentrações verificadas nas amostras com erro de balanço iônico dentro do aceitável. As proporções entre os cátions e ânions apresentados são semelhantes entre todas as amostras. Os mesmos pontos que possuem concentração de Al acima de VMP possuem concentração de NO_3^- acima de VP. **Fonte:** Autores (2023).

CONCLUSÕES

Das sete análises obtidas com valores dentro do erro de balanço iônico aceitável, cinco estão com alguma inconformidade: quatro possuem concentração de alumínio acima do Valor Máximo Permitido pela portaria MS 888/2021, e uma está na mesma situação com relação às concentrações de Fe e Mn. Nas concentrações encontradas, estes elementos químicos não afetam, necessariamente, a saúde humana, mas alteram as características organolépticas da água, tornando-as inadequadas para consumo humano segundo a legislação. Em alguns casos pode-se avaliar soluções simples para adequar a qualidade da água, como deixar que esta fique em contato com o ar atmosférico por período suficiente após a extração do poço para que ocorra a oxidação e precipitação de ferro. Outra medida é realizar a filtração adsorbtiva com filtros de carvão ativado para eliminação do Fe e Mn.

Na região estudada, o As apresenta concentrações dentro dos VMPs. A amostra com maior concentração, de 4,9 µg/L, também possui concentração elevada de Fe+Mn, estes sim acima de VMP. A associação entre os três elementos foi descrita por de Meyer et al (2023) para a Amazônia, sendo de origem natural (geogênica). A ausência de matéria orgânica nos sedimentos do aquífero freático na zona urbana de Novo Airão pode explicar a concentração de As abaixo de VMP. Locais do município que possuam sedimentos mais recentes, com presença de matéria orgânica, precisam ser investigados para a presença do elemento, caso tenham poços.

Os valores de pH variam entre 3,4 e 6,5, com mediana de 4,1 caracterizando águas ácidas. Os valores de referência de pH estão entre 6,0 a 9,0, mas não é um padrão obrigatório, e sim a recomendação da faixa a ser mantida para sistemas de distribuição de água, por conta da adequação da cloração da água em sistemas públicos de abastecimento. Em Novo Airão, a empresa de abastecimento deve, portanto, ficar atenta para que a cloração seja feita de maneira adequada às características da água dos poços.

Todas as sete amostras foram classificadas como bicarbonatadas sódicas, independentemente de localização e profundidade do poço. Há pouca variação química entre os resultados, e por isso não foi possível relacionar a geologia da área com a classificação da água. A pouca profundidade da maioria dos poços, e a baixa solubilidade dos minerais presentes nas unidades geológicas, faz com que a concentração de íons dissolvidos seja predominantemente baixa, dificultando análises hidroquímicas que fiquem dentro do balanço iônico considerado adequado pela literatura, além de contribuir para a homogeneidade química da água. Nota-se, no entanto, que a mineralização da água nos poços mais profundos é menor, e que estas amostras tendem a ser mais ácidas, o que é contraintuitivo em aquíferos freáticos em zonas de recarga, com fluxo de água descendente. A tendência esperada, nestes casos, seria de aumento de mineralização e pH em função de profundidade. Uma possível explicação para o fato é que haja problemas construtivos em alguns poços, permitindo que água da chuva chegue rapidamente às maiores profundidades do poço. Isto também explicaria a presença do nitrato.

Para que seja possível associar a presença dos contaminantes identificados à mineralogia dos sedimentos dos depósitos aluvionares e na Formação Alter do Chão, é necessário realizar coletas ao longo de todo o perfil litológico que pode influenciar nas características da água subterrânea, tanto na zona não saturada como na saturada. O reconhecimento do tipo de minerais existentes, combinado com as condições físico-químicas da água caracterizadas neste trabalho, irão indicar a provável origem das contaminações. Sugere-se que haja um melhor acompanhamento dos poços a serem construídos, e que seja verificada a existência de outorga, para que profissionais capacitados façam a descrição adequada dos sedimentos. Dados confiáveis presentes em repositórios públicos como o SIAGAS, do Serviço Geológico do Brasil, facilitam a gestão dos aquíferos. Em conjunto, as informações produzidas por pesquisas acadêmicas e em perfurações comerciais podem embasar a elaboração de protocolos locais de construção de poços que facilitem o acesso a água de qualidade, por exemplo, evitando a captação de água em estratos com alta probabilidade de ocorrência de Al, Fe e Mn, se estes estiverem presentes de forma localizada e isolada no perfil estratigráfico.

A presença de nitrato em concentrações acima do valor de prevenção gera preocupação, por causa da sua mais provável origem na área de estudos, a contaminação por fossas sépticas. Quatro das sete amostras estão nesta situação. Considerando os valores de referência de qualidade para os aquíferos do Estado de São Paulo, somente uma das amostras seria considerada livre de alterações químicas. Tendo em vista que os aquíferos utilizados localmente são do tipo freático, mais expostos a contaminações, sugere-se que seja feito um levantamento amplo na cidade para avaliar a presença de bactérias na água de poços, tanto públicos quanto privados, e que seja implantado um plano de monitoramento para acompanhar a potencial evolução do problema. Sugere-se que pontos que favorecem o espalhamento vertical de contaminantes, como poços abandonados, sejam investigados e fechados. Novos poços a serem construídos na área urbana da cidade de Novo Airão devem seguir rigorosamente as normas construtivas para evitar contato com água superficial rasa. Sugere-se ainda que novos poços de abastecimento público não sejam construídos nas áreas de maior adensamento populacional. Um programa de proteção da qualidade da água subterrânea pode ser elaborado para que áreas livres da presença de contaminações antrópicas, próximas à sede municipal, sejam preservadas como zonas de recarga dos aquíferos, onde haja espaço para o estabelecimento de perímetros de proteção de futuros poços. A médio prazo, a solução mais adequada é a instalação de sistemas de coleta e tratamento de efluentes líquidos, que solucionarão o principal problema de contaminação de águas subterrânea e superficial da cidade.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos pelo apoio financeiro da CAPES através do PROCAD-Amazônia em seu edital de 2018, obtido pela Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFAM através da aprovação do projeto Rio Negro TAR: Interação Tempo-Água-Rocha e a formação da bacia hidrográfica do rio Negro, Amazonas – Brasil. Agradecemos pelo apoio da FAPEAM, através do edital Universal Amazonas 002/2018, com a aprovação do projeto *Investigação de contaminações geogênicas por arsênio, ferro e manganês em aquíferos freáticos na região de Novo Airão e Anavilhanas*. Agradecemos as valiosas contribuições da banca de avaliação do Trabalho Final de Graduação da primeira autora, composta pelas professoras Tereza Cristina Souza de Oliveira e Keila Aniceto.

CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Amanda Oliveira Ribeiro participou da elaboração do projeto, atuando em todas as etapas de sua execução, incluindo trabalhos de campo e interpretação dos resultados. Escreveu o presente artigo. Ingo Wahnfried participou da elaboração do projeto, atuando em todas as etapas de sua execução, incluindo trabalhos de campo e interpretação dos resultados. Escreveu o presente artigo, e orientou a Amanda no Trabalho Final de Graduação em Geologia. Lucindo Antunes Fernandes Neto participou da elaboração do projeto, atuando em todas as etapas de sua execução, incluindo trabalhos de campo e interpretação dos resultados. Todos os autores leram e concordaram com a versão publicada do manuscrito.

REFERÊNCIAS

- AMINI, M. ABBASPOUR, C, K. BERG, M. WINKEL, L. HUG, S, J. HOEHN, E. YANG, H. JOHNSON, C, A. **Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater**. Environ. Sci. Technol. Vol.42, p.3669–3675. 2008.
- ANA (Agência Nacional de Águas) **Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas**. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Brasília. 88 p. il.. ISBN: 978-85-8210-050-9. 2017a.
- ANA (Agência Nacional de Águas) **Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas**. Dados por Município: Novo Airão/AM. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Sítio eletrônico disponível em <http://atlasesgotos.ana.gov.br/>. 2017b. Acesso em 25/03/2023.
- BERG, M. **Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat**. Environ. Sci. Technol. Vol 35 (13). p 2621–2626. 2001.
- BONOTTO, D. M.; MANCINI, L. H. **Estudo hidroquímico e isotópico dos aquíferos de Rio Claro (SP)**. Geochimica Brasiliensis, v. 6, n. 2, p. 153-167, 1992.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 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, 29 p. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html. PDF. Acesso em: 31/01/2023.
- CUSTÓDIO, E. & LLAMAS, M.R. **Hidrogeologia Subterrânea**. Barcelona: Ediciones Omega, S.A., v.1, sec.4, cap. 4.4., p. 174-213, 1983.
- DE MEYER, C. M. C., RODRÍGUEZ, J. M., CARPIO, E. A., GARCÍA, P. A., STENGEL, C.; BERG, M. **Arsenic, manganese and aluminum contamination in groundwater resources of Western Amazonia (Peru)**. Science of the Total Environment, v. 607, 2017.
- DE MEYER, C. M. C., WAHNFRIED, I., RODRIGUEZ RODRIGUEZ, J. M., KIPFER, R., GARCÍA AVELINO, P. A., CARPIO DEZA, E. A., BERG, M., **Hotspots of geogenic arsenic and manganese contamination in groundwater of the floodplains in lowland Amazonia (South America)**, Science of The Total Environment, Volume 860, 160407, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160407>, 2023.
- FORTI M.C. & MOREIRA-NORDEMANN L.M. **Rainwater and throughfall chemistry in a “Terra Firme” rain forest: Central Amazonia**. *J. Geophys. Res.*, 96:7415-7421. 1991.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Esgotamento sanitário adequado**. Ministério do Planejamento, Desenvolvimento e Gestão. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/am/novo-airao/panorama>. 2010. Acesso em 25/03/2023.

- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, **Estimativas da população residente com data de referência 1º de julho de 2020**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/am/>. 2021. Acesso em: 31/01/2023.
- KINNIBURGH, D.G.; SMEDLEY, P.L. BGS Technical Report WC/00/19, Volume 2, **Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh** Vol. 2: Final Report. 2001.
- LOGAN, J. **Interpretação de análises químicas d'água**. Recife: US. Agency for International Development, p. 67. 1965.
- MOBUS, G.; Qualigraf – Software para auxiliar na análise e interpretação gráfica de dados hidroquímicos. Funceme-Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos, v.10, 2014. Disponível em: <http://www.FUNCEME.br/DEHID/qualigraf/index.htm>. Acesso em: 02/10/2019.
- PINTO, A. G. N.; Horbe, A. M. C., Silva, M. D. S. R. D., Miranda, S. A. F., Pascoaloto, D., & Santos, H. M. D. C. **Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM**. Acta amazonica, v. 39, p. 627-638, 2009.
- PITA, R. C. DOS S., DA SILVA JÚNIOR, G. C., DO ROSÁRIO, F. F., & DA SILVA, M. L. **Sistema aquífero Alter do Chão a oeste da cidade de Manaus (AM): processos hidrogeoquímicos, origem da salinidade e relações com aquíferos adjacentes**. *Geologia USP. Série Científica*, 18(1), 273-296. 2018.
- SANTOS, U. M.; RIBEIRO, M.N.G.; **A hidroquímica do rio Solimões-Amazonas**. Acta Amazonica, v. 18, p. 145-172, 1988.
- SILVA, M. L.; SILVA, M. D. S. R.; **Perfil da qualidade das águas subterrâneas de Manaus**. *Holos environment*, 7(1), 01-15. 2007.
- SILVA, M. L; SILVA, M. S. R. **Hidroquímica das águas subterrâneas da cidade de Iranduba (AM), Brasil**. Caminhos da Geografia, Uberlândia, v.8, n.22, p. 87-96. 2007b.
- SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. **A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters**. *Appl. Geochem.* 17(5): p.517–568. 2002.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Groundwater sampling**. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/201506/documents/Groundwater-Sampling.pdf>. 2015. Acesso em: 16/02/2019.
- VARNIER, C., ROCHA, G. A., CAMPOS, J. E., ALBUQUERQUE FILHO, J. L., SIMONATO, M., & HIRATA, R. Nitrato nas águas subterrâneas: desafios frente ao panorama atual. São Paulo: SIMA/IG, 99. 2019.
- VISTUBA, J. P.; LEMOS, L. F.; ALANO, J.S.; LAPOLLI, F. R.; RECIO, M. A. L. Estudos de Adsorção de Ferro e Manganês utilizando carvão ativado para tratamento de água de abastecimento. In: 25º Congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, 2009, Recife. 2009.
- VISTUBA, J. P. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsorptiva**. 2010. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

WAHNFRIED I., SOARES E. A. A. **Água Subterrânea na Amazônia, Estado Atual do Conhecimento e Estratégias de Pesquisa.** Universidade Federal de Santa Maria. V44: 29-40, 2012.

WINKEL L., BERG M., AMINI M., HUG S. J., JOHNSON A. C. **Predicting groundwater arsenic contamination in Southeast Asia from surface parameters.** Nature Geoscience. V1: 536-542, 2008.



Revista Geonorte, Programa de Pós-Graduação em Geografia. Universidade Federal do Amazonas. Manaus-Brasil. Obra licenciada sob Creative Commons Atribuição 3.0

Apêndice 1: Balanço iônico calculado utilizando as equações de Custódio e Llamas (1983) (B.I.1) e de Logan, 1965 (B.I.2), de todas as amostras coletadas.

Amostra	Na ⁺ +K ⁺ (meq/L)	Ca ²⁺ (meq/L)	Mg ²⁺ (meq/L)	Cl ⁻ (meq/L)	CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻ (meq/L)	SO ₄ ⁻ (meq/L)	CE (μS/cm)	Σ Cátions (meq/L)	Σ Ânions (meq/L)	B.I. I (%)	B.I. II (%)	Observações
NA18.1	0,1065	0,008	0,0058	0,0316	0,3858	0,0048	26	0,1203	0,4222	111,32	55,66	Não atende B.I. 2
NA18.2	0,0751	0,0055	0,0041	0,0003	0,2572	0,0004	31,4	0,0847	0,2579	101,11	50,56	Não atende B.I. 2
NA18.3	0,0843	0,0015	0,0008	0,0511	0,1287	0,0012	27,3	0,0866	0,181	70,53	35,26	Não atende B.I. 2
NA18.4	0,4354	0,1335	0,065	0,2028	0,3216	0,0229	95,9	0,6338	0,5473	14,65	7,32	OK
NA18.5	0,5061	0,184	0,0905	0,2629	0,7072	0,0181	0,13	0,7805	0,9883	23,49	11,74	OK
NA18.6	0,4397	0,133	0,0378	0,1918	0,7716	0,0046	132,4	0,6105	0,968	45,31	22,65	Não atende B.I. 1 e 2
NA18.7	0,6593	0,1705	0,0411	0,3128	0,5466	0,021	156,9	0,8709	0,8805	1,1	0,55	OK
NA18.8	0,2406	0,043	0,0156	0,0731	0,3858	0,0069	47,9	0,2992	0,4658	43,54	21,77	Não atende B.I. 2
NA18.9	0,7254	0,104	0,0395	0,3794	0,4501	0,0056	131,2	0,8688	0,8351	3,95	1,98	OK
NA18.10	0,0631	0,0035	0,0025	0,3794	0,3537	0,0008	23,9	0,0691	0,734	165,6	82,8	Não atende B.I. 2
NA18.11	0,0875	0,027	0,0082	0,0203	0,2893	0,0006	22,2	0,1227	0,3102	86,63	43,32	Não atende B.I. 2
NA18.12	0,0244	0,003	0,0025	0,0254	0,2572	0,0002	15,3	0,0298	0,2828	161,83	80,92	Não atende B.I. 2
NA18.13	0,5404	0,0635	0,0296	0,2336	0,4179	0,0069	103,3	0,6335	0,6584	3,85	1,93	OK
NA18.14	1,1787	0,222	0,1966	0,5191	14,7892	0,0169	173	1,5972	15,3251	162,25	81,12	Não atende B.I. 1 e 2
NA18.15	0,2968	0,1905	0,0477	0,0578	0,4501	0,0042	40	0,535	0,5121	4,37	2,19	OK
NA18.16	0,2881	0,064	0,0288	0,1343	0,2572	0,0052	84	0,3808	0,3966	4,07	2,03	OK
NA18.17	0,6998	0,3669	0,0781	0,2536	0,225	0,0441	156	1,1449	0,5228	74,61	37,3	Não atende B.I. 1 e 2
NA18.18	0,5379	0,039	0,0148	0,224	0,0964	0,006	97,7	0,5917	0,3264	57,79	28,89	Não atende B.I. 1 e 2
NA18.19	0,9405	0,2914	0,0929	0,4872	0,3537	0,0027	248,9	1,3249	0,8436	44,39	22,2	Não atende B.I. 1 e 2
NA18.20	0,1252	0,0035	0,0025	0,0395	0,225	0,0046	33,1	0,1311	0,2691	68,94	34,47	Não atende B.I. 2

Amostra	Na ⁺ +K ⁺ (meq/L)	Ca ²⁺ (meq/L)	Mg ²⁺ (meq/L)	Cl ⁻ (meq/L)	CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻ (meq/L)	SO ₄ ⁻ (meq/L)	CE (μS/cm)	Σ Cátions (meq/L)	Σ Ânions (meq/L)	B.I. I (%)	B.I. II (%)	Observações
NA18.21	0,102	0,0115	0,0041	0,0291	0,2572	0,0035	29	0,1177	0,2898	84,49	42,24	Não atende B.I. 2

Apêndice 2: Resultados de íons maiores para as amostras aprovadas no balanço iônico.

Amostra	pH	Eh (mV)	Profundidade (m)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
NA18.4	4,09	7	24	9,4502	0,9505	2,6710	0,7866	7,19	1,10	19,80	0,3216
NA18.5	3,85	20	25	10,2027	2,4391	3,6788	1,1039	9,32	0,87	26,69	0,7072
NA18.7	3,83	22	40	13,6805	2,5118	3,4061	0,5047	11,09	1,01	36,23	0,5466
NA18.9	3,5	33	60	15,1373	2,6107	2,0849	0,4810	13,45	0,27	36,17	0,4501
NA18.13	3,7	27,3	100	11,2999	1,9089	1,2723	0,3588	8,28	0,33	24,87	0,4179
NA18.15	4,9	45,3	20	3,3304	5,9389	3,8102	0,5834	2,05	0,20	0,00	0,4501
NA18.16	6,5	33	28	6,0381	0,9886	1,2808	0,3512	4,76	0,25	18,47	0,2572
VMP	-	-	-	20	-	-	-	250	250	10	-

Apêndice 3: Resultados das análises do LAMIN-CPRM, para ânions e do LTQPN- INPA, para cátions, das amostras aprovadas no balanço iônico.

Amostra	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	As (mg/L)	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	Ba (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	B (mg/L)
NA18.4	<0,01	7,19	ND	0,02	ND	ND	0,0289	0,0362	0,0320	0,0008	ND	ND	0,1081
NA18.5	<0,01	9,32	ND	0,02	0,04	0,0002	0,0281	0,2266	0,0299	0,0004	0,0002	0,0001	0,1137
NA18.7	<0,01	11,09	ND	0,01	ND	0,0005	0,0070	0,6998	0,0070	0,0002	0,0002	ND	0,1167
NA18.9	<0,01	13,45	ND	0,01	ND	0,0005	0,0060	0,8507	0,0190	0,0065	0,0004	0,0001	0,1204

Amostra	F ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	As (mg/L)	Mn (mg/L)	Al (mg/L)	Ba (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	B (mg/L)
NA18.13	<0,01	8,28	ND	<0,01	ND	0,0002	0,0087	0,2144	0,0206	0,0038	0,0003	0,0002	0,1204
NA18.15	0,07	2,05	ND	0,01	ND	0,0049	0,5077	0,0202	0,1706	0,0037	0,0003	0,0001	0,1389
NA18.16	<0,01	4,76	ND	<0,01	ND	0,0001	0,0120	0,4850	0,0231	0,0006	0,0004	0,0001	0,0796
VMP	1,5	250	1	-	-	0,0100	0,1000	0,2000	0,7000	2,0000	0,0700	-	-

Apêndice 4: Resultados das análises do LTQPN- INPA, para cátions.

Amostra	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Sr (mg/L)	Ti (mg/L)	Be (mg/L)	Sb (mg/L)	Tl (mg/L)	V (mg/L)	Mo (mg/L)	W (mg/L)	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Li (mg/L)
NA18.4	0,0017	0,0003	0,0289	0,0003	ND	0,0004	0,0001	0,0011	0,0015	0,0011	0,0001	0,0060	0,0001
NA18.5	0,0037	0,0005	0,0442	0,0004	ND	0,0003	0,0004	0,0010	0,0004	0,0005	0,0001	0,0052	0,0002
NA18.7	0,0053	0,0006	0,0081	0,0004	ND	0,0004	0,0003	0,0004	0,0002	0,0005	ND	0,0059	0,0001
NA18.9	0,0196	0,0014	0,0078	0,0003	ND	0,0001	ND	0,0004	0,0001	0,0003	ND	0,0050	0,0001
NA18.13	0,0106	0,0010	0,0053	0,0003	ND	0,0004	0,0003	0,0003	0,0001	0,0010	ND	0,1418	0,0003
NA18.15	0,0244	0,0017	0,0303	0,0005	0,0001	0,0001	0,0005	0,0006	0,0006	0,0065	0,0001	1,5529	0,0044
NA18.16	0,0081	0,0005	0,0069	0,0002	ND	0,0001	ND	0,0003	0,0006	0,0005	0,0001	0,0101	0,0001
VMP	5,0000	0,1000	-	-	-	0,0050	-	-	-	-	0,0050	0,3000	-

ND: Elemento não detectado
VMP: Valor máximo permitido

Mínimo de quantificação
F ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ : 0,01 mg/L PO ₄ ³⁻ : 0,05 mg/L

Mínimo de quantificação
Be, Cd, Sb: 0,002 mg/L Li, Ti, V, As, Pb, Se: 0,005 mg/L Ba, Fe, Mg, Mn, Sr, Zn, Co, Cr, Cu, Ni, Mo: 0,010 mg/L Al: 0,015 mg/L Si: 0,50 mg/L Na, Ca: 1,00 mg/L

Apêndice 5: Classificação químicas das amostras aprovadas no Balanço Iônico.

Amostra	Na + K (meq/L)	Ca (meq/L)	Mg (meq/L)	Cl (meq/L)	CO₃ + HCO₃⁻ (meq/L)	SO₄⁻ (meq/L)	Classificação da água
NA18.4	10,4	2,67	0,79	7,19	19,62	1,10	Sódica Bicarbonatada
NA18.5	12,64	3,68	1,10	9,32	43,15	0,87	Sódica Bicarbonatada
NA18.7	16,19	3,41	0,50	11,09	33,35	1,01	Sódica Bicarbonatada
NA18.9	17,75	2,08	0,48	13,45	27,46	0,27	Sódica Bicarbonatada
NA18.13	13,21	1,27	0,36	8,28	25,50	0,33	Sódica Bicarbonatada
NA18.15	9,27	3,81	0,58	2,05	27,46	0,20	Sódica Bicarbonatada
NA18.16	7,03	1,28	0,35	4,76	15,69	0,25	Sódica Bicarbonatada