



WAGNER BUENO STADTLANDER

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO FLÚOR EM AMOSTRAS DE ÁGUA PARA
CONSUMO HUMANO.**

CANOAS, 2025.

WAGNER BUENO STADTLANDER

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO FLÚOR EM AMOSTRAS DE ÁGUA PARA
CONSUMO HUMANO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde e Desenvolvimento Humano como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Saúde e Desenvolvimento Humano.

Orientadora: Dra. Juliana da Silva

Co-Orientadoras: Dra. Ana Letícia Hilario Garcia e Dra Daiana Dalberto

CANOAS, 2025.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S777a Stadtländer, Wagner Bueno.
Avaliação da toxicidade do flúor em amostras de água para consumo humano [manuscrito] / Wagner Bueno Stadtländer. – 2025.
56 f.; il.

Dissertação (mestrado em Saúde e Desenvolvimento Humano) – Universidade La Salle, Canoas, 2025.

“Orientação: Prof. Dr. Juliana da Silva”.

“Coorientação: Ana Letícia Hilário Garcia, Daiana Dalberto”

1. Água potável. 2. Qualidade da água. 3. Toxicidade - Água. I. Silva, Juliana da. II. Garcia, Ana Letícia Hilário. III. Dalberto, Daiana. IV. Título.

CDU: 556.18

Bibliotecária responsável: Melissa Rodrigues Martins - CRB 10/1380

WAGNER BUENO STADTLANDER

**AValiação dos Mecanismos de Toxicidade do Flúor em
Amostras de Água para Consumo Humano**

Dissertação **aprovada** para obtenção do título de mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento Humano, da Universidade La Salle.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Dr.^a. Malu Siqueira Borges
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a. Dr.^a. Daiana Dalberto
Universidade La Salle, Canoas/RS

Prof.^a. Dr.^a. Fernanda Rabaioli da Silva
Universidade La Salle, Canoas/RS

Prof.^a. Dr.^a. Liciane Fernandes Medeiros
Universidade La Salle, Canoas/RS

Prof.^a. Dr.^a. Juliana da Silva
Universidade La Salle, Canoas/RS

Área de concentração: Saúde e Desenvolvimento Humano

Curso: Mestrado em Saúde e Desenvolvimento Humano

Canoas, 31 de março de 2025.

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade La Salle pela grande oportunidade de cursar o mestrado em Saúde e Desenvolvimento Humano.

Agradeço às Instituições de Fomento CNPQ e FAPERGS.

Agradeço a minha orientadora e professora Juliana da Silva por toda a orientação e estímulo para o trabalho, às co-orientadoras Ana Letícia Hilário Garcia pelo auxílio com os cálculos e testes com *Daphnia magna* e Daiana Dalberto pela orientação com os testes com algas *Desmodesmus subspicatus*

Agradeço aos meus pais pelo apoio incondicional e suporte na escrita e aconselhamentos.

Agradeço ao meu psicólogo Bruno Fries.

Agradeço ao pessoal do laboratório de Genética Toxicológica – UniLaSalle pela parceria e apoio.

Agradeço ao Matheus por ter me auxiliado com a montagem do filtro.

Agradeço a Pâmela Rossato e Stephanie Foppa por terem me ajudado nos testes com as algas *Desmodesmus subspicatus*.

RESUMO

As águas subterrâneas são amplamente utilizadas para abastecimento humano, mas sua qualidade é influenciada por atividades locais, características geológicas e minerais. Cidades como Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, no Rio Grande do Sul, enfrentam contaminação por flúor, que, em concentrações elevadas, causa fluorose dentária, deformidades esqueléticas e outros problemas de saúde. Essas regiões, destacadas pela produção de tabaco, utilizam poços artesianos, sendo vulneráveis à contaminação por agroquímicos, como o glifosato. A alta incidência de fluorose e o impacto de pesticidas tornam essas áreas adequadas para estudos sobre saúde pública e soluções ambientais. Com base no exposto, o objetivo deste projeto foi avaliar parâmetros físico-químicos, presença do flúor e do glifosato e atoxicidade de amostras de água de poços artesianos de cidades da região do Vale do Rio Pardo, além de desenvolver um filtro ecológico para promover a saúde. Também foi avaliada a eficiência desse processo na redução do flúor e sua capacidade tóxica. Para isso, foram utilizados testes agudos, subcrônicos e crônicos com os organismos-teste *Daphnia magna* e *Desmodesmus subspicatus* para avaliar a toxicidade das águas dos poços antes e após os processos. Foram coletadas 19 amostras de poços artesianos no município de região de Venâncio Aires. Alguns parâmetros físico-químicos, como Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrato, Sólidos Totais Dissolvidos (STD), apareceram elevados em alguns poços, o que pode ser um indicativo de poluição orgânica na água. A presença de flúor no poço 7 foi de 5,42 mg/L, sendo a maior quantia mensurada nas amostras. A presença de flúor alterada se dá pela formação da região de estudo. Os resultados microbiológicos indicaram presença de coliformes totais, *Escherichia coli* e bactérias formadoras de colônia em 13 poços, indicando contaminação microbiológica. A contaminação de águas com carga bacteriana elevada, indica contaminação por material fecal, industrial ou dejetos animais. O pesticida glifosato e seu metabólito AMPA não foram quantificados em nenhuma das amostras de água de poço. Esses resultados podem ser explicados devido a persistência, ocorrência e a influência de fatores ambientais sob esses compostos, considerando meias-vidas variadas para glifosato e AMPA. Os elementos inorgânicos detectados através da técnica de PIXE foram Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu e Zn. A presença destes elementos pode ser oriunda da aplicação de pesticidas nas lavouras próximas aos poços, destacando os poços 1, 8 e 12. Os resultados dos testes ecotoxicológicos com *Daphnia magna* apresentaram Concentração efetiva que afeta 50% dos organismos (CE 50%) em três amostras avaliadas (Poços 1, 9 e 17). Os testes com a alga *Desmodesmus subspicatus* não indicou toxicidade nas águas de poço. Quanto ao filtro, os resultados de-

monstraram que a farinha de osso comercial apresentou maior eficiência na remoção do ácido fluorossilícico, especialmente em soluções de menor concentração inicial, enquanto o engaço de uva mostrou uma interferência indesejada, aumentando a concentração de flúor na solução, possivelmente devido à lixiviação de seus compostos. Esses achados ressaltam a necessidade de investigações adicionais para otimizar as condições de adsorção e compreender os mecanismos químicos envolvidos na remoção do flúor por esses materiais.

Palavras-chave: água potável, flúor, desfluoretação, pesticidas, toxicidade.

ABSTRACT

Groundwater is widely used for human supply, but its quality is influenced by local activities, geological characteristics, and minerals. Cities such as Santa Cruz do Sul and Venâncio Aires, in Rio Grande do Sul, face fluoride contamination, which, at high concentrations, causes dental fluorosis, skeletal deformities, and other health problems. These regions, known for tobacco production, rely on artesian wells and are vulnerable to contamination by agrochemicals, such as glyphosate. The high incidence of fluorosis and the impact of pesticides make these areas suitable for studies on public health and environmental solutions. Based on this, the objective of this project was to evaluate physicochemical parameters, the presence of fluoride and glyphosate, and the toxicity of water samples from artesian wells in cities within the Vale do Rio Pardo region, as well as to develop an ecological filter to promote health. The efficiency of this process in reducing fluoride and its toxic capacity was also assessed. To achieve this, acute, subchronic, and chronic tests were conducted using the test organisms *Daphnia magna* and *Desmodesmus subspicatus* to evaluate the toxicity of well water before and after the treatment processes. A total of 19 water samples were collected from artesian wells in the Venâncio Aires region. Some physicochemical parameters, such as COD, nitrate, and TDS, were found at elevated levels in certain wells, which may indicate organic pollution in the water. The fluoride concentration in well 7 was 5.42 mg/L, the highest amount measured among the samples. The altered fluoride presence is due to the geological formation of the study area. Microbiological results indicated the presence of total coliforms, *Escherichia coli*, and colony-forming bacteria in 13 wells, suggesting microbiological contamination. The contamination of water with a high bacterial load indicates fecal, industrial, or animal waste contamination. Glyphosate and its metabolite AMPA were not detected in any of the well water samples. These results may be explained by the persistence, occurrence, and influence of environmental factors on these compounds, considering the varied half-lives of glyphosate and AMPA. Inorganic elements detected using the PIXE technique included Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, and Zn. The presence of these elements may result from pesticide application on nearby crops, particularly in wells 1, 8, and 12. The ecotoxicological tests with *Daphnia magna* revealed an effective concentration affecting 50% of the organisms (EC50%) in three evaluated samples (Wells 1, 9, and 17). Tests with the algae *Desmodesmus subspicatus* did not indicate toxicity in the well water samples. Regarding the filter, results demonstrated that commercial bone meal showed the highest efficiency in removing fluorosilicic acid, especially in solutions with lower initial concentrations. In

contrast, grape stalks exhibited an undesirable interference, increasing fluoride concentration in the solution, possibly due to the leaching of its compounds. These findings highlight the need for further investigations to optimize adsorption conditions and understand the chemical mechanisms involved in fluoride removal by these materials.

Keywords: Drinking water, fluoride, defluoridation, pesticides, toxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Ciclo do flúor no ambiente. Fonte:Edmunds, 2013.	15
Figura 2: Modelo de balde usado para o filtro.	27
Figura 3: Imagens da construção do filtro (parte interna). À esquerda lado externo e à direita lado interno mostrando os elementos filtrantes. Fonte: autoria própria (2024).	28
Figura 4: Imagens da construção do filtro. À esquerda, o filtro com solução de flúor (9 mg/L) misturado com engaço de uva, e a direita, a solução de flúor (5 mg/L) misturado com a farinha de osso. Fonte: autoria própria (2024).....	28
Figura 5: Pontos de coleta e determinação do flúor.	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado da análise dos parâmetros físico-químicos das águas de poços coletados no município de Venâncio Aires.	29
Tabela 2: Análise microbiológica das águas de poços.	33
Tabela 3: Resultados analíticos dos compostos Semi Voláteis, conforme portaria GM/SM N°888/2021.....	34
Tabela 4: Elementos inorgânicos encontrados nas amostras de água de poço, analisado através da técnica de PIXE (ng/cm ²).	35
Tabela 5: Apresentação das diluições das amostras conforme concentração.....	37
Tabela 6: Resultados da concentração efetiva que afeta 50 % dos organismos(CE50%) e fator de diluição (FD _D) dos testes agudos e subcrônicosutilizando <i>Daphnia magna</i>	37
Tabela 7: Poço 1 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH, condutividade inicial e final e CE50%.....	39
Tabela 8:: Poço 2 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	40
Tabela 9: Poço 3 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	40
Tabela 10: Poço 4 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	40
Tabela 11: Poço 5 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	41
Tabela 12: Poço 6 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	41
Tabela 13: Poço 7 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	41
Tabela 14: Poço 8 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	42
Tabela 15: Poço 9: Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final e CE50%.....	42

Tabela 16: Poço 10 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	42
Tabela 17: Poço 11 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	43
Tabela 18: Poço 12 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	43
Tabela 19: Poço 13 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	43
Tabela 20: Poço 14 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	44
Tabela 21: Poço 15 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	44
Tabela 22: Poço 16 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	44
Tabela 23: Poço 17 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final e CE50%.....	45
Tabela 24: Poço 18 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	45
Tabela 25: Poço 19 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.....	45
Tabela 26: Apresentação do preparo das diluições do teste com <i>Desmodesmus subspicatus</i>	46
Tabela 27: Resultados da concentração efetiva que afeta 50 % dos organismos (CE50%) e fator de diluição (FD _A) dos testes agudos e crônicos utilizando <i>Desmodesmus subspicatus</i>	46
Tabela 28: Concentração final de flúor (mg/L) nas soluções tratadas com filtros contendo engaço de uva e farinha de osso comercial.....	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 O flúor.....	11
2.2 O flúor e a saúde humana.....	11
2.3 O flúor e suas fontes de contaminação no ambiente	14
2.4 A água potável e a legislação.....	17
2.5 Soluções sustentáveis para garantir a qualidade da água.....	18
3. OBJETIVOS.....	21
3.1 Objetivo Geral.....	21
3.2 Objetivos específicos	21
4. METODOLOGIA	22
4.1 Caracterização da área de estudo	22
4.2 Análises físico-químicas das águas de poços.....	22
4.3 Quantificação de flúor nas águas de poços	22
4.4 Determinação de glifosato e AMPA nas águas de poço	22
4.5 Análise dos elementos inorgânicos das águas de poços	23
4.6 Ensaio Ecotoxicológicos	23
4.6.1 Testes com <i>Daphnia magna</i>	23
4.6.2 Testes com <i>Desmodesmus subspicatus</i>	25
4.7 Montagem do sistema de desfluoretação	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 Análises físico-químicas e microbiológicas das águas de poços	29
5.2 Ensaio Ecotoxicológicos	36
5.2.1 <i>Daphnia magna</i>	36
5.3 Resultados do filtro ecológico:	47
6. CONCLUSÕES	49
7. REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

O município de Venâncio Aires se localiza na região do Vale do Rio Pardo caracteriza-se como de pequeno porte em termos nacionais, contabilizando aproximadamente 72 mil habitantes e é considerado, segundo o Atlas Socioeconômico do Estado do Rio Grande Sul, o maior produtor de fumo da região. Esse município, e seu município vizinho Santa Cruz do Sul, enfrentam a problemática da contaminação por flúor em seus poços de água. A exposição a altas concentrações de flúor (acima de 1,5 mg /L) está relacionado a deformidades dentárias e ósseas, conhecidas como fluorose dentária e óssea, além de problemas na tireoide, danos genotóxicos, indução de apoptose e necrose.

Regiões específicas do Brasil, como as regiões sul e sudeste, se destacam por apresentarem uma maior incidência de fluorose dentária, tornando-se locais estratégicos para estudos sobre os impactos dessa contaminação na saúde humana. Essas áreas também são ideais para o desenvolvimento de tecnologias e processos para minimizar ou solucionar problemas ambientais relacionados. Além disso, as cidades de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires estão localizadas em regiões reconhecidas como grandes produtoras de tabaco no mundo e utilizam poços artesianos como principal fonte de água potável.

A cultura do tabaco tem grande importância econômica e demanda grande quantidade de agroquímicos para combater pragas. O glifosato e os herbicidas à base de glifosato são considerados pesticidas de amplo espectro e pós-emergentes, sendo muito utilizados nessa região e também contaminantes encontrados na água potável.

Com base no exposto, buscamos avaliar a toxicidade de amostras de água de poços artesianos da região do Vale do Rio Pardo, avaliando a presença do flúor e do glifosato. O estudo também buscou desenvolver um filtro ecológico para mitigar a contaminação e promover a saúde. Para análise da toxicidade, foram utilizados bioindicadores como o microcrustáceo *Daphnia magna* e a alga verde unicelular *Desmodesmus subspicatus*, que permitem uma avaliação precisa dos impactos ambientais das substâncias presentes na água.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O flúor

O flúor é um gás corrosivo amarelo pálido e foi descoberto por Henri Mossan em 1886 (Peckham, 2014). Não é encontrado livre na natureza, pois é muito reativo. Existem aproximadamente 0,3g/Kg na crosta terrestre (Ghosh et al., 2013). É um elemento químico não metálico da família dos halogênios, com número atômico 9 e peso atômico 18,998 ((Meija et al., 2016). É raramente encontrado na natureza como gás devido ao seu pequeno raio atômico e alta eletronegatividade, o que faz com que se ligue a outros elementos formando íons de flúor e/ou fluoretos (McGrady, Ellwood, Pretty, 2010).

É comumente associado a atividade vulcânica e sua principal fonte para os humanos é água contaminada. (Barbier, 2010;Pckham, 2014). A contaminação do flúor na água vem da precipitação atmosférica, que pode vir de atividade vulcânica, do mar ou de poluição. A toxicidade do flúor é influenciada por fatores abióticos, como a dureza da água, temperatura e presença de cloro (Dave, 1983; Kazapoe et al., 2024).

Seu ciclo envolve sua transferência para a atmosfera por meio de atividade vulcânica, evaporação e aerossóis marinhos. Suas fontes na chuva incluem aerossóis marinhos, emissões vulcânicas e introdução antropogênicas de clorofluorocarbonos (CFC). Aerossóis industriais vêm de emissões de queima de carvão, produção de alumínio e manufatura de tijolos (Edmunds, 2012).

2.2 O flúor e a saúde humana

Os elementos traço são essenciais e benéficos para a saúde humana em concentrações mínimas, pois desempenham papel importante em muitos processos e atuam como cofatores, mas exceder a ingestão permitida é tóxico e tem efeitos adversos no metabolismo do corpo

Há limites máximos de flúor na água potável, mas não há limite mínimo, no entanto, há valores mínimos recomendados pela Organização Mundial da Saúde(OMS) para fins de saúde. A OMS estabelece que a concentração máxima de flúor na água deve ser de 1,5mg/L. Em um clima temperado, a quantidade recomendada para reduzir a cárie é de 1mg/L e o limite mínimo recomendado é de 0,5mg/L (Ghosh, et al., 2013).

Os íons fluoreto sofrem dissociação iônica no estômago em função do suco gástrico, o flúor circula por todo o organismo por intermédio do plasma sanguíneo. Após três horas,

70% são eliminados pela urina, 15% pelas fezes e 5% pelo suor. Apenas 10% do flúor ingerido é assimilado pelo organismo e se deposita nos tecidos duros (Funasa, 2012).

O flúor é um disruptor enzimático. Uma das preocupações sobre a fluoretação da água é que não é possível controlar a dose individual de flúor ingerida pelas pessoas. Uma das controvérsias sobre o flúor é se ele deve ser classificado como nutriente, medicação ou poluente. Após vários estudos, foi concluído que o flúor não é um elemento necessário para a saúde humana (Peckham, 2014; Barbier, 2010).

A ingestão de flúor em excesso causa a fluorose, que se divide em dentária e óssea; a dentária se caracteriza por opacidade nos dentes e a óssea se caracteriza por deformidades nos ossos. Uma concentração maior que 1,5mg/L na água de tomar por um tempo prolongado é conhecido por causar danos ao esmalte dos dentes e eventualmente danos ao esqueleto. A fluorose dentária ocorre durante a formação e maturação do esmalte dentário, caracterizada pela porosidade e opacidade do esmalte dentário. A descoloração ocorre longe das gengivas e na superfície do esmalte, não pode ser removida. O íon hidroxila é substituído pelo íon fluoreto, pois a fluorapatita é mais estável que a hidroxiapatita. Os dentes comumente afetados são os incisivos centrais, incisivos laterais e incisivos molares (Ghosh et al., 2013).

A fluorose óssea é uma forma mais grave de fluorose, pois ocorrem deformações e enfraquecimento ósseo devido ao acúmulo excessivo de flúor, resultante da ingestão prolongada de água com alto teor de flúor (geralmente acima de 4 mg/L), o efeito do flúor nos ossos depende do tipo de osso e dos seus constituintes orgânicos e inorgânicos. Características de ossos fluoretados são o aumento da massa e densidade e aumento do volume trabecular e porosidade crítica. Fluorose óssea também pode ser causada por inalação de fumaça por trabalhadores de indústria ou por carvão usado no aquecimento interno de casas, prática comum na China. Quando grande quantidade de flúor é depositada nos ossos, se deposita maior quantidade nos ossos esponjosos que nos corticais (Ghosh et al., 2013). Em regiões com água contendo concentrações de flúor acima de 2,0 ppm (aproximadamente 2 mg/L), ou em trabalhadores de indústrias de alumínio e fertilizantes frequentemente expostos ao flúor, a fluorose óssea é comumente observada, com uma prevalência de mais de 20% (Peckham et al., 2014). A gravidade da fluorose óssea é maior em idades mais jovens, como crianças e adolescentes (Feuser et al., 2006; Ghosh et al., 2013), devido à absorção mais rápida de flúor pelos ossos nessa faixa etária em comparação com os adultos (Ekstrand, 1978). A ocorrência de fluorose dentária, associada ao consumo de água subterrânea com concentração excessiva de flúor, já foi comprovada em diferentes países, incluindo o Brasil (Lobo e Costa, 1998; Lobo et al., 2000). Cidades como Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, localizadas no Vale

do Rio Pardo, no estado do Rio Grande do Sul, são impactadas pelo alto teor de flúor na água há décadas, levando a uma alta incidência de fluorose dentária em crianças devido ao consumo prolongado de água com excesso de flúor (WHO, 2006).

No entanto, entre os adultos, a fluorose óssea pode ser mais prevalente em indivíduos do sexo feminino com mais de 61 anos (Adriano et al., 2017). O flúor não afeta apenas os ossos e dentes, mas também outros tecidos, como rins e fígado (Liu et al., 2015; Wei et al., 2019). O pH baixo facilita a absorção de flúor, por exemplo, uma diminuição no pH facilita a entrada de fluoretos nos fibroblastos L929, e *in vivo*, a absorção de fluoretos pelo estômago aumenta assim que o pH do suco gástrico diminui (Ghosh et al., 2013). Dois estudos realizados pelo nosso grupo de pesquisa (Garcia et al., 2021 e 2022), utilizando linhagens celulares, demonstraram que a exposição ao flúor pode causar efeitos genotóxicos, dano oxidativo em purinas, estresse oxidativo em lipídios e efeitos mutagênicos. Além disso, foi observado um aumento na mineralização óssea em concentrações consideradas seguras para consumo, o que pode estar relacionado à fluorose e ao câncer ósseo descritos na literatura. Outro estudo recente do nosso grupo (Garcia et al., 2024), realizado com indivíduos com fluorose dentária e residentes das cidades de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, encontrou efeitos genotóxicos e mutagênicos, além de redução no comprimento telomérico e modulação de genes específicos relacionados ao desenvolvimento de fluorose dentária e óssea. Esses resultados evidenciam a necessidade de monitoramento dessas populações e de soluções para os problemas ambientais na região.

Com ingestão crônica em excesso de 12mg/dia, o flúor afeta os rins. Os sais de flúor se acumulam nos rins, e então, nos néfrons. É estimado que qualquer nível de flúor acima de 1 ou 2 ppm é venenoso. Níveis altos de flúor na água potável estão associados com altas taxas de retardo mental e inteligência borderline. Concentração excessiva de flúor na água causa sono, indisposição, dor de cabeça e vertigem (Ghosh et al., 2013).

O excesso de flúor na água também causa alterações cromossômicas e aberrações cromossômicas, excesso de flúor interfere no reparo de DNA. Em células *in vitro* de mamíferos, o flúor causa danos genéticos através de aberrações cromossômicas na concentração citotóxica de 10mg/L ou mais (Ghosh, et al., 2013). Foi demonstrado significativo aumento de aberrações cromossômicas e micronúcleo em células de cultura humana. O fluoreto de sódio pode induzir dano ao DNA e apoptose nas células do cérebro de ratos. Exposição a arsênico e flúor a linfócitos resultou em aumento na cauda do cometa, através do aumento na porcentagem de DNA na cauda, isso indica crescimento no dano ao DNA (Pant, 2010).

O flúor mimetiza os efeitos do receptor de TSH (hormônio tireoestimulante). O flúor tem um efeito inibitório na absorção de iodo, já que é um análogo dele e tem maior atividade biológica. O efeito da supressão de flúor na tireoide é mais severo quando o iodo é deficiente e o flúor é associado com baixos níveis de iodo. Também é um análogo do TSH e facilmente se liga ao receptor de TSH, afetando a estabilidade dos hormônios da tireoide; também pode causar estresse no Retículo Endoplasmático das células da tireoide e afetar a secreção de hormônios da tireoide e alguns anticorpos (Mz, 2008; Ghosh et al., 2013).

O flúor apresenta efeitos diversos no organismo, tanto benéficos quanto prejudiciais, dependendo da dose e da forma de exposição. O flúor tem efeito hepatotóxico, pois pode aumentar a apoptose dos hepatócitos e perturbar o metabolismo lipídico, impactando a saúde do fígado (Wei, et al., 2019). No sistema renal, ele afeta células ricas em mitocôndrias, como as dos rins, já que a mitocôndria é um alvo para diferentes estressores, incluindo o flúor. Esse composto aumenta a geração do ânion superóxido, um tipo de Espécie Reativa de Oxigênio (ROS), levando ao estresse oxidativo. Além disso, o flúor inibe a secreção e/ou síntese de proteínas, interferindo em vias de sinalização celular que regulam proliferação e apoptose, como MAPK, p53 e AP-1 (Barbier et al, 2013).

O flúor tem um papel significativo na prevenção de cáries. Segundo Ghosh et al. (2013), seu efeito anticárie se deve principalmente à sua ação tópica, como apontado por Peckham (2014). Ele fortalece os dentes ao formar fluorapatita, uma substância menos suscetível à ação ácida das bactérias que causam cáries. No entanto, esse benefício depende da presença de íons como cálcio e magnésio na estrutura dos dentes.

Devido à sua afinidade por íons positivos, como cálcio (Ca^{2+}), o flúor tem uma alta tendência a se depositar em ossos e dentes. Essa característica explica sua acumulação preferencial nesses tecidos, reforçando a estrutura óssea e dentária, mas também podendo levar a problemas como fluorose em casos de exposição excessiva (Ghosh et al., 2013; Wei et al. 2019). Esse conjunto de evidências demonstra a complexidade dos efeitos do flúor, que varia de essencial para a saúde bucal a potencialmente tóxico em concentrações elevadas.

2.3 O flúor e suas fontes de contaminação no ambiente

Os fluoretos estão presentes de forma ubíqua no ambiente e são o 13° íon mais abundante na crosta terrestre (Whitford et al., 2008). Eles estão associados a atividades vulcânicas, rochas graníticas, rochas gnáissicas, fluídos geotermiais, solo, todos os tipos de água e à atmosfera (Edmund e Smedley, 1996; WHO, 2011). Além das fontes naturais, a atividade

humana contribui para a contaminação por flúor, principalmente através da produção de fertilizantes de fosfato, manufaturas de ácido fluorídrico, queima de carvão rico em fluoretos e produção de óleos, alumínio e aço, além de mudanças nos recursos naturais, como o fluxo de água e movimento dos sedimentos da indústria de alumínio (WHO, 2011). O ciclo hidrogeoquímico do flúor, apresentado na Figura 1, contempla suas principais atividades. Apesar das águas subterrâneas geralmente apresentarem alto grau de pureza e poderem ser distribuídas sem tratamento ou com tratamento simples, há registros de municípios no Brasil (Lobo e Costa, 1998; Marimon 2006; Cardozo 2020) em que os poços artesianos têm problemas de excesso de flúor, o que desaconselha seu uso sem tratamento prévio.

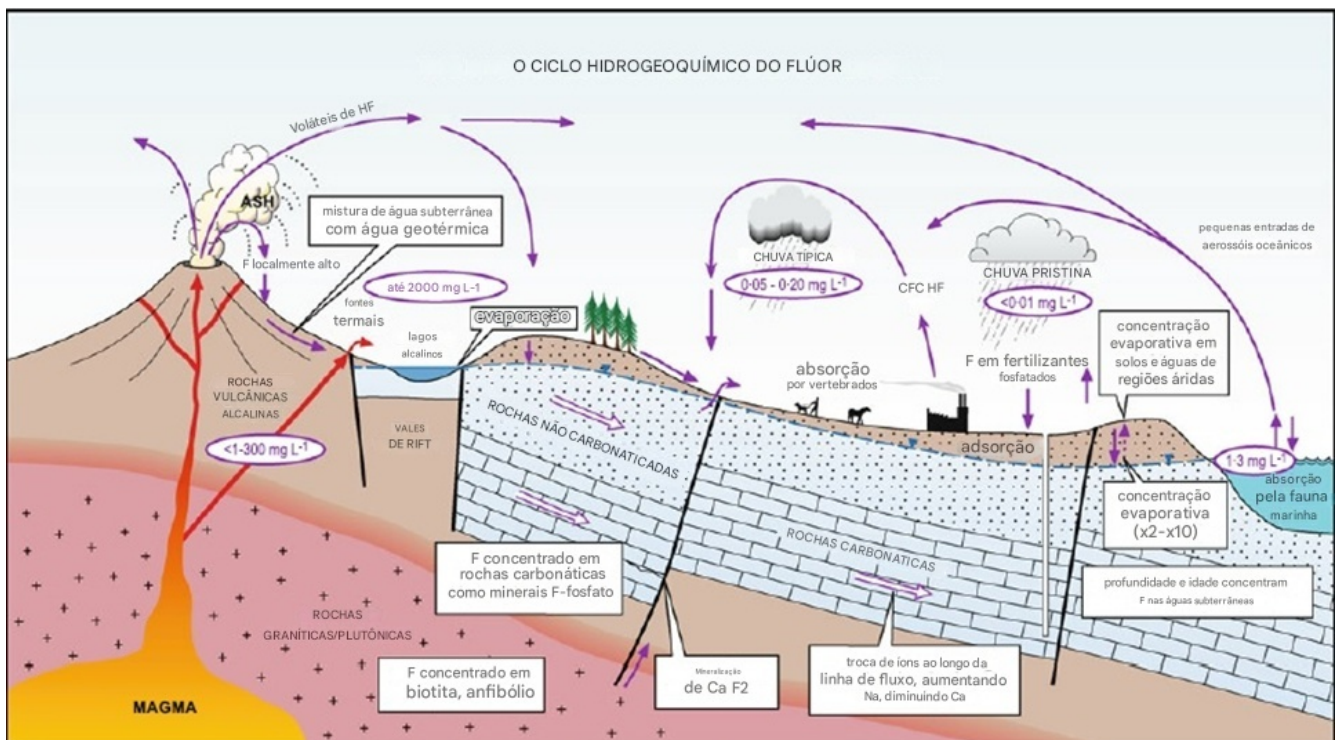


Figura 1: A figura contempla o Ciclo Hidrogeoquímico do flúor, apresentando suas principais movimentações e fontes no ambiente. Fonte: Edmunds, 2013.

Com relação a avaliação dos riscos ecológicos, as atividades humanas como produção de alumínio, descarga de águas fluoretadas (tratamento de água das cidades), manufatura de tijolos, cerâmicos e produtos químicos fluoretados podem causar um aumento significativo a concentração de flúor nas águas superficiais. Estas fontes antropogênicas de flúor podem resultar em sérios riscos ecológicos para organismos aquáticos (Camargo, 2003).

O flúor em itens alimentícios depende da quantidade de flúor no solo e na água usada para irrigação, toda vegetação contém certa quantidade de fluoretos, que é absorvida do solo

e da água. Outros alimentos que contém altas quantidades de flúor são peixe e chá, no chá pode ser causado por alta concentração natural de flúor nas plantas de chá ou por aditivos durante o crescimento das plantas. (Ghosh et al., 2013).

O aumento da concentração de flúor no solo também pode ser resultado do uso de águas subterrâneas para irrigação e/ou aumento da capilaridade do solo (Bustingorriet al., 2014). Os principais aquíferos brasileiros apresentam altas concentrações de flúor nas águas subterrâneas, detectadas em poços públicos e de uso privado (Nanniet al., 2008; Hypolito et al., 2010; Marimon et al., 2013; Da Silva et al., 2015; Ezaki et al., 2016). Embora a presença de flúor na água seja considerada de origem natural, devido à dissolução e alteração de minerais, na região do Vale do Rio Pardo, no Brasil, a presença de flúor nas águas subterrâneas também pode ser resultado do alto teor de flúor nos fertilizantes do tipo NPK (Nitrogênio, Fósforo e Potássio). Esses fertilizantes têm sido relatados na literatura como contendo de 1,3% a 3% de flúor (WHO, 2002). No Brasil, a fonte de fosfato para a fabricação desse tipo de fertilizante é a apatita, que pode conter altas concentrações de flúor, chegando a 4,7% (Toledo e Pereira, 2001). Portanto, é importante que os órgãos fiscalizadores realizem um monitoramento constante da presença de flúor nos recursos hídricos, visando a saúde pública (Ezaki et al., 2016).

Além dos seres humanos, os organismos aquáticos também podem acumular flúor em seus tecidos, o que pode causar efeitos negativos e torná-los bioindicadores da poluição ambiental por flúor (Palczewska-Komsaet al., 2016). Os organismos aquáticos que vivem em águas com alta dureza são menos afetados pelos íons fluoreto e sua ação tóxica devido à sua biodisponibilidade reduzida em águas duras ou marinhas. O flúor presente na água pode inibir ou estimular o crescimento de algas, dependendo da concentração, tempo de exposição e da espécie de alga. O flúor pode atuar no metabolismo de nucleotídeos e metabolismo de ácidos nucléicos, que governam a divisão celular de algas, prejudicando, assim, o crescimento, por outro lado, em algumas algas o crescimento é estimulado devido à necessidade de flúor para um crescimento ótimo. Os fluoretos tendem a se acumular nos exoesqueletos de invertebrados e nos tecidos ósseos dos peixes. A acumulação do flúor em tecidos duros pode ser vista como uma defesa do organismo para retirar o flúor de circulação no corpo (Camar-go, 2003).

A toxicidade do flúor para invertebrados aquáticos reside no fato de que o flúor age como um veneno enzimático, inibindo a atividade enzimática e finalmente interrompendo processos metabólicos importantes como a glicólise ou síntese de proteínas. A toxicidade do flúor para peixes aumenta com o aumento da concentração de flúor na água, aumento da

temperatura e tempo de exposição. Por outro lado, esta toxicidade diminui com o aumento do conteúdo de cálcio e cloretos (Camargo, 2003; Ghosh et al., 2013). No entanto, existem divergências nos resultados dos efeitos biológicos do flúor na natureza, o que pode ser parcialmente atribuído às diferenças nos sistemas biológicos utilizados ou às concentrações dos elementos combinados (Barbier et al., 2010). De acordo com Dave (1984) a concentração letal que afeta 50% dos organismos de *Daphnia magna* em 48 horas (CE50% 48 h) do Fluoreto de Sódio (NaF), uma das formas iônicas do flúor, é de 98 mg/L.

2.4 A água potável e a legislação

A legislação relacionada à água potável estabelece padrões e diretrizes para diversos parâmetros físico-químicos e microbiológicos que devem ser atendidos para garantir a potabilidade da água. Esses padrões variam de acordo com as características regionais, demandas sanitárias e recursos disponíveis em cada localidade. Um exemplo importante de legislação que trata da qualidade da água potável é a Portaria de Consolidação nº 5/2017, do Ministério da Saúde do Brasil (Brasil, 2017). Essa portaria estabelece os padrões de potabilidade da água para consumo humano no país, definindo os limites máximos permitidos para uma série de parâmetros, tais como coliformes totais, turbidez, cloro residual, nitratos, metais pesados, pesticidas, entre outros. Além disso, também estabelece os procedimentos e responsabilidades para o controle e monitoramento da qualidade da água.

A fluoretação da água no Brasil teve início em 1953, no Espírito Santo, pela atual FUNASA, após 14 anos se constatou que o nível de cáries caiu 65%. No Rio Grande do Sul, em 1957 foi aprovada a Lei que obriga a fluoretação da água em todo o estado. Em 1974 foi aprovada a Lei 6.050, que dispunha sobre a fluoretação da água onde houver sistemas públicos de abastecimento em território nacional. Em 2000 o Ministério da Saúde criou o Programa Nacional de Vigilância em Saúde Ambiental relacionado à qualidade da água, como parte do programa, foi criado um Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA), que é um sistema que registra informações relativas a qualidade da água, entre elas, a quantidade de flúor, que é analisada dos municípios que fazem a fluoretação (Teixeira Rodrigues, 2021). A legislação sobre água potável busca assegurar que a população tenha acesso a água limpa e segura, evitando a exposição a contaminantes que possam causar danos à saúde. Esses contaminantes podem incluir substâncias químicas provenientes de atividades industriais, agropecuárias, mineração, além de microrganismos patogênicos, como vírus, bactérias e protozoários. A implementação e o cumprimento das leis relacionadas à água potável são de responsabilidade dos órgãos de saúde

pública e agências reguladoras. As organizações responsáveis pela fiscalização da qualidade da água são o Ministério da Saúde, a Fundação Nacional de Saúde, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Fundação Oswaldo Cruz, Conselho Nacional de Saúde, Conselho Nacional de Secretários da Saúde e Conselho Nacional de Secretarias da Saúde. Esses órgãos são responsáveis pelo monitoramento regular da qualidade da água, realização de testes e inspeções nos sistemas de abastecimento, e pela adoção de medidas corretivas quando são identificadas não conformidades.

A legislação desempenha um papel fundamental na proteção da saúde pública, ao estabelecer critérios claros e objetivos para a qualidade da água potável. Ela fornece uma base legal para a fiscalização e controle dos sistemas de abastecimento, promovendo a transparência e a confiança da população na água que consome. No entanto, é importante ressaltar que a legislação pode variar entre os países e regiões, e está em constante evolução para se adequar aos avanços científicos e às novas ameaças à qualidade da água. Portanto, é essencial que as autoridades responsáveis pela água potável estejam atualizadas com os padrões e regulamentações vigentes, a fim de garantir a segurança e a proteção da saúde da população. Atualmente, o Brasil adota padrões internacionais para controlar e monitorar a qualidade da água para consumo humano, estabelecendo um valor máximo permitido de 1,5 mg/L de fluoretos nas águas de abastecimento, conforme descrito na Portaria Consolidação nº 5/2017 (Brasil, 2011) e na resolução CONAMA nº 430/11 (BRASIL,2011). No entanto, não são consideradas as variações regionais.

2.5 Soluções sustentáveis para garantir a qualidade da água

A contaminação dos poços artesianos é um problema oriundo de ações antrópicas, como o flúor e uso excessivo de agrotóxicos, tornando a água imprópria para consumo humano. O consumo de águas subterrâneas contaminadas pode causar riscos à saúde humana, devido a quantidade de poluentes que podem promover efeitos toxicogénicos. Nesse sentido, torna-se necessário a investigação do potencial de danos que poluentes podem estar causando, bem como, propor medidas eficientes de controle quanto ao uso dessa água para o consumo humano, visando reduzir a presença de contaminantes a fim de evitar danos à saúde pública. Então, a procura por tratamentos que sejam de baixo custo e de fácil implementação é uma constante necessidade. Desse modo, processos avançados de tratamento são tecnologias promissoras na remoção de íons fluoretos. Dentre eles, cabe destacar o processo de adsorção. Esta técnica possui algumas vantagens, tais como: baixo custo, otimização do

tempo, facilidade de operação no processo, alta remoção de contaminantes e insensibilidade a substâncias tóxicas (Arief, 2008). O processo de adsorção se dá pelo uso de um material que sirva como catalisador de uma reação que tenha como objetivo neutralizar a substância a ser filtrada.

Um dos materiais que vem sendo utilizado no processo de adsorção são os bioadsorventes. Estes podem ser entendidos como biomassas vegetais (plantas), microrganismos, cascas e restos de material biológico, que na maioria das vezes não possuem um destino final. Ghosh et al. (2013) destaca o uso de alguns bioadsorventes, como laterita, farinha de osso e pó de girassol seco. O uso do engaço da uva se apresenta como uma promissora alternativa ecológica, uma vez que não oferece danos aos seres humanos e ao meio ambiente, tornando-se uma possibilidade viável de baixo custo em relação ao tratamento químico convencional. Segundo Ferrari (2010), o engaço de uva é formado pela armação do cacho da uva que suporta o fruto e concentra grande parte de tanino, assim representa de 3% a 7% do peso total do cacho. Portinho (2016) utilizou o engaço da uva como adsorvente no processo de adsorção, com e sem modificação química, na remoção de cafeína de solução aquosa. O processo mostrou-se viável, apresentando percentuais de remoção de até 73,8% em pH 2,0. Schuster (2021) também empregou em seu trabalho o referido bioadsorvente, com o objetivo de estudar a sua empregabilidade na remoção do corante azul de metileno. Este estudo constatou que a amostra in natura apresentou um elevado percentual de remoção do corante, sendo este de 95,8%, sendo que a granulometria não teve influência interferiu pouco na adsorção. Ademais, Anjos et al, 2019 estudou a remoção por adsorção do cristal violeta utilizando engaço de uva *Vitis Labrusca* Isabel.

Os pesquisadores destacaram que a utilização do engaço de uva como adsorvente consiste em um processo favorável e economicamente viável. Schwantes (2018) utilizou o engaço para fazer a adsorção de Cádmio, tratou com H_2O_2 , H_2SO_4 e $NaOH$, concluiu que a adsorção com H_2SO_4 e $NaOH$ constitui um processo de adsorção espontânea, Martinez (2006) teve eficiência para a remoção do chumbo e cádmio, entretanto houve redução na adsorção quando na presença de $NaCl$ e $NaClO$. Villaescusa (2004) pontuou que a remoção do cádmio sofreu redução quando havia aumento na concentração de $NaCl$. Silva (2023) utilizou engaço de uva com pH 5 aquecido a 298 K por 2h para adsorver Elementos Terras Raras e conseguiu acima de 95% de remoção para Neodímio, Lantânio e Cério.

Segundo Costa e Lobo (2016), que usaram 25Kg de carvão ativado de osso, ainda não foi suficiente para adsorver os fluoretos da água potável, entretanto, o filtro montado por eles é um tanto mais complexo do que o planejado para o trabalho que aqui se encontra. O-

sautores também usaram cloreto de cálcio e fosfato dibásico de potássio, que promovem a reação de precipitação catalisada pelo carvão ativado, formando CaF_2 e $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Ao todo trataram 16.000 L de água. Eles afirmam que, apesar de haver redução de fluoretos na água, o limite continuou superior ao da portaria nº2914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde.

Por fim, é importante ressaltar que qualquer processo que empregado na remoção de poluentes, deve ser testado em relação à qualidade da água e sua capacidade de causar alterações tóxicas e genotóxicas para quem a consome. Análises de parâmetros físicos e químicos são considerados importantes para avaliação da qualidade da água e associado a estas análises, os sistemas biológicos (biomarcadores ecotoxicológicos e genotóxicos), propiciam promissoras ferramentas para a identificação de poluentes capazes de causar danos à saúde humana e ao ambiente.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a toxicidade de amostras de água de poços artesianos na região do Vale do Rio Pardo, na cidade de Venâncio Aires, considerando a presença de flúor e desenvolver um filtro ecológico eficiente para promover a saúde da população.

3.2 Objetivos específicos

- Amostrar e caracterizar através de testes físico-químicos, microbiológicos e elementos inorgânicos das águas de poços artesianos da cidade de Venâncio Aires;
- Verificar a toxicidade aguda e subcrônica das amostras de diferentes poços artesianos utilizando testes com os microcrustáceos *Daphnia magna*;
- Verificar a toxicidade aguda e crônica das amostras de diferentes poços artesianos utilizando testes com as algas *Desmodesmus subspicatus*;
- Desenvolver filtro ecológico para reduzir ou remover o flúor da água potável.

4. METODOLOGIA

4.1 Caracterização da área de estudo

O município de Venâncio Aires localiza-se na região do Vale do Rio Pardo, região centro-oriental do RS, e está distante 130 km da capital do Estado do RS, Porto Alegre. O município de Venâncio Aires caracteriza-se como de pequeno porte em termos nacionais, contabilizando aproximadamente 72 mil habitantes e é considerado, segundo o Atlas Socio-econômico do estado, o maior produtor de fumo da região. Com relação a distribuição da população da cidade, 37% da população encontra-se no meio rural, em pequenas propriedades, fato que a torna uma das cidades com maior número de pequenas propriedades rurais (Cardozo et al., 2020).

4.2 Análises físico-químicas das águas de poços

As amostras coletas das águas de poços artesianos, bem como as amostras após a passagem pelo sistema filtrante proposto foram determinadas quanto às variáveis físicas, químicas e microbiológicas, e as metodologias encontram-se descritas em APHA (2012). Para a avaliação ambiental foram consideradas como parâmetros variáveis: temperatura, pH, turbidez (Turbidez Nefelométrica - NTU), oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DQO) após cinco dias, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal total, fosfato, sólidos totais dissolvidos (STD) e coliformes termotolerantes.

4.3 Quantificação de flúor nas águas de poços

As amostras de águas foram medidas no máximo 24 horas após a coleta, em triplicata. O conteúdo de flúor nas amostras foi determinado diretamente usando um eletrodo íon-seletivo para medição do íon fluoreto (modelo DMI-FL, Digimed).

4.4 Determinação de glifosato e AMPA nas águas de poço

As águas de poços artesianos foram analisadas pelo método multirresíduo confiável para determinação de resíduos de pesticidas baseado na extração em fase sólida (SPE), desenvolvido para a determinação de 87 compostos em águas subterrâneas por cromatografia

líquida-acoplada à espectrometria de massas (LC-MS). O método multirresíduo desenvolvido por (Donato et al., 2012 e 2015; Avellar 2020) pode ser usado para determinar multiclases de pesticidas em amostras de águas, com menor custo, menor tempo analítico e menor consumo de solvente. As amostras foram filtradas através de uma membrana de 0,45 µm para eliminar o material particulado, e um volume filtrado de 250 mL foi usado para a etapa SPE. A amostra foi percolada no cartucho Strata-X a uma taxa de 2 mL min⁻¹. O cartucho foi condicionado usando 3 mL de metanol e 3 mL de água Milli-Q para a ativação da fase sólida.

Este procedimento foi realizado em baixa pressão (menos de 100 bar). Para a eluição de compostos foi usado 5 mL de 1:1 (v/v) metanol:acetonitrila contendo 1% (v/v) de ácido acético. O extrato final foi diluído 1:1 (v/v) na fase móvel composta por 1:1 (v/v) de formiato de amônio aquoso (5 mmol L⁻¹) e metanol.

4.5 Análise dos elementos inorgânicos das águas de poços

A quantidade de elementos inorgânicos (metais) presentes nas amostras de águas de poços artesianos foram determinadas pelo método PIXE (Particle-induced X-ray emission ou proton-induced X-ray emission). As amostras de água foram filtradas, aproximadamente 1 litro de cada amostra, usando Kitasato com filtro de 0,45 µm. Depois de seco, o filtro foi levado para análise dos elementos. O princípio do método de PIXE, é baseado em um feixe de íons (prótons) que incide sobre a amostra causando uma remoção de elétrons de orbitais internos alterando a estabilidade do átomo. Com isto é liberada energia em forma de raios-X característico de cada átomo, que são captados por detectores apropriados. Estes eventos são coletados e digitalizados em um computador e esta análise quantitativa dos metais se dá pelo programa GUPIX (Campbell et al., 2010).

4.6 Ensaios Ecotoxicológicos

4.6.1 Testes com *Daphnia magna*

A metodologia de cultivo utilizada para o organismo-teste *Daphnia magna* Straus, 1820 (Cladocera, Crustacea) seguiu o descrito na NBR 12.713 (ABNT, 2022). O microcrustáceo *Daphnia magna* é largamente utilizada como bioindicador para o estudo da toxicidade de fluoretos inorgânicos em testes agudos em laboratório (CAMARGO, 2003).

Os organismos-teste são cultivados em água reconstituída (meio M4), com pH variando de 7,0 a 8,0 e dureza variando de 175 a 225 mg. L⁻¹CaCO₃. A água reconstituída, após preparada, é aerada para solubilização total dos sais, saturação do oxigênio dissolvido e estabilização do pH durante pelo menos 12 horas antes da sua utilização. Os organismos são mantidos em lotes de até 25 adultos por litro, em recipiente de 1.000 mL, com luminosidade difusa (fotoperíodo de 16 h de luz) e temperatura de 18°C a 22°C em incubadora de demanda biológica de oxigênio (DBO) modificada.

Como alimento é utilizado a alga verde *Desmodesmus subspicatus* Chodat, 1942, fornecendo a quantia de aproximadamente 10⁶ cél/mL por organismo adulto, diariamente. A metodologia de teste agudo com o organismo-teste *D. magna* também seguiu como descrito na NBR 12.713 (ABNT, 2022). A partir das amostras coletadas, para cada teste, foram preparadas 5 diluições (solução-teste) e um controle. As diluições foram preparadas com precisão volumétrica, em progressão geométrica de razão 2. No controle e como diluente, foi utilizado meio de cultivo. Após o preparo, a água de diluição foi aerada por, pelo menos, 12 horas para solubilização total dos sais, saturação do oxigênio dissolvido e estabilização do pH. No controle dos testes, a imobilidade aceita é de no máximo 10%. Cada diluição é distribuída em 4 béqueres de 50 mL, com aproximadamente 50 mL de solução-teste em cada. São testados 20 organismos por diluição, sendo expostos 5 neonatos em cada béquer. Durante o período de teste, os organismos foram mantidos de 18°C a 22°C, sem alimentação ou iluminação. Após o tempo de exposição às diferentes diluições da amostra, foi observado o número de indivíduos imóveis por concentração e a partir destes dados, calculada a porcentagem de imobilidade por concentração e a concentração efetiva que afeta 50% dos organismos (CE50). A CE50 foi calculada apenas para amostras em que pelo menos uma das concentrações cause efeito de imobilidade em 50% ou mais de organismos. Caso contrário, o resultado para a CE50 será considerado como não observado. A CE50 é determinada através de método estatístico Trimmed Spearman-Kärber (USEPA, 2002).

Além disso, foi determinado o fator de toxicidade para espécies de *Daphnias* (FT_D) corresponde à menor diluição da amostra em que não ocorreu imobilidade em mais de 10% dos organismos. O resultado é expresso em número inteiro e é igual ao fator de diluição da solução-teste (ABNT, 2022).

As concentrações utilizadas foram de 6,25%, 12,50%, 25%, 50%, 100% e controle (meio de cultivo). Os organismos-teste foram mantidos em estufas DBO à temperatura de 18°C-22°C com fotoperíodo de 16 h de luz. Ao final de 48 e 96h foi avaliada a toxicidade, letalidade, pH e condutividade da solução teste.

4.6.2 Testes com *Desmodesmus subspicatus*

O cultivo da alga *Desmodesmus subspicatus* foi realizado conforme a metodologia segundo a NBR 12.648 (ABNT, 2016). Os lotes de cultivo foram mantidos com luminosidade difusa, iluminação contínua (lâmpada fluorescente), velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura de 25°C. A pré-cultura foi mantida em uma densidade algal de 10^6 células/mL por três dias nas mesmas condições que o ensaio definitivo para que posteriormente se iniciassem os ensaios agudos e crônicos com a alga. Nos ensaios agudos e crônicos foi avaliado o percentual de inibição de crescimento das algas expostas as amostras coletadas para este estudo.

Para os ensaios agudos e crônicos com as algas, foi utilizado o meio de cultivo como diluente, sendo que os testes foram mantidos nas mesmas condições ambientais que os lotes de cultivo. Os organismos-testes ficaram expostos em concentração pura da amostra além do controle (somente meio de cultivo), por um período de 48 h leitura do teste agudo e 96h leitura para o teste crônico. Os tratamentos, que continham as amostras, e os controles foram realizados em triplicata em erlenmeyer de 250 mL.

Além disso, foi determinado o fator de toxicidade para espécies de *Desmodesmus* (FD_A) corresponde à menor diluição da amostra na qual não se observa efeito deletério na reprodução de maior que 20% dos organismos. O resultado é expresso em número inteiro e é igual ao fator de diluição da solução-teste (ABNT, 2016).

Para preparar o ensaio foi retirado uma alíquota de uma cultura estoque de algas em fase exponencial de crescimento contendo no mínimo 10^6 células/mL. A quantidade de algas é contada no microscópio óptico utilizando a câmara de contagem celular (câmara de Neubauer), e uma alíquota é transferida para um recipiente contendo meio para pré-cultura. Esse meio é incubado por aproximadamente quatro dias nas mesmas condições do ensaio. No dia do ensaio, uma alíquota desta suspensão algácea da pré-cultura é retirada e novamente as células são contadas para se obter o número de células que deve ser utilizado para a preparação do inóculo de teste. A concentração inicial da pré-cultura utilizada foi de 10^5 cél/mL. As concentrações utilizadas nos testes foram de 6,25%, 12,50%, 25%, 50%, 100% e controle negativo. O teste e o controle foram incubados obedecendo a faixa de 23 a 27°C, sob iluminação contínua (lâmpada fluorescente tipo branco universal) acima de 4500 lux e a velocidade de agitação foi de 100 rpm. As diluições são preparadas até encontrar aquela que cause efeito de inibição do crescimento da biomassa algácea menor que 20% em relação ao controle. Cada diluição e o controle foram avaliados em triplicata. A leitura do teste se dá a partir

da medida de absorvância de todas as diluições e suas réplicas, inclusive dos controles ao final de 48 horas, teste agudo e 96 horas, teste crônico. O comprimento de onda utilizado foi de 750nm. Todo o material que foi utilizado no teste estava esterilizado, e as amostras totalmente descongeladas e homogeneizadas.

4.7 Montagem do sistema de desfluoretação

O módulo de adsorção utilizado neste estudo é um sistema contínuo composto por um tanque de alimentação da amostra (1), uma bomba peristáltica (2), que controla a vazão da solução, e um filtro/coluna (3), onde ocorre o processo de adsorção. A solução atravessa a coluna em escoamento ascendente, passando pelo leito adsorvente, que pode ser composto por bioadsorventes, nanomateriais ou outros materiais adsorventes. O líquido tratado é coletado na saída do filtro/coluna.

Antes da montagem do sistema contínuo, experimentos preliminares de adsorção em batelada foram conduzidos com agitadores de Wagner e Shaker para avaliar os parâmetros operacionais e a altura ideal do leito adsorvente.

O filtro foi desenvolvido em três estágios, cada um com uma função específica:

1. Etapa de microretenção – Utilização de materiais de baixo custo e fácil acesso, como polipropileno e cerâmica compactada, para remoção inicial de partículas.
2. Etapa de carvão ativado – Adsorção de compostos orgânicos e outras impurezas.
3. Etapa com bioadsorvente (engão de uva e farinha de osso comercial) – Remoção específica de contaminantes através da interação química com os materiais adsorventes.

O bioadsorvente foi preparado a partir do engão de uva, que foi macerado, triturado e peneirado para redução da granulometria. O material moído foi então seco em estufa a 105 °C por 24 horas e submetido a um estudo de distribuição granulométrica. Além disso, a farinha de osso comercial foi utilizada como adsorvente complementar nesta etapa. Análises físico-químicas foram realizadas para caracterização dos meios filtrantes.

Para a confecção do filtro utilizado neste estudo, um método alternativo foi adotado. O sistema foi montado com dois baldes interligados, contendo dois filtros de carvão ativado. Os filtros foram fixados no balde superior e acoplados à tampa do balde inferior, permitindo a passagem controlada da solução através das camadas filtrantes.

O engão de uva utilizado como bioadsorvente e submetido ao seguinte preparo:

- Secagem em estufa a 120°C por 2 horas;

- Trituração em moedor e posterior peneiramento;
- Maceração em gral com pistilo;
- Separação dos diferentes tamanhos de partículas na Central de Engenharia da Universidade La Salle.

Soluções de ácido fluorossilícico foram preparadas nas concentrações de 9 mg/L, 5,42 mg/L e 1,5 mg/L. Cada solução foi misturada com 0,1 g de engaço de uva e mantida sob agitação em shaker a 100 rpm por 40 minutos. Após o tempo de contato, a solução foi filtrada utilizando papel filtro, e alíquotas foram coletadas antes e depois do tratamento para análise comparativa.

Em outra etapa, uma nova solução de ácido fluorossilícico (9 mg/L) foi preparada em um volume de 1 L e misturada com 1 g de engaço de uva. A solução foi despejada no balde superior do filtro e permitiu-se o escoamento para o balde inferior. O líquido filtrado foi coletado em um frasco através de papel filtro para posterior análise.

Adicionalmente, foi preparada uma solução de ácido fluorossilícico (5 mg/L), misturada com 1 g de farinha de osso comercial (marca Dimy). A mistura foi mantida sob agitação em um Erlenmeyer de 1 L por 40 minutos. Após esse período, a solução foi transferida para o filtro e, após a passagem pelo sistema, coletada para análise. Nas Figuras 2, 3 e 4 podemos observar alguns detalhes do filtro preparado.



Figura 2: modelo de balde usado para o filtro.



Figura 3: Imagens da construção do filtro (parte interna). À esquerda lado externo e à direita lado interno mostrando os elementos filtrantes. Fonte: autoria própria (2024).



Figura 4: Imagens da construção do filtro. À esquerda, o filtro com solução de flúor (9 mg/L) misturado com engaço de uva, e a direita, a solução de flúor (5 mg/L) misturado com a farinha de osso. Fonte: autoria própria (2024).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises físico-químicas e microbiológicas das águas de poços

Foram coletadas 19 amostras de água de poço de diferentes poços no município de Venâncio Aires (RS). Na Figura 5 podemos observar os pontos de coleta e a marcação da quantificação do flúor.

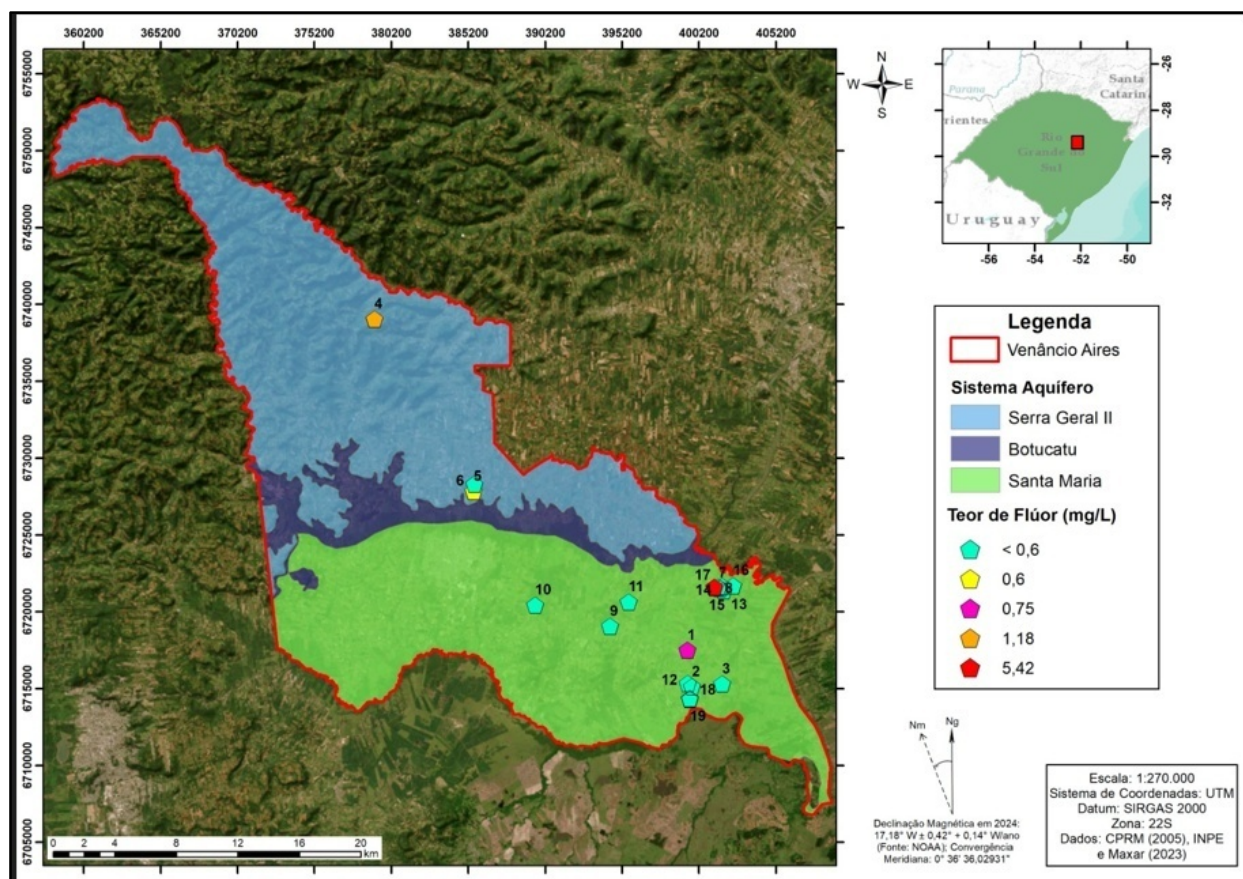


Figura 5: Pontos de coleta e determinação do flúor.

A caracterização das amostras, a partir dos parâmetros físico-químicos e quantificação de flúor encontram-se na Tabela 1. Os resultados microbiológicos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 1: Resultado da análise dos parâmetros físico-químicos das águas de poços coletados no município de Venâncio Aires.

Amostras	Parâmetros									
	pH	OD mg/L	DQO mg/L	Nitrato mg/L (Na3-N)	Nitrito mg/L (NO2-)	Amônia mg/L	Fosfato mg/L (PO3-4)	Flúor mg/L	STD ppm	Turbidez NTU
Poço 1	5,72	6,54	9	2,2	0	0	0,28	0,75	12,67	5
Poço 2	6,66	6,61	3	0,2	0	0	0,46	ILQ	12,67	2
Poço 3	6,4	6,61	8	2,2	0	0	0,19	ILQ	12,49	4
Poço 4	10,21	6,8	0	0	0	0	0,05	1,18	12,77	0
Poço 5	7,94	6,94	6	0	0	0	0,23	0,6	12,53	0
Poço 6	7,95	6,17	1	0	0	0	0,26	ILQ	12,4	0
Poço 7	8,34	6,03	75	0	0	0,07	2,5	5,42	529	4
Poço 8	7,53	6,26	123	7,4	0	0,02	0,5	ILD	167	2
Poço 9	8,01	6,29	61	0	0	0	0,34	0,59	632	4
Poço 10	8,39	6,27	erro	0	0	0,04	1,87	ILQ	300	0
Poço 11	6,97	6,42	118	0,4	0	0	0,13	ILQ	127,3	0
Poço 12	5,4	6,3	120	8	0	0,04	0,01	ILQ	965	0
Poço 13	5,98	9,59	14	14,1	0	0,1	0,44	ILQ	411	1,2
Poço 14	6,05	9,07	12	14,4	0	0,13	0,06	ILQ	384	1,4
Poço 15	5,08	7,96	erro	2,9	0	0,06	0,41	ILQ	477	3,13
Poço 16	4,78	8,14	erro	>30	0	0,07	2,5	ILD	502	0,71
Poço 17	5,07	7,32	-15	1	0	0,11	0,07	ILD	254	6,88
Poço 18	4,84	8,02	erro	4,4	0	0,01	0	ILD	267	3,07
Poço 19	5,69	7,67	-2	4,9	0	0,14	0,05	ILQ	297	1,01

*ILQ: inferior ao limite de quantificação (0,59mg/L) – ILD: inferior ao limite de detecção (0,20 mg/L).

Os pontos 8, 11 e 12 apresentaram DQO elevado, sendo esse parâmetro um indicador essencial da poluição orgânica na água. A DQO está correlacionada com os ciclos de nutrientes e outros poluentes no ambiente (Lv et al., 2024). O poço 16 apresentou um valor elevado para nitrato (>30). A presença de nitrato em amostras de águas pode gerar efeitos negativos a saúde humana. Geralmente essa poluição está relacionada ao uso intensivo de fertilizantes no solo ou à criação de animais (Nakagawa et al., 2021). O poço 12 apresentou a maior quantidade de STD (965 ppm). Concentrações aumentadas de STD em amostras de água podem limitar a finalidade do seu uso. Esse aumento de sólidos pode ser atribuído a mudanças climáticas, desenvolvimento e urbanização devido ao aumento da população, contaminação causada por mudanças ambientais rápidas ou descontroladas; como seca, descargas de águas residuais, poluição de nutrientes, sedimentos e mudanças no uso do solo (Adjovu et al., 2023). A primeira coleta realizada no município foi em setembro de 2023, contemplando as amostras 01 ao 06, a segunda coleta foi realizada em outubro de 2023 sendo coletado as amostras 07 a 12, e em janeiro de 2024 foi finalizado as coletas com as amostras 13 a 19. Cabe destacar que a coleta do mês outubro, foi após o município ter passado por

fortes chuvas e enchentes que ocorreram no mês de setembro de 2023. Essa situação pode ter provocado mudanças no padrão das amostras coletadas posteriormente.

Os resíduos gerados por desastres naturais, como inundações, contribuem consideravelmente na poluição das águas. Nos últimos anos, inundações e secas, foram responsáveis por mais de 60% dos desastres naturais relacionados à água. Inundações e outros desastres podem destruir poços de água potável e causar poluição de poços por esgoto humano, poluição de animais, resíduos humanos, produtos químicos, resíduos de gado e outras impurezas. Uma infinidade de poluentes pode contribuir para a contaminação de recursos hídricos após uma devastação, incluindo chumbo, sólidos totais dissolvidos, cloro, nitratos, coliformes totais e coliformes termotolerantes (Akhtar et al., 2021).

Um dos focos deste estudo, foi avaliar a presença de flúor nas amostras de água. Os resultados encontrados demonstram que alguns pontos apresentaram a presença de flúor, mas apenas um teve o padrão bem elevado, ficando em 5,42 mg/L. O excesso de flúor na água se tornou uma ameaça considerável para nossa sociedade em todo o mundo. A contaminação por flúor na água potável se dá principalmente devido ao solo rico em flúor, atividade vulcânica, razões antropogênicas, entre outras. A OMS estabeleceu o limite de flúor na água potável em 1,5 mg/L, enquanto diferentes países definiram seus padrões de acordo com suas circunstâncias. Os problemas relacionados ao excesso de flúor na água são bem definidos e conhecidos, como a fluorose dentária, fluorose esquelética, artrite, danos ósseos, osteoporose, danos musculares, fadiga, problemas relacionados às articulações levando a problemas crônicos de saúde (Solanki et al., 2022). O Brasil segue os padrões estabelecidos internacionais para controlar e monitorar a qualidade da água para consumo humano, porém as variações regionais não são consideradas.

Conforme a tabela 2, a avaliação microbiológica das amostras de água apresentou resultados positivos para coliformes totais e *Escherichia coli* em algumas amostras, além de bactérias formadoras de colônias, avaliando a carga de poluição bacteriana. Os poços que não apresentam resultados positivos para a presença de bactérias (4, 5, 6, 7, 9 e 11), são os poços pertencentes a associações hídricas. Esses poços abastecem vilarejos inteiros, sendo muitas vezes a única fonte de água para várias famílias. As associações são monitoradas pela prefeitura, sendo assim, elas têm um profissional responsável que faz coletas de monitoramento e trata a água com cloro. O cloro é o único tratamento que o poço recebe antes da água ser distribuída a comunidade. A contaminação da água mediada por microrganismos é considerada uma grande preocupação. A carga bacteriana é aumentada devido a efluentes com material fecal, hospitais, indústrias e dejetos animais. Bactérias do grupo dos colifor-

mes têm sido associados a muito tempo como um organismo indicador de contaminação microbiana da água e historicamente levaram à percepção de segurança da saúde pública. Dentre os coliformes, a presença de *Escherichia coli* é usada como indicador de contaminação fecal. A potabilidade da água é medida pela ausência ou presença de bactérias coliformes dentro do limite permitido, referenciando o valor do índice numérico mais provável (MPN/100 ml). Os patógenos comumente reconhecidos transmitidos pela água representam vários grupos de bactérias entéricas e aquáticas, vírus entéricos e protozoários. Rotavírus, Astrovírus, Adenovírus e Enterovírus são vírus entéricos notáveis relacionados à diarreia. Água contaminada por fezes humanas e animais é um importante modo de transmissão para *Cryptosporidium* spp., *Blastocystishominis*, *Dientamoebafragilis*, *Giardiaduodenalis*, *Entamoebahistolytica*, *Campylobacter* e *Salmonella* sp. Algumas destas bactérias são encontradas nos tratos intestinais de muitos animais domésticos e selvagens. A contaminação da água por fezes de animais também representa um risco à saúde humana (Some et al., 2021). A Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, já estabelecia que a contagem padrão de bactérias heterotróficas não deve exceder a 500 Unidades Formadoras de Colônia por mililitro (UFC/mL), essa portaria estabelece os padrões quanto a presença de coliformes totais e termotolerantes (*E. coli*), e a contagem de bactérias heterotróficas para verificar a qualidade da água para consumo humano (Brasil, 2004)

Tabela 2: Análise microbiológica das águas de poços.

Amostras	Parâmetros		
	Coliformes Totais	<i>Escherichia coli</i>	UFC/mL
Poço 1	P	P	302
Poço 2	P	P	561
Poço 3	P	P	599
Poço 4	A	A	Zero
Poço 5	A	A	136
Poço 6	A	A	Zero
Poço 7	A	A	Zero
Poço 8	P	P	80
Poço 9	A	A	2
Poço 10	P	P	7
Poço 11	A	A	31
Poço 12	P	P	42
Poço 13	P	P	10
Poço 14	P	P	60
Poço 15	P	P	12
Poço 16	P	P	33
Poço 17	P	P	872
Poço 18	P	P	342
Poço 19	P	P	8

*P: Presença - A: Ausência – UFC: Unidades formadoras de colônias. Portaria GM/SM N°888/2021.

Como os poços são localizados próximos a lavouras, foi avaliado a presença do pesticida glifosato e de seu principal metabólito AMPA. Os resultados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados analíticos dos compostos Semi Voláteis, conforme portaria GM/SM N°888/2021.

Amostras	Compostos		
	AMPA (µg/L)	Glifosato (µg/L)	Glifosato + AMPA (µg/L)
Poço 1	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 2	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 3	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 4	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 5	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 6	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 7	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 8	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 9	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 10	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 11	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 12	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 13	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 14	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 15	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 16	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 17	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 18	<9,4	<6,7	<9,4
Poço 19	<9,4	<6,7	<9,4

*LQ AMPA: < 9,4 – LQ Glifosato: <6,4. O resultado do analito, mais sua incerteza de medição não pode ultrapassar o valor máximo permitido (VMP) da norma em questão (VMP <500).

Os elementos inorgânicos analisados através da técnica de PIXE (UFRGS) estão descritos na Tabela 4.

Dentre os pesticidas mais utilizados, podemos citar o glifosato, que tem sido amplamente utilizado na agricultura, e servindo como ingrediente ativo em mais de 750 produtos. Devido a sua ligação carbono-nitrogênio, microrganismos ambientais levam a formação de um produto de degradação essencial conhecido como ácido aminometilfosfônico (AMPA) (Wei et al., 2024). Apesar do glifosato ser utilizado em lavouras próximas aos pontos de coleta, neste estudo não foi encontrado resultados positivos para glifosato e AMPA nas amostras de água de poço que foram analisadas. Esses resultados podem ser explicados devido a persistência e a ocorrência de glifosato e AMPA serem influenciadas por diferentes fatores ambientais. Estudos indicaram meias-vidas variadas para glifosato e AMPA em diferentes condições ambientais, como solo (2–515 dias), água (2–315 dias) e ar (Wei et al., 2024). O AMPA ocorre no ar de áreas agrícolas, águas superficiais, sedimentos e em águas subterrâneas rasas e com menor frequência em águas subterrâneas profundas (Grandcoin et al., 2017). Seu uso levanta preocupações toxicológicas quando se tornam mais prevalentes

na cadeia alimentar, pois tem sido associado a vários problemas de saúde em humanos e outros organismos vivos, incluindo alterações endócrinas, reprodutivas, tumores, linfomas não-hodgkin, problemas no fígado e coração (Ojelade et al., 2022).

Tabela 4: Elementos inorgânicos encontrados nas amostras de água de poço, analisado através da técnica de PIXE (ng/cm²).

Elementos	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn
Poço													
1	384,8	19048	24568	861,9	557,6	67,05	546,5	214,7	1166	106	11890,5	0	37,85
2	156	8171	11744	98,28	368,3	49,47	307,1	206,1	735,3	41,85	6619,5	8,71	12,28
3	264,6	12813	21626	276,2	344	58,03	400,7	502,9	1610	112	14117,5	17,92	23,32
4	0	130,6	382,1	11,68	405,3	56,18	16,45	354,5	15,34	24,63	813,5	4,51	145
5	4,025	41,32	131,4	0	311,8	35,52	100,7	103,6	9,403	33,47	0	0	9,99
6	11,91	79,67	50,13	0	317,9	77,66	9,75	69,8	2,635	22,61	0	0	6,63
7	43,63	214	453	41,61	477,3	112,5	62,07	527,6	24,85	18,55	161,5	9,94	30,04
8	232,5	8409	12628	161,5	564	63,61	404,2	578,7	547,2	38,24	3506,5	16,2	44,75
9	4,192	354,3	1041	0	493,5	107,3	79,85	74,6	24,63	33,78	161,5	11,33	50,84
10	17,58	203,9	603,2	24,79	420,9	42,91	152,5	325,3	20,24	94,78	0	2,20	7,86
11	20,95	196,8	338,4	30,36	426,3	110,1	46,55	123,3	20,94	15,02	0	0	6,08
12	212	14021	34570	259,7	372,7	138	281,8	249,1	3047	373,8	24724,5	30,57	15,69
13	13,22	2362	3177	256,4	164,1	65,97	167,4	45,2	209,1	44,06	1661,5	66,89	15,33
14	120	4447	7924	91,8	116,1	71,05	175,9	118,2	495,8	35,4	3774,5	28,89	22,05
15	122,5	6085	8828	62,31	138,7	129,5	207,3	132,0	394,8	65,11	6294,5	16,1	25,09
16	57,14	1088	3104	24,04	71,02	101,2	150,6	204,4	177,1	62,67	1356,5	0	10,83
17	117,9	6689	10791	63,39	122	113	256,3	162,1	782	72,35	7019,5	24,87	17,3
18	66,1	5494	8119	101	105	82,76	224,8	62,4	462,2	62,75	4424,5	0	13,07
19	56,8	1795	3286	136,5	116,7	39,42	191,9	169,3	133	27,95	881,5	3,51	7,92

Além da presença de flúor na água, a degradação de recursos hídricos sofre influência de diversos fatores, como mudanças climáticas, práticas agrícolas, resíduos urbanos, interações água-rocha, fatores geológicos assim como a presença de compostos químicos consideráveis desde a revolução industrial. Essas modificações podem repercutir na saúde humana e de organismos vivos que usufruem deste recurso. Metais pesados, pesticidas, patógenos, nutrientes e sais, são poluentes liberados por atividades agrícolas que influenciam diretamente a qualidade da água (Akhtar et al., 2021, Anh et al., 2023). A região de estudo apresenta práticas agrícolas que demandam uso considerável de pesticidas, conforme relato dos próprios moradores durante o período de coleta. Através da técnica de PIXE foi possível quantificar a presença de magnésio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, cloro, potássio, cálcio, titânio, manganês, ferro, cobre e zinco. Esses elementos apresentaram aumento considerável em alguns poços, destacando o Poço 1, Poço 8 e Poço 12. Conforme entrevista e registros realizados no momento da coleta, o Poço 1 se localiza ao lado de uma lavoura de soja, e apresentou aumento em todos os elementos, com exceção de Cu, assim como o Poço 8 que fica ao lado de uma lavoura de fumo, e teve a aplicação de pesticidas 10 dias antes da coleta. Já o Poço 12 se localiza dentro de uma lavoura de fumo, e teve presença elevada de todos os elementos encontrados.

Os elementos inorgânicos que foram encontrados a partir da leitura pela técnica de PIXE podem ser oriundos da utilização de pesticidas na região de coleta, que é conhecida por cultivar tabaco, soja, milho e feijão, conforme informação dos próprios produtores. As coletas de água ocorreram em momentos distintos, deste modo, os cultivos nas lavouras também eram diferentes, como soja, tabaco e milho, mudando a intensidade e uso dos pesticidas. Na composição de muitos pesticidas são encontrados metais, e mesmo alguns sendo micronutrientes essenciais para a saúde humana, de animais e plantas, em excesso causam efeitos tóxicos em organismos vivos por meio de interferência metabólica e mutagênese. A presença de metais na água gera consequências negativas na saúde ecológica de espécies animais aquáticas, sendo responsáveis pela diminuição de população aquáticas de animais e plantas; podendo trazer riscos à saúde humana (Huseen e Mohammed, 2019; Syafrudin et al., 2021).

O uso exacerbado de pesticidas no Brasil, que são utilizados nas lavouras para mitigação de pragas, gera uma grande preocupação em relação a contaminação ambiental em larga escala, incluindo a contaminação de água, solo, ar, plantas, animais, produtos alimentícios e humanos. Os pesticidas podem atingir os sistemas aquáticos por meio do escoamento de plantações, reduzindo a potabilidade da água para consumo humano. Mesmo sofrendo perda pela degradação microbiana e adsorção do solo, os pesticidas são frequentemente relatados como contaminantes na água potável (Panis et al., 2022).

5.2 Ensaios Ecotoxicológicos

5.2.1 Daphnia magna

Na Tabela 5 estão representadas as diluições das amostras, sendo que, para cada concentração o volume final de amostra é 200 mL, distribuídos em quatro beakers de 50 mL por concentração mais o controle. Cada becker continha 50 mL de amostra e 5 neonatos, totalizando 20 organismos por concentração. Os resultados dos ensaios agudos (48h) e subcrônicos (96h) com *Daphnia magna* estão apresentados na Tabela 6 a partir dos dados das Tabelas 7-25. A leitura do pH e condutividade inicial ocorreu quando o teste foi preparado, e ao final, no encerramento da leitura de 96h.

Tabela 5: Apresentação das diluições das amostras conforme concentração.

Fator de diluição	Amostra - mL	Meio Cultivo - mL	% da amostra
1	200	0	100%
2	100	100	50%
4	50	150	25%
8	25	175	12,5%
16	12,50	187,50	6,25%
Controle	0	200	-

Tabela 6: Resultados da concentração efetiva que afeta 50 % dos organismos(CE50%) e fator de diluição (FD_D) dos testes agudos e subcrônicosutilizando*Daphnia magna*.

Amostras	Concentração da amostra (%)		FD _D		CE50%	
	48 hs	96 hs	48 hs	96 hs	48 hs	96 hs
Poço 1	50	50	2	2	NO	86,43%
Poço 2	100	50	1	2	NO	NO
Poço 3	100	100	1	1	NO	NO
Poço 4	100	100	1	1	NO	NO
Poço 5	100	100	1	1	NO	NO
Poço 6	100	100	1	1	NO	NO
Poço 7	100	100	1	1	NO	NO
Poço 8	100	100	1	1	NO	NO
Poço 9	100	50	1	2	NO	94,76
Poço 10	100	100	1	1	NO	NO
Poço 11	100	12,5	1	8	NO	NO
Poço 12	50	50	2	2	NO	NO
Poço 13	100	100	1	1	NO	NO
Poço 14	100	25	1	4	NO	NO
Poço 15	100	100	1	1	NO	NO
Poço 16	100	100	1	1	NO	NO
Poço 17	50	50	2	2	NO	61,32%
Poço 18	100	100	1	1	NO	NO
Poço 19	100	100	1	1	NO	NO

NO: Não observado; FD: Fator de diluição.

Daphnia magna é considerada um modelo crucial na pesquisa toxicológica devido à sua sensibilidade a vários estressores ambientais e sua relevância ecológica. Suas características permitem uma observação eficiente de respostas tóxicas, facilitando a avaliação da toxicidade aguda e crônica de várias substâncias, fornecendo insights valiosos sobre os im-

pactos letais e subletais na sobrevivência, crescimento e reprodução dos organismos (Ahmed, 2023).

Nos testes utilizando *Daphnia magna*, nenhuma amostra apresentou toxicidade superior a 50% nas primeiras 48 horas. Entretanto, foi possível observar efeitos de letalidade entre 10 e 50% nos organismos expostos às amostras dos poços 1, 12 e 17, assim como nas amostras dos poços 2, 11 e 14 após 96 hs de exposição. Já na análise de CE50% em 96 horas, as amostras correspondentes aos poços 1, 9 e 17 apresentaram resultado de 86,43%, 94,76 e 61,32%, respectivamente, demonstrando um impacto significativo na sobrevivência dos organismos-teste.

A relação entre os poços que apresentaram toxicidade significativa e os dados físico-químicos, microbiológicos e de metais pesados sugere possíveis fontes de contaminação. No caso do poço 1, foi identificado um aumento expressivo de elementos inorgânicos analisados pela técnica de PIXE, como magnésio, alumínio, enxofre, fósforo e titânio, comparado aos demais poços. O alumínio, quando presente em ambientes aquáticos, pode se ligar a partículas em suspensão e, dependendo do pH da água, tornar-se biodisponível, afetando o funcionamento das brânquias de organismos filtradores como *Daphnia magna* (Senze et al., 2024). Além disso, o fósforo e o enxofre podem indicar a presença de escoamento agrícola, contribuindo para a proliferação de microrganismos e mudanças na composição química da água (Kim et al., 2013).

O Poço 9 também apresentou alta toxicidade e foi um dos locais onde mais de 50% dos organismos foram afetados. A composição química dessa amostra revelou níveis elevados de zinco e cloro comparados aos demais poços. O zinco, apesar de ser um micronutriente essencial, pode se tornar tóxico para organismos aquáticos quando presente em concentrações elevadas, afetando processos fisiológicos como a atividade enzimática e o metabolismo celular (Hoang et al., 2021). Além disso, a presença elevada de cloro pode indicar um impacto de processos de desinfecção da água, sugerindo possíveis interações químicas que podem resultar na formação de subprodutos tóxicos, como os trihalometanos (THMs) (Park et al., 2016; Sadeghi et al. 2019), não analisados nesse estudo.

Já o Poço 17 apresentou resultados elevados para a presença de titânio, da mesma forma que o Poço 1. Embora o titânio seja geralmente considerado um metal de baixa toxicidade, sua presença na água pode estar relacionada à contaminação antrópica, possivelmente de resíduos industriais, tintas ou protetores solares, que são fontes comuns desse elemento. Estudos indicam que nanopartículas de titânio podem afetar a filtração e a mobilidade de organismos aquáticos, aumentando o risco de toxicidade (Bang et al., 2011). Como observa-

do em outros estudos, a presença de metais pesados na água pode gerar impactos negativos sobre organismos aquáticos, reduzindo a biodiversidade e causando efeitos deletérios sobre a saúde humana (Bang et al., 2011; Hoang et al., 2021; Senze et al., 2024).

A relação entre pesticidas e toxicidade subcrônica observada nas amostras indica a importância de um monitoramento contínuo e abrangente. Mesmo quando abaixo do limite de detecção, pesticidas e seus metabólitos podem estar presentes na água em concentrações subletais, que afetam a biota aquática de maneira crônica. Outro fator preocupante é a sinergia entre diferentes poluentes. Substâncias químicas presentes em níveis baixos isoladamente podem não apresentar toxicidade significativa, mas quando combinadas, podem resultar em efeitos aditivos ou sinérgicos, intensificando os impactos sobre os organismos aquáticos. Essa interação entre contaminantes metálicos, pesticidas e possíveis resíduos microbiológicos pode aumentar a permeabilidade das membranas celulares, induzir estresse oxidativo e comprometer os processos metabólicos dos organismos expostos (Ahmed, 2023).

Dessa forma, os resultados evidenciam a necessidade de ações preventivas para minimizar a contaminação da água subterrânea, como medidas de manejo sustentável do solo, controle do uso de defensivos agrícolas e fiscalização rigorosa sobre fontes de contaminação industrial. Além disso, é essencial implementar políticas de monitoramento ambiental mais abrangentes, que considerem não apenas a detecção de substâncias individuais, mas também seus efeitos combinados na toxicidade de organismos bioindicadores como *Daphnia magna* (Kim et al., 2013; Ahmed 2023). Investigações futuras devem focar na análise de produtos de degradação de pesticidas, interações entre metais e contaminantes orgânicos, bem como no desenvolvimento de estratégias para mitigar os impactos ambientais observados nestes poços.

Apesar de Dave (1984) ter encontrado que a CE 50% que afeta a *Daphnia magna* em 48h é 98 mg/L de NaF, nas nossas análises de água de poço encontramos somente duas CE 50, isso pode ser pelo fato de que a concentração de flúor não é tão alta.

Tabela 7: Poço 1 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH, condutividade e CE50%.

Concentração	Agudo	Subcrônico	Letalidade	pH		Condutividade	
	48h	96h		Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,74	6,10	500	490
6,25%	0	0	0	5,50	5,35	390	400
12,5%	0	0	0	5,54	6,40	430	450
25%	0	0	0	5,80	6,41	390	400
50%	0	0	0	5,86	6,58	310	330
100%	7	16	80	6,64	6,82	110	140
CE (50) 96h 86,43%							

Tabela 8: Poço 2 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,74	6,10	500	490
6,25%	0	0	0	6,27	6,42	460	470
12,5%	0	0	0	6,30	6,50	420	450
25%	0	0	0	6,35	6,60	370	400
50%	0	0	0	6,36	6,64	270	300
100%	0	7	35	6,61	6,98	60	70

Tabela 9: Poço 3 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,36	6,67	600	500
6,25%	0	0	0	6,80	6,80	470	500
12,5%	0	0	0	6,85	6,89	440	470
25%	0	0	0	6,63	7,00	370	430
50%	0	1	5	6,83	7,13	250	320
100%	0	2	10	6,36	7,30	80	110

Tabela 10: Poço 4 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,27	6,20	430	500
6,25%	0	0	0	8,20	6,4	430	400
12,5%	0	0	0	8,24	6,7	450	510
25%	0	0	0	8,00	6,8	470	520
50%	0	0	0	7,82	7,06	520	560
100%	1	2	10	9,48	7,2	630	690

Tabela 11: Poço 5 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	6,40	7,17	540	560
6,25%	0	0	0	7,15	6,20	460	480
12,5%	0	0	0	7,25	6,14	480	490
25%	0	0	0	7,24	6,44	470	480
50%	0	1	5	7,50	6,30	460	460
100%	0	0	0	7,60	6,32	410	420

Tabela 12: Poço 6 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inici- al	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,27	6,20	430	500
6,25%	0	0	0	7,52	5,9	420	460
12,5%	0	0	0	7,45	6,0	410	440
25%	0	0	0	8,00	6,2	380	420
50%	0	0	0	8,16	6,3	330	360
100%	0	0	0	8,12	6,5	220	270

Tabela 13: Poço 7 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	6,7	7,4	570	590
6,25%	0	0	0	8,16	6,7	540	560
12,5%	1	1	5	8,13	7,06	550	580
25%	0	0	0	8,38	7,07	570	580
50%	1	1	5	8,59	7,34	600	600
100%	0	2	10	9,2	7,7	570	750

Tabela 14: Poço 8 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	6,7	7,4	570	590
6,25%	0	0	0	7,48	6,4	0,53	0,55
12,5%	0	0	0	7,68	6,7	0,45	0,54
25%	0	0	0	7,63	6,8	0,48	0,52
50%	0	1	5	7,59	6,96	0,39	0,44
100%	0	0	0	7,25	7,3	0,22	0,26

Tabela 15: Poço 9: Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final e CE50%.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inici- al	Final	Inicial	Final
Controle	0	1	5	6,20	6,07	630	630
6,25%	0	0	0	6,10	6,0	640	620
12,5%	0	0	0	6,15	6,12	680	650
25%	0	0	0	6,21	6,15	720	710
50%	0	0	0	6,32	6,20	800	790
100%	1	11	55	6,75	6,65	940	960
CE (50) 96h 94,76 %							

Tabela 16: Poço 10 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inici- al	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,96	7,45	470	580
6,25%	0	0	0	8,03	8,00	460	440
12,5%	0	0	0	8,05	8,02	440	420
25%	0	0	0	8,13	8,10	440	430
50%	0	0	0	8,32	8,23	430	430
100%	0	3	15	8,75	8,65	420	440

Tabela 17: Poço 11 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,96	7,45	470	580
6,25%	0	0	0	8,03	8	410	420
12,5%	0	0	0	7,97	7,96	410	420
25%	0	4	20	7,98	7,98	380	390
50%	0	8	40	8	8,01	300	320
100%	0	3	15	8,14	8,02	160	200

Tabela 18: Poço 12 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,96	7,45	470	580
6,25%	0	0	0	7,87	7,77	410	410
12,5%	0	0	0	7,86	7,80	410	420
25%	0	3	15	7,84	7,74	360	410
50%	0	3	15	7,80	7,64	280	310
100%	10	10	50	6,64	7,98	130	160

Tabela 19: Poço 13 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,3	6,3	490	450
6,25%	0	0	0	7,32	6,82	430	450
12,5%	0	0	0	7,29	6,88	420	440
25%	0	0	0	7,25	6,8	410	420
50%	0	0	0	7,25	6,5	390	390
100%	0	0	0	7,46	7,9	310	320

Tabela 20: Poço 14 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,60	6,50	410	500
6,25%	0	0	0	6,95	6,20	490	470
12,5%	0	0	0	7,10	6,30	440	460
25%	0	2	10	7,10	6,20	440	460
50%	0	7	35	7,10	6,30	360	400
100%	0	3	15	7,45	6,47	250	270

Tabela 21: Poço 15 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,60	6,50	410	500
6,25%	0	0	0	7,02	6,88	450	510
12,5%	0	0	0	7,00	6,60	450	540
25%	0	0	0	6,95	6,40	430	490
50%	0	0	0	7,20	6,51	400	450
100%	0	0	0	7,60	6,60	310	390

Tabela 22: Poço 16 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	7,60	6,50	410	500
6,25%	0	0	0	7,15	6,20	460	480
12,5%	0	2	10	7,25	6,14	480	490
25%	0	0	0	7,24	6,44	470	480
50%	0	1	5	7,50	6,30	460	460
100%	0	0	0	7,60	6,32	410	420

Tabela 23: Poço 17 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final e CE50%.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	8,18	6,20	560	490
6,25%	0	0	0	7,30	6,54	450	460
12,5%	0	0	0	7,26	6,60	410	450
25%	0	2	10	7,23	6,20	380	390
50%	0	1	5	7,34	6,50	260	300
100%	10	13	65	7,42	6,54	80	90
CE (50) 96h 61,32%							

Tabela 24: Poço 18 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	6,40	7,17	540	560
6,25%	0	0	0	7,00	7,85	500	550
12,5%	0	0	0	6,95	7,91	490	360
25%	0	0	0	6,90	7,98	440	510
50%	0	0	0	6,88	8,15	380	400
100%	0	4	20	7,26	8,71	90	120

Tabela 25: Poço 19 - Resultado dos testes agudo e subcrônico, pH e condutividade inicial e final.

Concentração	Agudo 48h	Subcrônico 96h	Letalidade (%)	pH		Condutividade	
				Inicial	Final	Inicial	Final
Controle	0	0	0	6,40	7,17	540	560
6,25%	0	0	0	6,95	7,04	540	540
12,5%	0	0	0	6,70	7,11	490	510
25%	0	0	0	6,75	7,26	450	470
50%	0	3	15	6,96	7,23	340	370
100%	0	5	25	7,92	7,57	160	160

5.2.3. *Desmodesmus subspicatus*

Na Tabela 26 está representado a preparação do teste, os resultados podem ser observados nas Tabelas 27.

Tabela 26: Apresentação do preparo das diluições do teste com *Desmodesmus subspicatus*.

Concentração da solução-teste %	Fator de diluição	Volume da amostra mL	Volume de meio nutriente mL (CHU)	Volume de água processada mL	Volume de inóculo com 10 ⁵ céls/mL	Volume final mL
100	1,25*	80	10	0	10	100
50	2	50	10	30	10	100
25	4	25	10	55	10	100
12,5	8	12,5	10	67,5	10	100
6,25	16	6,25	10	73,75	10	100
Controle	C-	0	10	80	10	100

* 1,25 devido a adição do meio nutriente e do inóculo a amostra e, por convenção, considera-se fator de diluição igual a 1.

Tabela 27: Resultados da concentração efetiva que afeta 50 % dos organismos (CE50%) e fator de diluição (FD_A) dos testes agudos e crônicos utilizando *Desmodesmus subspicatus*.

Amostras	Concentração da amostra (%)		FD _A		CE50%	
	48 hs	96 hs	48 hs	96 hs	48 hs	96 hs
Poço 1	100	100	1	1	NO	NO
Poço 2	100	100	1	1	NO	NO
Poço 3	100	100	1	1	NO	NO
Poço 4	100	100	1	1	NO	NO
Poço 5	100	100	1	1	NO	NO
Poço 6	100	100	1	1	NO	NO
Poço 7	100	100	1	1	NO	NO
Poço 8	100	100	1	1	NO	NO
Poço 10	100	100	1	1	NO	NO
Poço 11	100	100	1	1	NO	NO
Poço 12	100	100	1	1	NO	NO
Poço 13	100	100	1	1	NO	NO
Poço 14	100	100	1	1	NO	NO
Poço 15	100	100	1	1	NO	NO
Poço 16	100	100	1	1	NO	NO

NO: Não observado; FD: Fator de diluição.

Assim, como para *Daphnia magna*, também não houve inibição de crescimento nas algas *Desmodesmus subspicatus*, provavelmente porque as algas aproveitavam os minerais presentes nas águas de poço, e além do mais, Camargo (2002) afirma que determinadas algas podem ter seu crescimento aumentado quando expostas ao flúor.

Franco (2022) objetivou avaliar a qualidade da água de poço disponível na área agrícola do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campi Barretos, para isso foram usados modelos de *Allium cepa*. O estudo foi feito na área rural, próximo ao aterro sanitário. Foram encontradas pontes anafásicas, micronúcleos, cromossomos perdidos e células binucleadas nas cebolas analisadas. Foi explicado que as análises do mês de maio apresentaram maiores valores médios de toxicidade.

Almeida et al.(2023) também testaram *Allium cepa* para avaliação da água potável proveniente do Rio Doce, distribuída a Governador Valadares, em Minas Gerais no contexto do rompimento da barragem de Mariana. Foi avaliado o índice mitótico, frequência de alterações cromossômicas no ciclo mitótico e a presença de micronúcleos.

Já Menezes (2023) usou o bioindicador *Zebrafish*, para analisar a toxicidade do extrato aquoso de *Pinus sp*, concluiu que não houve interferência no peso dos animais, pois não houve diferença entre o peso dos diferentes grupos testados.

Henriques (2020) testou *Lambaris (Astyanax sp)* para ARC (águas residuárias de café) nas concentrações de 0%, 0,5%, 1% e 2%, houve mortes em todas as concentrações, foram encontradas concentrações excessivas de alguns parâmetros, tais como: matéria orgânica expressa em DQO, açúcares, compostos fenólicos, potássio, condutividade elétrica, nitrogênio total e sólidos totais.

5.3 Resultados do filtro ecológico:

Os experimentos realizados com os filtros contendo engaço de uva e farinha de osso comercial permitiram avaliar a eficiência desses materiais na remoção do ácido fluorossilícico das soluções preparadas. A Tabela 28 apresenta as concentrações finais de flúor nas amostras após o tratamento com cada um dos filtros.

Tabela 28: Concentração final de flúor (mg/L) nas soluções tratadas com filtros contendo engaço de uva e farinha de osso comercial.

Soluções	Filtro com engaço de uva	Filtro com farinha de osso
Solução 9 mg/L	13 mg/L	9,3 mg/L
Solução 5 mg/L		3,1 mg/L
Água de osmose		0,1 mg/L

O filtro contendo engaço de uva apresentou um resultado inesperado para a solução inicial de 9 mg/L, com um aumento da concentração final para 13 mg/L, sugerindo a possível liberação de compostos pelo biossorvente, interferindo na remoção do flúor. Esse fenômeno pode estar relacionado à lixiviação de íons ou outros componentes do engaço, afetando a composição química da solução final.

Por outro lado, o filtro contendo farinha de osso comercial demonstrou melhor desempenho na remoção do flúor. Para a solução inicial de 9 mg/L, a concentração final foi reduzida para 9,3 mg/L, indicando uma remoção parcial, porém limitada. Já para a solução inicial de 5 mg/L, o filtro com farinha de osso conseguiu reduzir a concentração final para 3,1 mg/L, evidenciando um efeito mais expressivo na adsorção do flúor em concentrações mais baixas.

Além disso, foi analisada a água de osmose tratada pelo filtro com farinha de osso, na qual se observou uma concentração residual de 0,1 mg/L, indicando que a farinha de osso pode reduzir significativamente a presença de flúor quando aplicada em matrizes de menor concentração inicial.

Os resultados indicam que a farinha de osso comercial apresentou um desempenho mais consistente na remoção de flúor em comparação ao engaço de uva. O aumento da concentração de flúor na solução tratada com o engaço levanta questões sobre sua aplicabilidade e possíveis interações químicas que precisam ser melhor investigadas. Estudos adicionais serão necessários para otimizar as condições do tratamento e compreender os mecanismos envolvidos na remoção do contaminante por cada material utilizado.

- Foram coletadas e analisadas 19 amostras de água de poços da região do município de Venâncio Aires, em diferentes localidades. Observamos que mesmo em período de alto uso de pesticidas, os mesmos não apareceram em algumas amostras, assim descartamos a necessidade dos dois momentos de coleta e a avaliação de eficiência de filtro para estes agentes químicos;
- Todas as amostras foram analisadas quanto os parâmetros físico-químicos, microbiológicos, presença do glifosato e AMPA, e foram quantificados os elementos inorgânicos. Essas análises demonstraram que os pesticidas utilizados nas lavouras próximas aos poços podem estar interferindo na qualidade dessas águas para consumo humano, bem como a falta de tratamento para microrganismos. Cabe destacar, a concentração elevada de flúor no ponto 7, que se dá pela condição da região de coleta, e que não impactou nos testes ecotoxicológicos.
- Os ensaios ecotoxicológicos com *Daphnia magna* apresentou CE 50% em 3 amostras analisadas, evidenciando efeito tóxico elevado nessas amostras.
- Os testes com *Desmodesmus subspicatus* estão em fase de finalização, sendo que até o momento foram analisadas 15 amostras, faltando ainda a amostra 9, 17, 18 e 19.
- O engaço da uva foi usado para adsorver o flúor de uma solução 9mg/L de flúor, mas não foi eficiente; deste modo, foi feita a substituição por farinha de osso. Os resultados até o momento foram promissores quanto a redução de flúor na água, porém, mais testes serão realizados para a elaboração do filtro que será distribuído nas residências coletadas.

7. REFERÊNCIAS

- ADJOVU, Godson Ebenezer; et al. Measurement of total dissolved solids and total suspended solids in water systems: A review of the issues, conventional, and remote sensing techniques. *Remote Sensing*, Las Vegas, v. 15, ed. 14, 2023.
- ADRIANO O, Maria Soraya Pereira Franco; et al. Fluorose óssea: conhecimento de uma população acerca da doença. 2017.
- AFUBRA. 2023. Available at: *Home | Afubra - Associação dos Fumicultores do Brasil*.
- AHMED, S.; et al. Applications of Daphnia Magna in Ecotoxicological Studies: A Review. *Journal of advanced research in biology*, Ghaziabad, vol 6, ed. 2; 16-35; 2023.
- AKHTAR, Naseem; et al. Various Natural and Anthropogenic Factors Responsible for Water Quality Degradation: A Review. *Water*; v. 13, ed. 19, 2021.
- ALMEIDA, Eduardo José Bias de; et al. Avaliação físico-química e de genotoxicidade da água potável no município de Governador Valadares, Minas Gerais, Brasil, pós rompimento da barragem de Mariana. *Brazilian Journal of Health and Pharmacy*, v. 5, n. 3, 1-9, 2023. <https://doi.org/10.29327/226760.5.3-1>
- ANH, Nguyen Tuan; et al. Influences of key factors on river water quality in urban and rural areas: A review. *Case Studies and Chemical and Environmental Engineering*, v. 8, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100424>.
- ANJOS, Débora Santos Carvalho dos; et al. Estudo da remoção por adsorção de corantes em efluentes utilizando engaço de uva *Vitis labrusca* Isabel. v 14, 2019. No prelo.
- APHA. 2012. Available at: *American Public Health Association — For Science. For Action. For Health*. (apha.org).
- ARIEF, Vicentius Ochie; et al. Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies. *CLEAN - Soil, Air, Water*, v. 36, n. 12, p. 937–962, Dec. 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 12.713, 5. ed. Rio de Janeiro, 2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 12.648, 5. ed. Rio de Janeiro, 2022.
- ATLAS SOCIOECONÔMICO - RIO GRANDE DO SUL. 2023. Available at: *Inicial - Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul* (atlassocioeconomico.rs.gov.br).

- AYOGB, S.; et al. Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status and Stress Effects. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 36, no. 6, pp. 433–487, Dec. 2006. doi: 10.1080/10643380600678112.
- BANG, S.H.; et al. Toxicity Assessment of Titanium (IV) Oxide Nanoparticles Using *Daphnia magna* (Water Flea). *Environ Health Toxicol*, 2011; 26: e2011002. doi: 10.5620/eh.2011.26.e2011002.
- BARBIER, Olivier; et al. Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, v. 188, n. 2, p. 319–333, 2010.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011. BRASIL, Ministério da Saúde, Portaria nº 2.914/2011.
- BRASIL, Ministério da Saúde, Portaria nº 518/2004.
- BUSTINGORRI, Carolina; et al. Soybean as affected by high concentrations of arsenic and fluoride in irrigation water in controlled conditions. *Agricultural Water Management*, v. 144, p 134-139, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2014.06.004>
- CAMARGO, Júlio A. Fluoride toxicity to aquatic organisms: A review. *Chemosphere*, v. 50, n. 3, p. 251–264, Jan. 2003.
- CARDOZO, Fernando Alves Cantini; et al. Caracterização da bacia do arroio castelhano: disponibilidade hídrica, riscos de inundações e interação com a cidade de Venâncio Aires/RS. *Tecno-Lógica*, Santa Cruz do Sul, v. 24, n. 2, p 148-159, 2020.
- CARDOZO, Fernando Alves Cantini; et al. Caracterização da bacia do arroio castelhano: disponibilidade hídrica, riscos de inundações e interação com a cidade de Venâncio Aires/RS. Available at: <https://pdfs.semanticscholar.org/266f/a79aebc246256f0f3c2b44f8533673830b5e.pdf>. Accessed: 28 Nov. 2023.
- CARVALHO, Débora Santos; et al. Estudo da remoção por adsorção de corantes em efluentes utilizando engaço de uva *Vitislabrusca* Isabel. *Jornada de Iniciação Científica e Extensão*, v. 14, n. 1, p. 74, 2019.
- COSTA, Adilson Ben Da; et al. Desfluoretação de águas subterrâneas por adsorção e precipitação por contato em carvão ativado de osso. Santa Cruz do Sul, p 19-29, 2016.
- CUHRA, Marek; et al. Glyphosate: Too much of a good thing? *Frontiers in Environmental Science*, v. 4, p. 28, 2016.
- DAVE, Göran. Effects of Fluoride on Growth, Reproduction and Survival in *Daphnia Magna*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology*,

- vol. 78, no. 2, 1984, p. 425–431. [https://doi.org/10.1016/0742-8413\(84\)90110-5](https://doi.org/10.1016/0742-8413(84)90110-5). Accessed: 28 Apr. 2020.
- DUAN, Q.; et al. Association between water fluoride and the level of children's intelligence: A dose–response meta-analysis. *Public Health*, v. 154, p. 87-97, 2018.<https://doi.org/10.1016/j.puhe.2017.08.013>.
- EDMUNDS, Mike; et al. Fluoride in Natural Waters. *Essentials of Medical Geology*, p. 311–336, 2012.
- EKSTRAND, J. Relationship between fluoride in drinking water and the plasma fluoride concentration in man. *Caries Res*, v. 12, ed 3, p. 123-127, 1978. doi: 10.1159/000260321.
- EZAKI, S; et al. Experimental fluorine liberation from Precambrian granites and Carboniferous-Permian sedimentary rocks associated with crystalline and sedimentary aquifers, Paraná Basin, southeastern Brazil. *Geochemical Journal*, v. 50, n. 5, p. 379–392, 2016.
- FEUSER, Lizette; et al. Fluorosis in primary teeth: A case report. *ArqOdont*, v. 42, p. 57-64, 2006.
- FERRARI, Valdecir. A Sustentabilidade da Vitivinicultura Através de seus Próprios Resíduos. Trabalho de Conclusão de Curso, Bacharel em Ciências Econômicas pela Universidade de Caxias do Sul, 2010.
- FRANCO, Rodrigo Rodrigues; et al. Análise da citogenotoxicidade da água de poço da área agrícola do IFSP – CAMPUS BARRETO utilizando o modelo de *Allium cepa*. *Sinergia*, v. 23, São Paulo, 2022.
- FUNASA. Manual de fluoretação da água para consumo humano. Brasília, 2012.
- GARCIA, Ana Letícia Hilario; et al. Fluorosilicic acid induces DNA damage and oxidative stress in bone marrow mesenchymal stem cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v. 861-862, p. 503297, 1 Jan. 2021.<https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2020.503297>
- GARCIA, Ana Letícia Hilario; et al. Fluorosilicic acid and cotinine, separately and in combination, induce genotoxicity and telomeric reduction in human osteoblast cell line MG63. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v. 876-877, p. 503474, Apr. 2022.<https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2022.503474>.
- GARCIA, Ana Letícia Hilario; et al. Unraveling gene expression and genetic instability in dental fluorosis: Investigating the impact of chronic fluoride exposure. *Science of The Total Environment*, v. 906, p. 167393, 1 Jan. 2024.<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167393>.

- GHOSH, Aniruddha; et al. Sources and toxicity of fluoride in the environment. *Research on Chemical Intermediates*, v. 39, n. 7, p. 2881–2915, 2012.
- GRANDCOIN, Alexis; et al. AminoMethylPhosphonic Acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior, and environmental fate. *Water Research*, v. 117, p 187-197, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.055>
- HENRIQUES, Juscelino Alves; et al. Avaliação da água do café residuária utilizando lambarris (*Astyanax*ssp) como bioindicador. *SILUBESA*, 2020.
- HOANG, T.C.; et al. Efeitos do zinco em um sistema de microcosmo de água doce ao ar livre. *Environ Toxicol Chem*, 2021; 40(7): 2053-2072. doi: 10.1002/etc.5050.
- HUSEEN, Hadeel M.; et al. Heavy metals causing toxicity in fishes. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1294, ed 6, 2019.
- HYPOLITO, Raphael; et al. Fluoride in the groundwater of the Tubarão and Crystalline aquifers, Salto-Indaiautuba region (SP). *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 63, p. 715–726, 2010.
- KAZAPOE, RW; et al. Fluoride in groundwater sources in Ghana: A multifaceted and country-wide review. *Heliyon*. 2004. 27;10(13):e33744. doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e33744.
- KIM, E.; et al. Aquatic toxicity assessment of phosphate compounds. *Environ Health Toxicol*, 2013; 28: e2013002. doi: 10.5620/eh.2013.28.e2013002.
- LIU, Xiao-Li; et al. Role of inhibition of osteogenesis function by Sema4D/Plexin-B1 signaling pathway in skeletal fluorosis in vitro. *Journal of Huazhong University of Science and Technology*, v. 35, n. 5, p. 712–715, 2015.
- LOBO, Eduardo; et al. Qualidade das águas subterrâneas em relação à concentração de íons fluoretos na região vale do rio Pardo e rio Taquari, RS, Brasil. *Águas Subterrâneas*, 2000.
- LV, Zongqing; et al. Effectiveness of chemical oxygen demand as an indicator of organic pollution in aquatic environments. *Ocean-Land-Atmosphere Research*, v. 3, 2024.
- MARTINEZ, María; et al. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 133, n. 1-3, p. 203–211, 2006.
- MARIMON, Maria Paula Casagrande; et al. Evaluation of the potential impact of fluorine-rich fertilizers on the Guarani Aquifer System, Rio Grande do Sul, Southern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v. 69, p. 77–84, 1 May 2013.
- MCGRADY, Michael G.; et al. Water Fluoridation as a Public Health Measure. *Dental Update*, v. 37, n. 10, p. 658–664, 2010.

- MCGRADY, Michael G.; et al. Why Fluoride? *Dental Update*, v. 37, 2010.
- MENEZES, Francielly Rios. Toxicidade aguda e subcrônica de extratos de *Pinus sp.* em zebrafish. Trabalho de Conclusão de Curso, UNIPAMPA, Uruguaiana, 2023.
- MORAIS, Vinícius Henrique T.; et al. Use of *Biomphalaria grabata* as a bioindicator of groundwater quality under the influence of NORM. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 242, 2022.
- MZ, Enggar Abdullah Idris; et al. Adverse effects of fluoride towards thyroid hormone metabolism. *Padjadjaran Journal of Dentistry*, v. 20, n. 1, 2008.
- NANNI, Arthur; et al. Fluoride characterization by principal component analysis in the hydrochemical facies of Serra Geral Aquifer System in Southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 80, n. 4, p. 693–701, Dec. 2008. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652008000400010>
- NAKAGAWA, Kei; et al. Spatiotemporal variation of nitrate concentrations in soil and groundwater of an intensively polluted agricultural area. *Scientific Reports*, v. 11, 2021.
- OJELADE, Babatunde Solomon; et al. Review of glyphosate-based herbicide and aminomethylphosphonic acid (AMPA): Environmental and health impacts. *Applied Sciences*, v. 12, 2022.
- PALCZEWSKA-KOMSA, Mirona; et al. Fluoride in the compact bone after femoral head arthroplasty in patients from northwestern Poland. Research report: Fluoride 48(2): 93-104 Available at: https://www.fluorideresearch.org/482/files/FJ2015_v48_n2_p093-104_pq.pdf. Accessed: 27 Nov. 2023.
- PANIS, Carolina; et al. Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. *Environment International*, v. 165, 2022.
- PANT, Hemlata Hemant; et al. Evaluation of in vitro anti-genotoxic potential of melatonin against arsenic and fluoride in human blood cultures. *Ecotoxicology and environmental safety*. V. 73, ed. 6, p. 1333-1337, 2010.
- PARK, K.Y.; et al. Comparison of formation of disinfection by-products by chlorination and ozonation of wastewater effluents and their toxicity to *Daphnia magna*. *Environ Pollut*. 215: 314-321; 2016. doi: 10.1016/j.envpol.2016.04.001; .
- PECKHAM, Stephen; et al. Water Fluoridation: A Critical Review of the Physiological Effects of Ingested Fluoride as a Public Health Intervention. Available at: <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/293019/>.

- PORTINHO, R. Aproveitamento do engaço da uva para remoção de cafeína por adsorção. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2016..
- RODRIGUES, Ayrton Breno Teixeira; et al. Ver o panorama da fluoretação das águas de abastecimento público da cidade de Belém, estado do Pará, Brasil. *Pan-Amazônica de Saude*, Ananindeua, v. 12, e202100708, 2021. Available at: http://scielo.iec.gov.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2176-62232021000100050&lng=pt&nrm=iso. Accessed: 27 Nov. 2023. <http://dx.doi.org/10.5123/s2176-6223202100708>.
- SADEGHI, H.; et al. Trihalomethanes in urban drinking water: Measuring exposures and assessing carcinogenic risk. *J Environ Health SciEng*; 17(2): 619-632, 2019. doi: 10.1007/s40201-019-00374-x.
- SCHUSTER, L. Avaliação da adsorção do azul de metileno por engaço de uva na forma in natura e na forma de carvão ativado. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, 2021.
- SCHWANTES, Daniel; et al. Modified grape stem as a renewable adsorbent for cadmium removal. *Water Science and Technology*, v. 78, n. 11, p. 2308–2320, 2018.
- SENZE, M.; et al. Effect of aluminum concentration in water on its toxicity and bioaccumulation in zooplankton (*Chaoborus* and *Chironomus*) and carp (*Cyprinus carpio* L.) roe. *Biol Trace Elem Res*, 202, p. 5259–5275, 2024. doi: 10.1007/s12011-024-04062-2.
- SINDAG. 2023. Available at: *Home - SINDAG*.
- SILVA, José Luiz Silvério Da; et al. Concentrações anômalas de flúor em águas subterrâneas. *Ciência e Natura*, v. 36, n. 2, 2014.
- SILVA, Rafaela Nogueira Fontoura da; et al. Recuperação de cério e lantânio lixiviados de fosfogesso por adsorção utilizando resíduos de uva. Dissertação de mestrado, UFSM; Santa Maria, 2023.
- SOLANKI, Yogendra Singh; et al. Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review. *Science of the Total Environment*, v. 807, 2022.
- SOME, Sudip; et al. Microbial pollution of water with special reference to coliform bacteria and their nexus with environment. *Energy Nexus*, v. 1, 2021.
- SOUZA, Consuelo Fernanda Macedo De; et al. Perfil de saúde bucal em escolares residentes em uma região endêmica de fluorose dental. *Revista Família, Ciclos de Vida e Saúde no Contexto Social*, v. 6, n. 2, p. 181, 2018.

- TOLEDO, Maria Cristina Motta De; et al. A variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos. *Revista do Instituto Geológico*, v. 22, 2001. <https://doi.org/10.5935/0100-929x.20010002>.
- VILLAESCUSA, Isabel; et al. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research*, v. 38, n. 4, p. 992–1002, 1 Feb. 2004.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms, 5th ed. Pub. 4303. Duluth, MN, USEPA, 2002.
- WEI, Xin; et al. Biomonitoring of glyphosate and aminomethylphosphonic acid: Current insights and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, v. 463, 2024.
- WEI, Wei; et al. The pathogenesis of endemic fluorosis: Research progress in the last 5 years. *Journal of Cellular and Molecular Medicine*, v. 23, n. 4, p. 2333–2342, 19 Feb. 2019.
- WHITFORD, G.M.; et al. Pharmacokinetics of ingested fluoride: Lack of effect of chemical compound. v. 53, ed. 11, p. 1037-1041, 2008.
- WHYTE, Michael P.; et al. Skeletal fluorosis from instant tea. *Journal of bone and mineral research*. v. 23, n. 5, p. 759–769, 2008.