



**COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO  
ESCOLA SUPERIOR DA CETESB**



**CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO “CONFORMIDADE AMBIENTAL COM  
REQUISITOS TÉCNICOS E LEGAIS”**

**Samuel Guizeline Trindade**

**OCORRÊNCIA DO FLUORETO EM REGIÕES DO AQUÍFERO  
CRISTALINO**

**São Paulo**

**2018**



**Samuel Guizeline Trindade**

**OCORRÊNCIA DO FLUORETO EM REGIÕES DO AQUÍFERO  
CRISTALINO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Pós-Graduação “Conformidade Ambiental Com Requisitos Técnicos e Legais”, da Escola Superior da CETESB, como requisito para obtenção do título de especialista em 2018.

Orientador: Prof. Fabiano Fernandes Toffoli

São Paulo

2018

## DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO

(CETESB – Biblioteca, SP, Brasil)

T753o Trindade, Samuel Guizeline  
Ocorrência do fluoreto em regiões do aquífero Cristalino./ Samuel Guizeline  
Trindade. - São Paulo, 2018.  
54 p. : il., color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Fabiano Fernandes Toffoli  
Trabalho de conclusão de curso (Especialização em Conformidade Ambiental)  
– Pós-Graduação Lato Sensu Conformidade Ambiental com Requisitos Técnicos e  
Legais, Escola Superior da CETESB, São Paulo, 2018.  
Disponível também em: <<http://cetesb.sp.gov.br/escolasuperior/producao-tecnico-cientifica/>>.

1. Aquífero Cristalino 2. Fluoreto 3. Saúde humana 4. São Paulo (Est.) I. Toffoli,  
Fabiano Fernandes, Orient. II. Escola Superior da CETESB (ESC). III. Título.

CDD (21. ed. Esp.) 628.114 816 1  
CDU (2. ed. Port.) 551.444:661.482 (815.6)

Catálogo na fonte: Sônia Teresinha Barbosa – CRB 8.3691  
Margot Terada – CRB8.4422

Direitos reservados de distribuição e comercialização.  
Permitida a reprodução desde que citada a fonte.

© CETESB.  
Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345  
Pinheiros – SP – Brasil – CEP 05459900  
Site: <<http://cetesb.sp.gov.br/escolasuperior/producao-tecnico-cientifica/>>



ESCOLA SUPERIOR  
DA CETESB

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO  
CONFORMIDADE AMBIENTAL COM REQUISITOS TÉCNICOS E LEGAIS

AVALIAÇÃO DOS TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO



CETESB

|                     |  |             |
|---------------------|--|-------------|
| Aluno(a):           | Samuel Guizeline Trindade                                |             |
| Título do trabalho: | Ocorrência do fluoreto em regiões do Aquífero Cristalino | Turma: 2016 |

| Avaliadores                                     | Nota | Assinatura |
|---|------|------------|
| Avaliador 1<br>Nome: Mara Magalhães Gaeta Lemos | 8,0  |            |
| Avaliador 2<br>Nome: Gisela Vianna Menezes      | 9,0  |            |
| Orientador<br>Nome: Fabiano Fernandes Toffoli   | 9,0  |            |
| Nota final                                      | 8,67 |            |
| Aprovado em: São Paulo, 30 de junho de 2018     |      |            |

Observações:

O aluno deverá reescrever a monografia em razão das observações apresentadas pela Banca; antes da apresentação final o trabalho deverá ser encaminhado ao orientador e, posteriormente, à biblioteca.

|                          |                |
|--------------------------|----------------|
| Ciência do aluno(a):<br> | Assinatura<br> |
|--------------------------|----------------|

A aprovação do Trabalho de Conclusão de Curso não significa aprovação, endosso ou recomendação, por parte da CETESB, de produtos, serviços, processos, metodologias, técnicas, tecnologias, empresas, profissionais, ideias ou conceitos mencionados no trabalho.



## RESUMO

A atual demanda pelo recurso hídrico subterrâneo, principalmente para o abastecimento público, demonstra a importância na preservação e manutenção da qualidade deste recurso. O presente estudo tem como proposta fazer o levantamento dos dados de monitoramento para o parâmetro flúor nas águas subterrâneas em área do Aquífero Cristalino no Estado de São Paulo, mais especificamente nos municípios de Amparo, Monte Alegre do Sul e Santo Antônio de Posse. O estudo ainda apresenta, através de revisão bibliográfica, os principais efeitos do flúor na saúde humana e os principais métodos de tratamento para sua remoção visando o abastecimento público. Os dados de monitoramento do fluoreto na água subterrânea obtidos foram provenientes dos órgãos estaduais CETESB e DAEE e, para os municípios citados acima, foram coletados dados dos Serviços Autônomos de Água e Esgoto. A análise destes dados permitiu constatar altas concentrações de fluoreto, acima do padrão de potabilidade estabelecido de 1,5 mg/L para este composto, na região estudada ao longo das últimas duas décadas, em diferentes períodos analisados. A presença natural do flúor na região está relacionada a alteração de biotita dos granitos e de argilominerais, mas devido a captação da água subterrânea em porções mais rasas deste aquífero, sua ocorrência também pode estar ligada às atividades antrópicas. Os estudos sobre o fluoreto nesta região ainda são incipientes, o que torna mais difícil estabelecer a origem deste elemento nas águas subterrâneas.

**Palavras-chave:** Fluoreto. aquífero cristalino. saúde humana

## ABSTRACT

The current demand for groundwater, especially for public supply, demonstrates the importance of preserving and maintaining the quality of this resource. Thus, the present study has as a proposal to survey the monitoring data for the fluoride parameter in groundwater in the Crystalline Aquifer in the State of São Paulo, more specifically in the municipalities of Amparo, Monte Alegre do Sul and Santo Antônio de Posse. The survey also aims to address, through a bibliographic review, the main effects of fluoride on human health as well as present the main treatment methods to remove this compound for public supply. The data gathered came from the public agencies: CETESB and DAEE at the state level and, for the municipalities, data were collected from the local water and sewage companies. The data analysis indicates significant concentrations of fluoride, above the potability level of 1.5 mg /L for this compound, in the region studied over the last two decades in several periods. The natural occurrence of fluoride in the area is related to biotite alteration of granites and clay minerals, but due to the abstraction of groundwater in shallower portions of this aquifer, there are possible anthropogenic interferences as well. The studies regarding the fluoride in this area are still incipient, which makes it difficult to establish the origin of this compound in the groundwater.

**Key-words:** Fluoride. crystalline aquifer. human health.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 01 - Sistemas aquíferos do Estado de São Paulo.....  | 15 |
| Figura 02 - Potencialidades hídricas subterrâneas dos aquíferos no Estado de São Paulo.....   | 16 |
| Figura 03 - Localização do Aquífero Cristalino no Estado de São Paulo.....  | 17 |
| Figura 04 - Modelo conceitual hidrológico do Aquífero Cristalino.....   | 18 |
| Figura 05 - Vulnerabilidade natural dos Aquíferos do Estado de São Paulo à poluição.....  | 19 |
| Figura 06 - Cobertura da fluoretação da água em municípios brasileiros com mais de 50 mil habitantes, na primeira metade da segunda década do século XXI..... | 23 |
| Figura 07 - Fluorose dental leve e severa.....  | 26 |
| Figura 08 - Efeitos do fluoreto no tecido ósseo.....  | 27 |
| Figura 09 - Deformações no tecido ósseo – fluorose esquelética.....   | 28 |
| Figura 10 - Detalhe de tubulação incrustada.....  | 31 |
| Figura 11 - Representação genérica do processo de troca iônica.....   | 32 |
| Figura 12 - Representação esquemática do processo de eletrodialise.....   | 34 |
| Figura 13 - Secção esquemática da membrana de osmose reversa.....   | 35 |
| Figura 14 - Localização do município de Amparo no Estado de São Paulo.....  | 36 |
| Figura 15 - Localização dos pontos de monitorados pela CETESB na região de Amparo.....  | 43 |
| Figura 16 - Pontos de monitoramento da qualidade das águas subterrâneas CETESB.....   | 44 |
| Figura 17 - Pontos de Monitoramento de Qualidade de Água Subterrânea (DAEE).....  | 47 |
| Figura 18 – Potabilidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo (2016).....  | 48 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 01 - Classe de vazões específicas de aquíferos.....   | 16 |
| Tabela 02 - Coordenadas geográficas das estações meteorológicas, média das temperaturas máximas diárias e teor ótimo do flúor recomendado (mg/L). Brasil (2008)..... | 24 |
| Tabela 03 – Prevalência da fluorose dentária entre escolares aos 12 anos de idade no município de Amparo (SP).....   | 27 |
| Tabela 04 - Dados Históricos das Concentrações de fluoreto no Aquífero Cristalino.....   | 38 |
| Tabela 05 – Concentrações do fluoreto nos Municípios de Santo Antônio de Posse e Amparo (Triênio 2010-2012).....   | 39 |
| Tabela 06 - Dados históricos PC 0152P – município de Amparo.....   | 40 |
| Tabela 07 – Concentrações do fluoreto nos municípios de Santo Antônio de Posse, Amparo e Monte Alegre do Sul (triênio 2013-2015).....                                | 41 |
| Tabela 08 - Dados de monitoramento do fluoreto – Amparo, Monte Alegre do Sul Santo Antônio de Posse (2016 e 2017).....   | 42 |
| Tabela 09 - Dados de monitoramento do fluoreto – Santo Antônio de Posse - (2018).....  | 45 |
| Tabela 10 - Dados de monitoramento do fluoreto – fontes naturais e poços artesianos – Amparo (2017 e 2018).....  | 46 |
| Tabela 11 - Dados de monitoramento do fluoreto - fontes naturais do Município de Monte Alegre do Sul (2018).....   | 46 |
| Tabela 12 - Concentrações do fluoreto em municípios do Aquífero Cristalino.....  | 47 |
| Tabela 13 - Indicador de potabilidade do Aquífero Cristalino.....  | 48 |



## **LISTA DE QUADROS**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Quadro 01 - Características do flúor no corpo humano.....</b>                 | <b>29</b> |
| <b>Quadro 02 - Concentração do flúor e efeitos na saúde humana.....</b>          | <b>29</b> |
| <b>Quadro 03 - Características dos processos de separação por membranas.....</b> | <b>33</b> |

## **LISTA DE GRÁFICOS**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Gráfico 01 - Série histórica das concentrações de fluoreto no poço PC 0152P em Amparo.....</b>                             | <b>40</b> |
| <b>Gráfico 02 – Série histórica das concentrações do fluoreto no poço PC 0278P em Santo Antonio de Posse (2010-2017).....</b> | <b>42</b> |

## SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.    | INTRODUÇÃO.....  | 11 |
| 2.    | OBJETIVOS .....  | 13 |
| 3.    | METODOLOGIA.....   | 14 |
| 4.    | SISTEMAS AQUÍFEROS DO ESTADO DE SÃO PAULO .....            | 14 |
| 4.1   | SISTEMA AQUÍFERO CRISTALINO .....                          | 16 |
| 5.    | FLUORETO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DE SÃO PAULO..... | 19 |
| 6.    | FLUORETO E SAÚDE HUMANA.....                               | 21 |
| 7.    | PROCESSOS PARA A REMOÇÃO DO FLÚOR.....                     | 31 |
| 7.1   | DESINCRUSTAÇÃO QUÍMICA – APLICAÇÃO AGENTE NO RUST.. .....  | 31 |
| 7.2   | TROCA IÔNICA COM USO DE RESINAS.....                       | 32 |
| 7.3   | SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....                               | 33 |
| 7.3.1 | Eletrodialise .....  | 34 |
| 7.3.2 | Osmose Reversa .....                                       | 35 |
| 7.4   | Adsorção.....  | 36 |
| 8.    | FLUORETO EM REGIÕES DO AQUÍFERO CRISTALINO .....           | 37 |
| 9.    | CONSIDERAÇÕES FINAIS.....                                  | 50 |
|       | REFERÊNCIAS.....   | 52 |

## 1. INTRODUÇÃO

A atual utilização da água subterrânea como principal fonte de abastecimento público revela uma grande importância na preservação deste recurso. No Estado de São Paulo a utilização da água subterrânea para abastecimento público é intensa. Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2007), aproximadamente 80% dos municípios do Estado são abastecidos, total ou parcialmente, por água subterrânea. Não obstante, para a Agência Nacional de Águas (ANA, 2007), o Brasil ainda apresenta uma deficiência séria no conhecimento dos seus aquíferos, do potencial hídrico e do grau de exploração dos aquíferos bem como sobre a qualidade da água subterrânea no âmbito de estudos regionais que ainda são escassos e se encontram defasados. Tratando-se da região do Sistema Aquífero Pré-Cambriano (Cristalino) no Estado de São Paulo, a utilização do recurso hídrico subterrâneo é intensa já que esta área compreende grandes centros urbanos como São Paulo, Campinas e Sorocaba.

A cada três anos a CETESB elabora um relatório da qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo. No relatório referente ao triênio de 2007 a 2009 as substâncias nitrato, cromo, bário, fluoreto, alumínio, ferro e manganês foram aquelas que apresentaram maior número de desconformidades em relação aos padrões de potabilidade. Em se tratando especificamente do fluoreto, substância que será objeto deste estudo, os relatórios dos triênios (2001-2003, 2004-2006 e 2007-2009), identificaram altas concentrações deste composto em poços das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) 5 (Piracicaba, Capivari e Jundiaí), 6 (Alto Tietê) e 10 (Sorocaba/Médio Tietê). Segundo esses relatórios, o poço que apresentou concentrações mais altas de fluoreto foi o localizado em Amparo, pertencente à UGRHI 5 (9,1-16,1 mg/L, 8,0-12,0 mg/L e 11,0-14,0 mg/L de fluoreto nos três levantamentos, respectivamente) (CETESB, 2004, 2007, 2010). Considerando o último relatório publicado, referente ao triênio de 2013 a 2015, as maiores concentrações deste composto foram detectadas no município de Santo Antônio de Posse, sendo que ambos os municípios estão localizados na região do Sistema Aquífero Cristalino. Devido a estas altas concentrações detectadas torna-se relevante o estudo para do fluoreto



nesta região compreendendo os municípios de Amparo, Monte Alegre do Sul e Santo Antônio de Posse.

No Brasil, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n° 396/2008 que trata sobre o enquadramento das águas subterrâneas, estabelece a concentração máxima de 1,5 mg/L de fluoreto para o consumo humano. A Portaria n° 2914/2011, que dispunha sobre a qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade foi revogada em outubro de 2017. Entretanto, seu conteúdo foi incorporado na Portaria de Consolidação n° 5 do Ministério da Saúde de 28 de setembro de 2017, mantendo o valor máximo de 1,5 mg/L de flúor para água potável. Em São Paulo, a Secretaria da Saúde (Resolução SS 250/95) recomenda uma concentração de íon fluoreto em água destinada ao consumo humano de 0,7 mg/L. A partir dos critérios de classificação da qualidade da água para consumo humano, a Resolução SS-65/2005 estabeleceu que os sistemas de abastecimento público de água ficam obrigados a manter a concentração de fluoreto entre 0,6 e 0,8 mg/L. A importância do estudo do flúor em águas subterrâneas se deve aos efeitos significativos deste composto na saúde humana, podendo trazer benefícios à saúde dental quando em pequenas concentrações (entre 0,6 e 0,8 mg dm<sup>-3</sup>) ou acarretar em doenças que afetam principalmente o tecido ósseo, como a fluorose dental ou esquelética, quando em altos níveis de exposição (ESAKI, 2011).

As fontes naturais de fluoreto nas águas subterrâneas estão relacionadas a vulcanismo e a interação entre as águas e rochas ricas em minerais que contêm flúor, enquanto que fontes relacionadas à ação antrópica são relacionadas aos processos industriais, como resíduos da indústria de alumínio e metalúrgicas, escoamento e infiltração de fertilizantes químicos aplicados à agricultura, à descarga de estações de tratamento de esgoto em comunidades abastecidas por água fluoretada (CANADA, 2007). Em relação à ocorrência natural deste composto no Aquífero Cristalino, Esaki (2011) descreve que a fonte de flúor está associada à hidrólise de biotitas e anfibólios de rochas graníticas ou fluidos de percolação hidrotermal.

Uma das maneiras de se averiguar a ocorrência desses compostos em concentrações acima dos valores de referência vigentes, visando à implantação de medidas de proteção e controle das águas subterrâneas, é por meio da avaliação da distribuição das concentrações desses contaminantes nos sistemas aquíferos que constituem o arcabouço hidrogeológico do Estado de São Paulo (SILVA, 2011).

Tratando-se da remoção do fluoreto das águas subterrâneas para abastecimento público, os métodos que tem sido empregados são os de absorção química, precipitação química, troca iônica e remoção física por membranas osmose reversa (OR) e eletrodiálise. Alguns destes métodos, porém, podem ter um custo mais elevado, tornando o uso inviável no tratamento para abastecimento público.

A pesquisa sobre a ocorrência do fluoreto na região do Sistema Aquífero Cristalino, e mais especificamente na região de Amparo, ainda é incipiente, porém, importantes trabalhos foram elaborados podendo ser citados Esaki (2011) e Komati & Figueiredo (2013).

## **2. OBJETIVOS**

Considera-se como o objetivo geral desse trabalho:

Discorrer acerca da presença de flúor nas águas subterrâneas nos municípios de Amparo, Santo Antônio de Posse e Monte Alegre do Sul em águas do aquífero Cristalino no Estado de São Paulo.

São objetivos específicos:

- 1 – Comentar acerca dos efeitos do flúor na saúde humana; e
- 2 – Apresentar as técnicas para remoção do flúor em sistemas de tratamento de água para abastecimento público.

### **3. METODOLOGIA**

Trata-se de revisão bibliográfica em que serão analisados dados referentes ao monitoramento, para o parâmetro flúor, de poços cadastrados e monitorados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), bem como também poços provenientes do Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE), situados em regiões do Aquífero Cristalino presentes no Estado de São Paulo, mais especificamente na região de Amparo. Ainda através de referências bibliográficas, uma pesquisa relacionando o elemento flúor com os efeitos na saúde humana e também a apresentação de técnicas que atualmente estão disponíveis para remoção do flúor em águas subterrâneas e suas aplicações na área de estudo.

### **4. SISTEMAS AQUÍFEROS DO ESTADO DE SÃO PAULO**

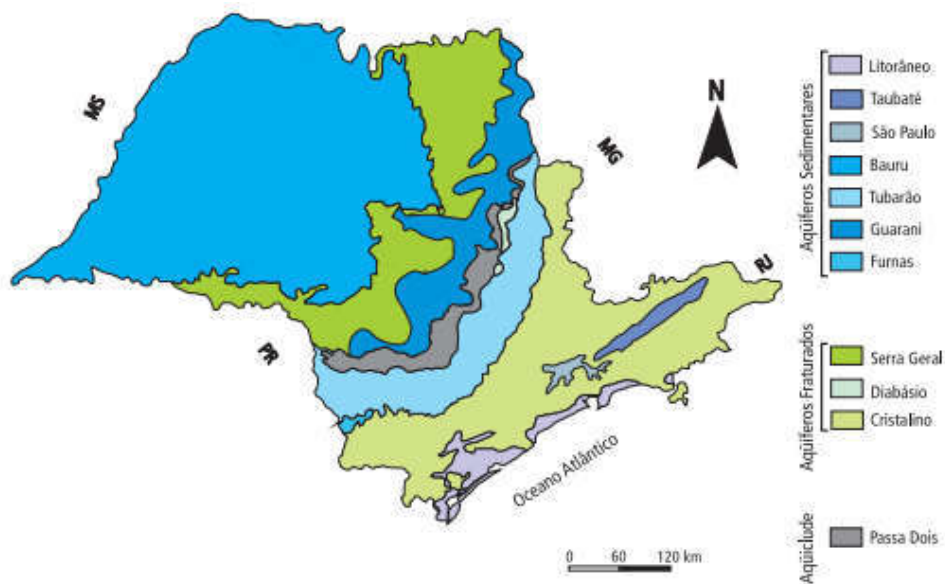
Através das diferentes características hidrogeológicas, que refletem na forma como a água subterrânea flui na subsuperfície e conseqüentemente na capacidade de produção, os aquíferos reúnem-se em dois grandes grupos no Estado de São Paulo: os Aquíferos Sedimentares e os Fraturados.

Os Aquíferos Sedimentares são aqueles formados pelos sedimentos depositados pela ação dos rios, vento e mar, onde o transporte de água subterrânea ocorre através dos poros entre os grãos minerais. Estes aquíferos se destacam pela sua capacidade de produção de água subterrânea compreendendo os Aquíferos Guarani, Bauru, Taubaté, São Paulo e Tubarão.

O grupo dos Aquíferos Fraturados são aqueles formados por rochas ígneas e metamórficas. A dinâmica de circulação da água subterrânea nestes aquíferos difere dos aquíferos sedimentares, já que por serem constituídos de rochas maciças e compactas não apresentam vazios entre os minerais que as compõem e assim o transporte de água ocorre entre as fraturas. No Estado os aquíferos pertencentes a este grupo são o Aquífero Serra Geral e Cristalino. A figura 01 abaixo ilustra os sistemas aquíferos do Estado de São Paulo, enquanto a tabela

01 apresenta as potencialidades hídras de cada uma destas unidades aquíferas, atestando o elevado potencial do Sistema Aquífero Guarani e dos aquíferos Taubaté e Serra Geral, distinguindo-os como os melhores reservatórios de água subterrânea do Estado de São Paulo (DAEE, 2013).

**Figura 01 – Sistemas aquíferos do Estado de São Paulo**



Fonte: Esaki, S; Iritani, M.A (2009).

As potencialidades hídras das unidades aquíferas do Estado de São Paulo apresentadas na tabela 01, atestam o elevado potencial do Sistema Aquífero Guarani, onde 91% das vazões específicas ( $Q_{esp}$ ) são maiores do que  $1,0 \text{ m}^3/\text{m}/\text{h}$  e 76% são maiores que  $2,0 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$ . Os aquíferos Taubaté e Serra Geral também apresentam elevado potencial hídrico, distinguindo-os como os melhores reservatórios de água subterrânea do Estado de São Paulo (DAEE, 2013). Na figura 02 é possível visualizar as vazões específicas distribuídas pelo Estado de São Paulo.

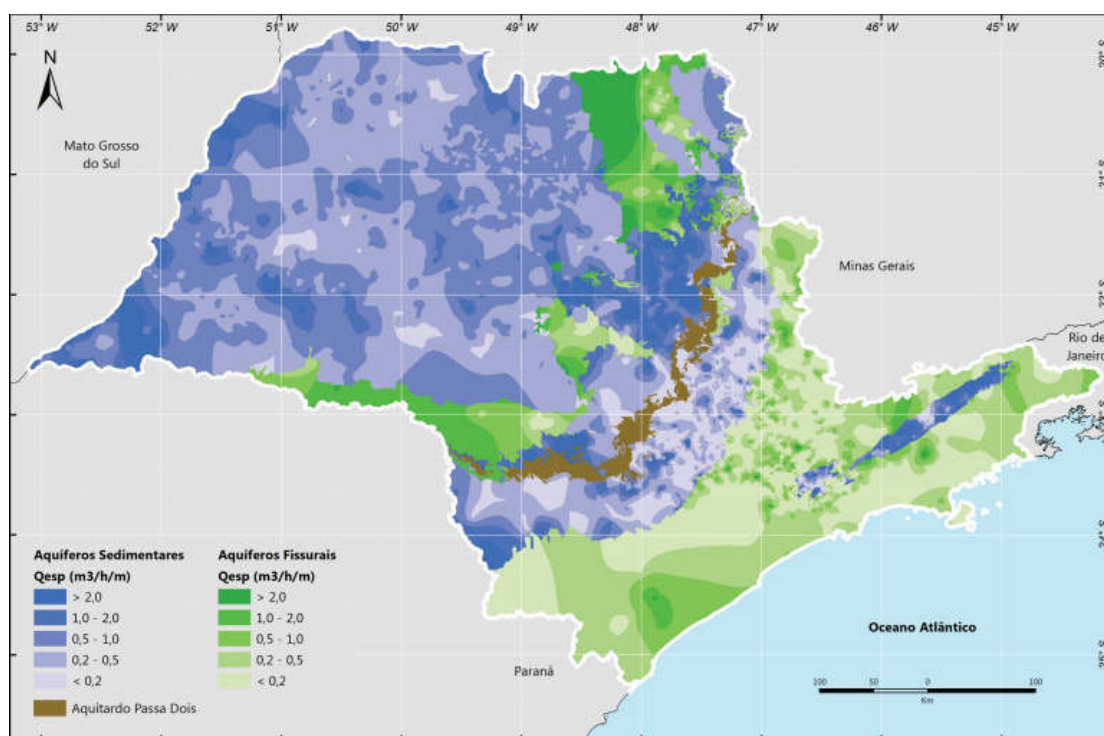


**Tabela 01 - Classe de vazões específicas dos aquíferos**

| Q/s<br>(m <sup>3</sup> /h/m) | São Paulo | Taubaté | Bauru | Guarani | Tubarão | Cristalino | Serra Geral |
|------------------------------|-----------|---------|-------|---------|---------|------------|-------------|
| <0,2                         | 28%       | 6%      | 2%    | 1%      | 35%     | 40%        | 1%          |
| 0,2 – 0,5                    | 26%       | 8%      | 45%   | 3%      | 42%     | 43%        | 11%         |
| 0,5 – 1,0                    | 18%       | 13%     | 44%   | 5%      | 14%     | 14%        | 37%         |
| 1,0 – 2,0                    | 18%       | 37%     | 7%    | 15%     | 7%      | 2%         | 25%         |
| >2,0                         | 10%       | 36%     | 3%    | 76%     | 2%      | 0%         | 25%         |

Fonte: DAEE (2013).

**Figura 02 – Potencialidades hídricas subterrâneas dos aquíferos no Estado de São Paulo**



Fonte: DAEE (2013).

#### 4.1 SISTEMA AQUÍFERO CRISTALINO

O Sistema Aquífero Cristalino – SAC é um aquífero fraturado que aflora na porção leste do estado, cobrindo uma área de aproximadamente 57.000 km<sup>2</sup>, onde estão instalados grandes centros urbanos como as regiões metropolitanas de São Paulo, Campinas e Sorocaba (CETESB, 2015). O Aquífero Cristalino é denominado de

Aquífero Pré-Cambriano e seu potencial de produção é, de modo geral, mais baixo que os aquíferos granulares, no entanto, este aquífero é de grande importância para o abastecimento local de indústrias, propriedades rurais e condomínios (FERNANDES *et al.*, 2005). A localização do SAC no Estado de São Paulo pode ser visualizada na figura 03.

**Figura 03 – Localização do Aquífero Cristalino no Estado de São Paulo**



Fonte: Esaki, S; Iritani, M.A (2009).

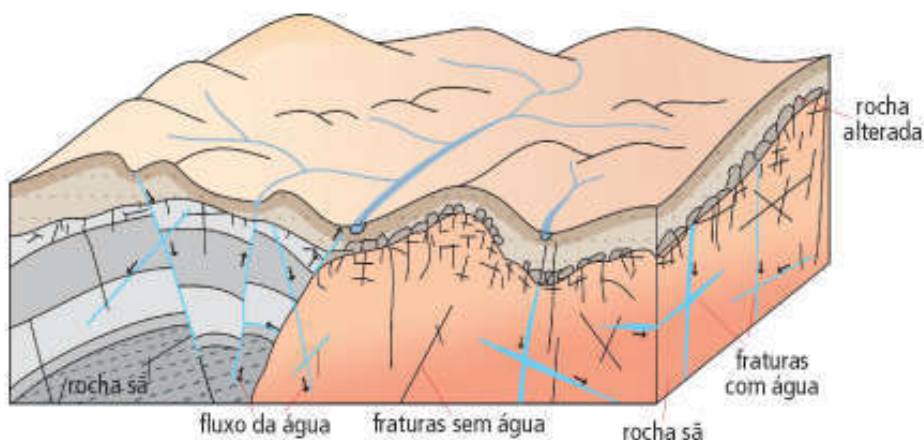
Ele é composto por rochas de origem ígnea (granitos maciços e foleados) e metamórfica (gnaisses, xistos, quartzitos, entre outras) que se estendem para o oeste do Estado, abaixo da Bacia Sedimentar do Paraná, a grandes profundidades, o que impossibilita a sua utilização. Os poços instalados neste aquífero estão concentrados em uma parte mais superficial, chamada de aflorante, com comportamento de aquífero livre. Estes poços atingem, em geral, 100 a 150 metros de profundidade, uma vez que a ocorrência de fraturas abertas ao fluxo de água tende, na maioria dos casos, a diminuir em níveis mais profundos (ESAKI, S; IRITANI, M.A, 2009).

Os granitos e as rochas metamórficas presentes neste aquífero possuem capacidade específica que varia de 0,01 a 0,67 m<sup>3</sup>/h/m (metros cúbicos por hora por metro) e se tratando do potencial de produção de poços instalados neste sistema aquífero, existe

uma variação entre 0 e 50 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, com média de 7 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (DAAE *et al.*, 2005). Ainda, Campos (1993) observou que no sistema aquífero cristalino as águas subterrâneas com temperaturas que variam de 16 a 21°C, apresentam pH de 5,61 a 8,96 e teores salinos inferiores a 250 mg L<sup>-1</sup> para 79% das amostras analisadas. As águas bicarbonatadas representam um total de 33%, seguido das bicarbonatadas cálcicas-sódicas (24%) e bicarbonatas-sódicas (11%).

A recarga natural, em decorrência das águas das chuvas, escoam através das camadas de rocha alterada e zonas fissuradas, e assim é armazenada nesses espaços. Geralmente, a baixa transmissividade nos horizontes aquíferos e a ausência de fluxos de água em escala regional, mesmo em falhas e fissuras, condicionam a formação de unidades independentes em cada vale; aí existe um regime de escoamento próprio, sem relacionar-se a áreas relativamente distantes, constituindo o escoamento básico de rios e riachos que drenam esses vales (Martins Netto *et al.*, 2016). Na figura 04 é possível visualizar o modelo conceitual hidrológico do Aquífero Cristalino.

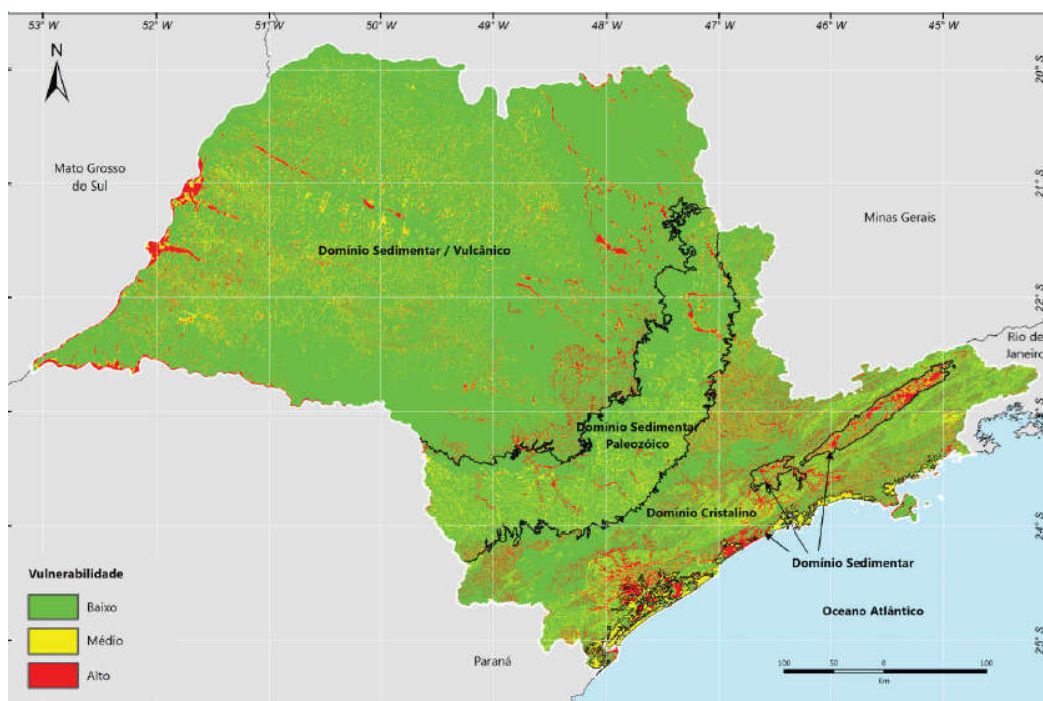
**Figura 04 – Modelo conceitual hidrológico do Aquífero Cristalino**



Fonte: Esaki, S; Iritani, M.A (2009).

A água deste aquífero é, em geral, considerada de boa qualidade para o consumo humano e outros usos em geral, porém deve-se ter atenção especial com esta unidade hidrogeológica, pois esta ocorre como aquífero livre em regiões populosas e industrializadas, como a Região Metropolitana de São Paulo e na Região de Campinas e Sorocaba, tornando-a mais vulnerável aos efeitos das atividades antrópicas. No mapa abaixo é possível identificar áreas com vulnerabilidade média a alta à poluição no aquífero cristalino, retificando a importância da proteção dos recursos hídricos subterrâneos nesta região.

**Figura 05 – Vulnerabilidade natural dos aquíferos do Estado de São Paulo à poluição**



Fonte: DAEE (2013).

## 5. FLUORETO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DE SÃO PAULO

O flúor é encontrado nas águas naturais na forma de íon fluoreto. Os fluoretos encontrados naturalmente nas rochas e no solo determinam a quantidade de flúor presente na água e nos alimentos de determinada região, podendo essa concentração

variar de um lugar para o outro. Em geral, a ocorrência do composto flúor é maior em águas subterrâneas do que em águas superficiais. (BATTALHA & PARLATORE, 1977).

As fontes de flúor são minerais presentes nas rochas da crosta (ígneas, sedimentares ou metamórficas) ou do manto, nos magmas, assim como fluídos hidrotermais associados a processos magmáticos ou metamórficos (ALLMANN & KORITNIG, 1969; EDGAR & ARIMA, 1985; FRAGA, 1992).

A principal fonte de fluoreto na água subterrânea é proveniente da dissolução da fluorita e apatita. Ainda pode ser encontrada na dissolução da hornblenda e certas micas onde o F<sup>-</sup> substitui parte do OH na estrutura mineral (ALVES, 1986). A seguir alguns outros exemplos de minerais contendo flúor (FRAGA, 1992; CHAE *et al.*, 2007):

Criolita – Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>

Fluorapatita – Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>

Muscovita – K(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) (OH)<sub>2</sub>

Caulinita – Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>

Nas rochas ígneas, dentre os principais minerais que contêm flúor, destacam-se aqueles com OH<sup>-</sup>, como biotita e anfibólio que contribuem com mais de 80% do F<sup>-</sup> da rocha, enquanto as apatitas contribuem com quantidades menores entre 1 a 20 % (ESAKI, 2011). Em rochas sedimentares clásticas, o flúor é proveniente, em torno de 80 a 90%, de moscovitas, illitas e outros minerais do grupo da mica e restante de montmorinólita, caulinita e apatita. Em rochas carbonáticas, o flúor é distribuído em diferentes proporções associados à fluorita, apatita e argilominerais (apud ESAKI, 2011, p. 121).

A presença do flúor dissolvido é possível somente sob condições físico-químicas favoráveis e quando o tempo de contato entre a rocha-água é longo (apud RIBEIRO, 2011, p. 22). Ampabire *et al.* (1997) indicam alguns fatores que podem exercer influência sobre o comportamento do flúor, como temperatura, pH, presença de íons e colóides complexantes na solução, solubilidade dos minerais que contêm flúor,

características de formações geológicas percoladas pelas águas e tempo em que as águas estão em contato com um determinado tipo de rocha.

A ocorrência do flúor pode também estar ligada à atividades humanas como, por exemplo, resíduos das indústrias de alumínio (criolita); indústrias de fertilizantes (fluorapatita, gesso e formulações NPK) (CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2005); na produção de ácido fosfórico; nas indústrias metalúrgicas e cerâmicas como fundente; e até mesmo no setor nuclear, onde são utilizados alguns compostos fluorados (ALVARINHO & MARTINELLI, 2000). Entretanto, como muitas vezes a contaminação não ocorre de forma pontual, e sim através de fontes desconhecidas, torna-se difícil o monitoramento e os processos de controle deste contaminante na água subterrânea, ao longo do tempo e espaço (SAXENA e AHMED, 2003). Porém em alguns casos as concentrações elevadas de fluoreto encontradas em poços em áreas decretadas como contaminadas, tiveram sua origem antrópica confirmada nesses casos (Martins Netto *et al.*, 2016).

Em relação a presença do fluoreto no Estado de São Paulo, esta pode estar associada no Aquífero Cristalino à fluidos da percolação hidrotermal, hidrólise de biotitas ou anfibólios de rochas graníticas. Tratando-se do Aquífero Tubarão, o fluoreto origina-se da alteração de argilominerais e micas nas rochas sedimentares, sendo as maiores concentrações ligadas aos sedimentos do Subgrupo Itararé (ESAKI, 2011).

Fraga (1992) associa concentrações anômalas de  $F^-$  (3,6 a 12 mg/L) às águas alcalinas do Aquífero Botucatu confinado, em que a partir de uma condição de estagnação de fluxo, existe um processo geoquímico de solubilização de precipitados que contém flúor. Ainda, Garzez *et al.* (2003) apresenta que a ocorrência do fluoreto na Bacia do Paraná, está associada à sedimentos ricos, como siltitos da Formação Corumbataí.

## **6. FLUORETO E SAÚDE HUMANA**

Os efeitos adversos à saúde humana decorrente da exposição ao flúor figuram entre os tópicos mais estudados em saúde ambiental no mundo (KOMATI & FIGUEIREDO, 2013). Segundo Diniz (2011) a ingestão do flúor é crescente nas últimas décadas, não

somente por causa da fluoretação água e dos produtos de higiene que contem flúor, como a pasta de dente, mas pela poluição industrial.

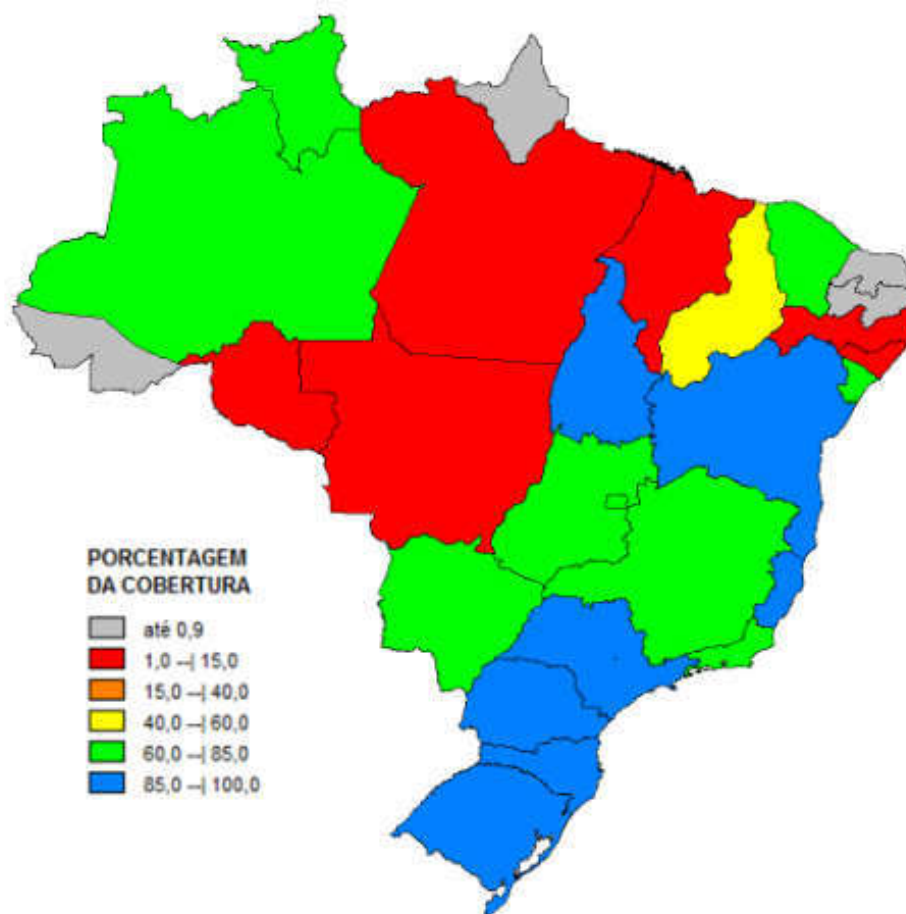
O fluoreto começou a ser largamente utilizado nos anos 50, quando este foi adicionado a água nos sistemas de abastecimento públicos nos Estados Unidos. A prática de fluoretação foi seguida por países como Canadá, Reino Unido, Austrália e Nova Zelândia. O Centro de Prevenção e Controle de Doenças (CDC) dos Estados Unidos (EUA) considera a medida como um dos dez mais relevantes êxitos da saúde pública do século XX. O CDC atribui à fluoretação uma redução de 50 a 70% nos valores de cárie dentária em crianças, e de 20 a 40% nos índices de cáries no esmalte dentário em adultos (CDC, 1999).

No Brasil esta prática iniciou-se em 1953 no município de Baixo- Guandu (ES), porém sua obrigatoriedade aconteceu somente 20 anos mais tarde, sendo regulamentada por meio da Lei Federal nº. 6.050, de 1974 12, e do Decreto Federal nº. 76.872, de 1975, que dispõem sobre a obrigatoriedade da fluoretação em todos os sistemas de tratamento de água de abastecimento público. Segundo dados recentes da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico no Brasil, realizada em 2008, indicavam que, dos 5.564 municípios investigados, 33 não tinham rede geral de abastecimento público, sendo que dos que dispunham de rede geral, 3351 (60,6%) eram beneficiados pela fluoretação (IBGE, 2010).

A figura 06 corresponde ao mapa da fluoretação considerando o conjunto de municípios brasileiros com mais de 50 mil habitantes quando a porcentagem de fluoretação da água de abastecimento público.



**Figura 06 – Cobertura da fluoretação da água em municípios brasileiros com mais de 50 mil habitantes, na primeira metade da segunda década do século XXI**



Fonte: Frazão; Capel Narvai (2017).

O processo de fluoretação consiste na adição controlada de um composto de flúor na água distribuída à população, com a finalidade de elevar sua concentração até um determinado valor, estabelecido como efetivo na prevenção da cárie dentária. Segundo Narvai (2000), os benefícios da fluoretação são extensivos à toda a população, sendo que a força preventiva desta medida é maior nos grupos de baixa renda, sendo estes mais vulneráveis à cárie dentária quando não se faz ou se interrompe a fluoretação. Apesar dos benefícios trazidos pela fluoretação em termos de redução da prevalência de cáries dentárias, existem estudos sendo conduzidos



sobre uma série de possíveis efeitos adversos da fluoretação da água de abastecimento para consumo humano. Dentre eles, o mais estudado é a fluorose dentária, um distúrbio que afeta o desenvolvimento do esmalte dentário durante sua formação, proveniente da ingestão excessiva e prolongada de flúor (FRAZÃO et al., 2004).

Segundo Frazão *et al.* 2011 no Brasil, os teores ótimos de fluoreto na água tratada, para se ter o máximo benefício anticárie e mínimo de risco de fluorose dental, considerando as capitais e Distrito Federal, variam entre 0,6 e 0,8 mg/L. A tabela 02 apresenta os teores ótimos de fluoreto relacionados com as médias das temperaturas máximas diárias das capitais brasileiras.

**Tabela 02 - Coordenadas geográficas das estações meteorológicas, média das temperaturas máximas diárias e teor ótimo do flúor recomendado (mg/L).  
Brasil (2008).**

| Cidades        | Latitude<br>(S) | Longitude<br>(W) | Altitude<br>(metros) | Médias das<br>Temperaturas<br>Máximas<br>Diárias (°C) | Teor<br>Ótimo<br>(mg/L<br>F) |
|----------------|-----------------|------------------|----------------------|---|------------------------------|
| Aracaju        | 10°57'          | 37°03'           | 4,72                 | 29,8  | 0,696                        |
| Belém          | 01°26'          | 48°26'           | 10,00                | 31,9  | 0,664                        |
| Belo Horizonte | 19°56'          | 43°56'           | 915,00               | 27,3  | 0,737                        |
| Boa Vista      | 02°49'          | 60°39'           | 90,00                | 33,8  | 0,638                        |
| Brasília (DF)  | 15°47'          | 47°56'           | 1159,54              | 27,0  | 0,744                        |
| Campo Grande   | 20°27'          | 54°37'           | 530,73               | 29,4  | 0,702                        |
| Cuiabá         | 15°33'          | 56°07'           | 151,34               | 32,5  | 0,655                        |
| Curitiba       | 25°26'          | 49°16'           | 923,50               | 23,3  | 0,817                        |
| Florianópolis  | 27°35'          | 48°34'           | 1,84                 | 24,9  | 0,783                        |
| Fortaleza      | 03°45'          | 38°33'           | 26,45                | 31,1  | 0,676                        |
| Goiânia        | 16°40'          | 49°15'           | 741,48               | 31,3  | 0,673                        |
| João Pessoa    | 07°06'          | 34°52'           | 7,43                 | 30,0  | 0,692                        |
| Macapá         | 00°03'          | 51°07'           | 14,46                | 31,8  | 0,665                        |
| Maceió         | 09°40'          | 35°42'           | 64,50                | 31,0  | 0,678                        |
| Manaus         | 03°07'          | 59°57'           | 67,00                | 32,1  | 0,662                        |

|                       |        |        |        |      |       |
|-----------------------|--------|--------|--------|------|-------|
| <b>Natal</b>          | 05°55' | 35°12' | 48,60  | 29,8 | 0,695 |
| <b>Palmas</b>         | 10°11' | 48°18' | 280,00 | 33,6 | 0,640 |
| <b>Porto Alegre</b>   | 30°03' | 51°10' | 46,97  | 25,0 | 0,780 |
| <b>Porto Velho</b>    | 08°46' | 63°55' | 95,00  | 30,8 | 0,680 |
| <b>Recife</b>         | 08°03' | 34°57' | 10,00  | 29,6 | 0,699 |
| <b>Rio Branco</b>     | 09°58' | 67°48' | 160,00 | 30,9 | 0,679 |
| <b>Rio de Janeiro</b> | 22°53' | 43°11' | 11,10  | 29,8 | 0,696 |
| <b>Salvador</b>       | 13°00' | 38°30' | 51,41  | 29,4 | 0,703 |
| <b>São Luís</b>       | 02°32' | 44°13' | 50,86  | 31,1 | 0,676 |
| <b>São Paulo</b>      | 23°30' | 46°37' | 792,06 | 25,6 | 0,769 |
| <b>Teresina</b>       | 05°05' | 42°49' | 74,36  | 33,8 | 0,638 |
| <b>Vitória</b>        | 20°19' | 40°19' | 36,2   | 28,9 | 0,710 |

Fonte: Frazão *et. al.*, 2011.

A temperatura ambiental é um fator importante quando se trata da ingestão do flúor por meio da água. Em climas tropicais a taxa de transpiração é maior do que em países de climas mais amenos, necessitando-se, portanto, ingerir maiores quantidades de água para manter o equilíbrio hídrico corporal. Essa foi a razão, de se estabelecer a concentração ótima de flúor na água de abastecimento público com base na temperatura (BARATIERI *et al.*, 2001).

Segundo a revista *Scientific American Brasil* (2008), o papel dos fluoretos na saúde humana, provocando uma doença e combatendo outra, pode ser entendido pelo poder de atração que os íons de flúor exercem sobre os tecidos do corpo humano que contêm cálcio. De fato, mais de 99% dos fluoretos ingeridos, não excretados em seguida, vão para os ossos e os dentes.

Para Martins Netto *et al.* 2016 o efeito benéfico do fluoreto na saúde humana tem sido largamente discutido ao redor do mundo e sua eficácia, principalmente no combate contra as cáries, é comprovada através de extensa literatura publicada. Este efeito, denominado de cariostático tem sido explicado através dos seguintes mecanismos:

1. Alteração da morfologia dos dentes resultante da diminuição da solubilidade do esmalte e promoção de mineralização.
2. Retardamento do crescimento da placa bacteriana.

### 3. Favorecimento da precipitação do fosfato de cálcio sobre o esmalte.

Além de seus benefícios conhecidos, a exposição a níveis elevados de fluoreto pode acarretar em doenças como a fluorose dental, que consiste na relação entre fluoretos e as manchas nos esmaltes dos dentes, sendo subdivida em quatro categorias (índice Dean): muito leve; leve; moderada e severa. O efeito do fluoreto sobre o esmalte é dose-dependente, ou seja, sempre que houver ingestão de fluoreto durante a formação do esmalte, haverá certo nível de fluorose, porém seu significado clínico não é linear, mas vai depender das várias fontes a que o indivíduo estiver exposto e do tempo que essa exposição durar (Frazão *et al.*, 2011).

Na sua forma leve, a fluorose de dentária é caracterizada pela cor branca e opaca na superfície do dente. Na forma grave, a fluorose apresenta-se como manchas que variam do marrom-amarelado ao preto, sendo que essas manchas começam a tornar-se notáveis quando os valores de ingestão de flúor excedem 1,5 mg/L (RIBEIRO, 2011). Em geral, o grau da fluorose dentária depende do tempo de exposição ao flúor até a idade de 8-10 anos, enquanto os dentes estão sendo formados no osso maxilar e ainda estão sob a gengiva (Pires, 2001; Meenakshi e Maheshwri, 2006; OMS, 2005). Com a dentição já plenamente desenvolvida torna-se mais difícil o quadro de fluorose dentária, mesmo com a exposição à níveis considerados mais altos de fluoreto. Na figura 07 é possível observar as características da dentição conforme as categorias de fluorose.

**Figura 07 – Fluorose dental leve e severa**



Fonte: Profa. Dra. Maria da Luz Rosário de Sousa e Prof. Dr. Jaime Cury (FOP – Unicamp). Apud Frazão *et.al.*, 2011.

Desta forma a fluorose dentária é um distúrbio considerado indesejável, podendo ser um simples problema estético até um sério problema de saúde. A doença pode causar dor, dificuldade a mastigação e perda total dos dentes bem como criar um ambiente propício para o desenvolvimento de cáries. Cabe ressaltar que este distúrbio é irreversível por se manifestar no processo da formação dos dentes permanentes. Estudo realizado pela Secretária de Saúde do município de Amparo, em cooperação com a Faculdade de Odontologia da UNICAMP, revelou que a fluorose dentária neste município, entre escolares de 12 anos da rede pública e privada de ensino, foi de 10,80%, 7,41%, e 34% nos anos de 1999, 2002 e 2004, respectivamente. Ainda segundo esta fonte, a média de fluorose dental entre escolares de 12 anos no Estado de São Paulo, para os municípios que provem de fluoretação na água, é de 11,8% (9,3% no estágio muito leve, 1,9% leve, 0,5% moderada e 0,1% severa). Já o índice de 34% da prevalência de fluorose dentária encontrado no município de Amparo está acima da média do Estado de São Paulo. A tabela 03 apresenta os dados da pesquisa sobre fluorose dentária no município de Amparo.

**Tabela 03 – Prevalência da fluorose dentária entre escolares aos 12 anos de idade no município de Amparo (SP)**

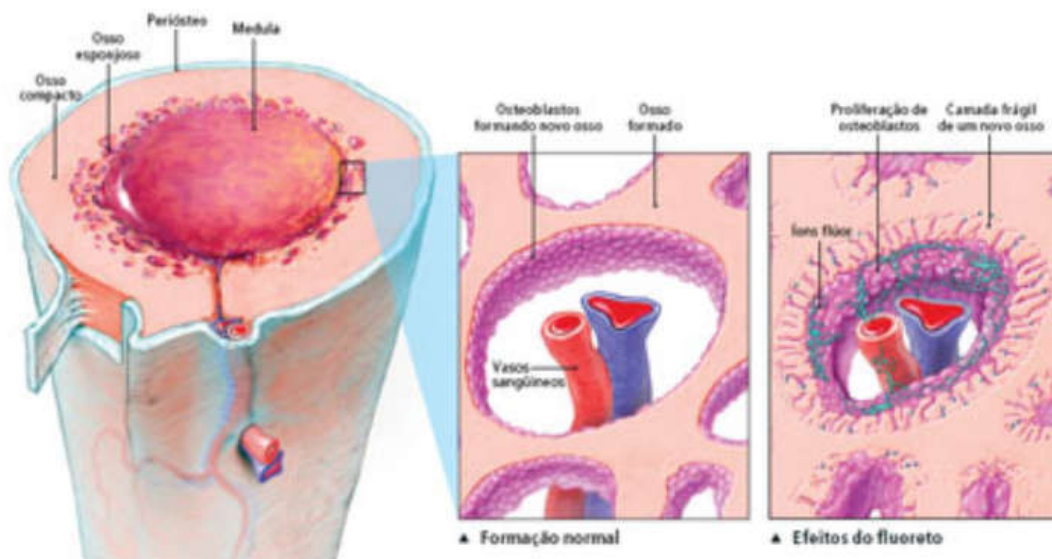
| <b>Condição</b>         | <b>1999(%)</b> | <b>2002(%)</b> | <b>2004(%)</b> |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Normal</b>           | 72,20          | 81,48          | 63,20          |
| <b>Questionável</b>     | 19,00          | 11,11          | 2,90           |
| <b>Fluorose (total)</b> | 10,80          | 7,41           | 34,00          |
| <b>Muito leve</b>       | 9,50           | 6,48           | 29,90          |
| <b>Leve</b>             | 1,30           | 0,93           | 3,50           |
| <b>Moderada</b>         | 0,00           | 0,00           | 0,60           |
| <b>Severa</b>           | 0,00           | 0,00           | 0,00           |

Fonte: Secretaria Municipal de Saúde de Amparo (2005). Apud Komati & Figueiredo (2013).

Já a fluorose esquelética é causada pelo acúmulo de fluoreto nos ossos, como hipercalcificação, chamada de osteoporose ou osteopetrose, sendo que este depósito pode ocorrer nas articulações do pescoço, joelho, pelve e ombro, onde o paciente

apresenta um quadro com dificuldade na locomoção e dores nestas articulações atingidas. A figura 08 mostra os efeitos do fluoreto no tecido ósseo.

**Figura 08 – Efeitos do fluoreto no tecido ósseo**



Fonte: Revista Scientific American Brasil (2008).

Os sintomas iniciais incluem dores esporádicas, a rigidez traseira, queimação e sensação de formigamento nos membros, fraqueza muscular, fadiga crônica, depósitos de cálcio nos ossos e ligamentos anormais. No estágio avançado ocorre osteoporose em ossos longos e excrescências ósseas onde as vértebras podem se unir e, eventualmente, a vítima pode ficar aleijada (Meenakshi e Maheshwri, 2006; OMS, 2005). A figura 09 apresenta a deformação proveniente da fluorose esquelética, onde é possível observar a inflamação do conjunto dos ossos do fêmur e da bacia (lado esquerdo em destaque).

**Figura 09 – Deformações no tecido ósseo – fluorose esquelética**



Fonte: TRILLER, M. (1988).

Uma grande discussão entre os pesquisadores é se os efeitos celulares já conhecidos do fluoreto sobre os ossos e os dentes sejam indícios que este composto também esteja afetando outros órgãos e assim desencadeando outras doenças além da fluorose.

Assim, o quadro 01 apresenta algumas outras características da ação do fluoreto no corpo humano, podendo ser citados:

### Quadro 01 – Características do flúor no corpo humano

|  |
|--|
| Substância com efeito cumulativo, onde somente 50% do fluoreto ingerido por dia são excretados através dos rins, o restante se acumula nos ossos, na hipófise e outros tecidos.  |
| Substância química biologicamente ativa que, mesmo em baixas concentrações, tem o potencial de causar distúrbios no processo vital no organismo, porque interfere com os ligamentos de hidrogênio, que é o centro da estrutura e funções das proteínas e ácidos nucleicos. |
| Forma complexos com um grande número de metais, aos quais se incluem metais que são necessários ao corpo humano (como cálcio e magnésio) e metais (como chumbo e alumínio) que são tóxicos, causando diversos problemas à saúde humana.                                    |
| O fluoreto e o complexo fluoreto de alumínio interagem com a G-proteína e assim tem o potencial de interferir com muitos hormônios e alguns sinais neuroquímicos.  |

Fonte: apud Martins Netto *et al.* (2016).

Ainda, Diniz *et al.* (2006) trazem alguns dados, apresentados no Quadro 02, de estudos referentes aos efeitos prejudiciais do fluoreto no corpo humano correlacionados com as concentrações absorvidas.

### Quadro 02 – Concentração do flúor e efeitos na saúde humana

| Concentração de Fluoreto | Efeitos  |
|--------------------------|--|
| Acima de 0,3 ppm*        | 21% de fluorose dental em pelo menos dois dentes   |
| Até 1 ppm (ou mais)      | Acúmulo do flúor na glândula pineal  |
| 1 ppm                    | Menstruação precoce em meninas<br>48% de fluorose dental   |
| 1,7 ppm                  | Fluorose óssea em pessoas com deficiências   |
| 1,8 ppm                  | Diminuição do Q. I   |
| 2,3 ppm                  | Prejuízo do funcionamento da tireoide  |
| 3,0 ppm                  | Redução da fertilidade feminina  |
| 4,0 a 4,3 ppm            | Redução da densidade óssea no córtex ósseo<br>Aumento de casos de fraturas ósseas em seres humanos |
| *ppm = parte por milhão  |  |

Fonte: Diniz *et al.* (2006).

Entidades dos EUA, como a *National Academy of Sciences* (NAS) e o *National Research Council* (NRC), constantemente reúnem peritos, para prestar serviços ao

governo federal e ao público, em geral sobre questões científicas e tecnológicas que envolvam a saúde das pessoas, incluindo os efeitos da fluoretação da água. Em relatório apresentado em conjunto por estas duas entidades em 2006, foi concluído que além dos efeitos benéficos conhecidos do flúor quando a exposições à níveis adequados, outros efeitos putativos, e frequentemente alvo de especulações, deveriam ser averiguados para oferecer maior nível de evidência e segurança na sua utilização: musculoesqueléticos, reprodução e de desenvolvimento, neurotóxicos e neurocomportamentais, endócrinos, gastrointestinais, renais, hepáticos, imunológicos, bem como relativos à genotoxicidade e carcinogenicidade. Os resultados apresentados foram que fora os riscos já conhecidos de fluorose dental e esquelética, nenhum outro efeito desde então pesquisado obteve suporte na literatura com evidências conclusivas (NAS/NRC, 2006).

## **7. PROCESSOS PARA A REMOÇÃO DO FLÚOR**

Devido a ocorrência de flúor em níveis considerados elevados na água subterrânea utilizada para o abastecimento público, é necessário que técnicas sejam empregadas para o tratamento do flúor, evitando assim, problemas à saúde humana. A seguir serão apresentados os principais métodos para remoção do flúor da água.

### **7.1 DESINCRUSTAÇÃO QUÍMICA – APLICAÇÃO AGENTE NO RUST**

Este método consiste na aplicação de agente desincrustante a base ortofosfatos de características ácidas, combinado com bactericida de ação catalítica, que é utilizada para metais como o ferro e o manganês. A medida de desincrustação química direta nos poços se mostrou eficaz na redução de fluoreto na faixa entre 20 a 53% (Martins Netto *et al.*, 2004). A base deste processo, sobre a qualidade da água extraída dos poços, é explicada através da assertiva de que os agentes utilizados à base de ortofosfatos em pH baixo atingiram eficiente e profundamente o aquífero e, desta forma, diminuíram a concentração dos íons metálicos ou não existentes na água do aquífero, no local e área de influência destes poços (Martins Netto *et al.*, 2016). A figura 10 apresenta um exemplo de tubulação de poço incrustada com carbonato de cálcio.



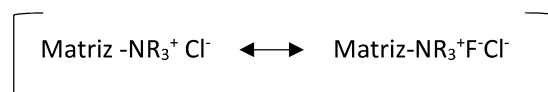
**Figura 10 – Detalhe de tubulação incrustada**



Fonte: Martins Netto *et al.* (2016).

## 7.2 TROCA IÔNICA COM USO DE RESINAS

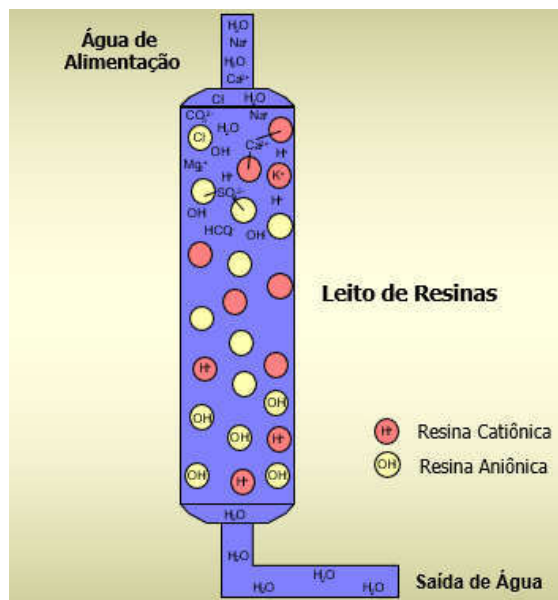
A remoção do fluoreto pode ocorrer por meio de uma resina trocadora de ânions, sendo que este processo ocorre conforme a reação abaixo, onde os íons fluoreto substituem os íons cloreto da resina até que todos os sítios da resina estejam ocupados (RIBEIRO, 2011). Na sequência é apresentado esquema genérico do processo de troca iônica.



No processo os íons da água são retidos em uma fase sólida imiscível denominada resina e por se tratar de uma fase insolúvel, estas resinas tem capacidade limitada. Em cada parcela de resina existe um número limitado de sítios ativos e quando se ocupam todos os sítios desta resina, ela se torna saturada (MIERZWA, 2011). Estas resinas são obtidas pela polimerização de compostos orgânicos – normalmente copolímeros de estireno (80-92%) e divinil benzeno (8-20%). Após a saturação destas

resinas, efetua-se um processo chamado de regeneração, sendo utilizado uma solução de cloreto de sódio em concentração para cada sistema.

**Figura 11 – Representação genérica do processo de troca iônica**



Fonte: Mierzwa (2011).

Neste processo, 90-95% dos íons fluoreto podem ser removidos sendo que o gosto e a cor da água permanecem intactos. Em contrapartida, a eficiência é reduzida na presença de outros íons, como sulfatos, carbonatos e fosfatos. Trata-se de uma técnica cara devido ao custo da resina e requer pré-tratamento para que o pH seja mantido na faixa adequada. Ao final, a água tratada possui pH muito baixo e altos níveis de cloreto (Mohapatra *et al.*, 2009).

### 7.3 SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

As técnicas de separação por membranas incluem a diálise, eletrodialise, osmose reversa (OR) e nanofiltração (NF), sendo os dois últimos os mais utilizados para a remoção de fluoretos. Nos últimos anos, os processos de separação por membranas vêm se destacando como uma das alternativas preferidas para o tratamento de efluentes, sendo capazes de fornecer água potável sem muitas limitações ou problemas como os apresentados por outros métodos (MEENAKSHI e MAHESHWRI, 2006). A remoção de fluoreto por meio de processos de separação por membranas

pode chegar até 98% segundo alguns autores (Mohapatra *et al.*, 2009; MEENAKSHI e MAHESHWRI, 2006). O quadro 03 abaixo apresenta as características dos diferentes métodos com separação com membranas.

**Quadro 03 – Características dos processos de separação por membranas**

| Processo              | Retido  | Permeado                                    |
|-----------------------|---|---|
| <b>Microfiltração</b> | Material em suspensão, bactérias ( $M > 500000$ , $0,01\mu\text{m}$ ) | Água e sólidos dissolvidos                  |
| <b>Ultrafiltração</b> | Coloides, macromoléculas ( $M > 2000$ )                               | Água, sais e compostos de baixa massa molar |
| <b>Nanofiltração</b>  | Moléculas ( $300 < M < 2000$ )  | Água, sais e compostos de baixa massa molar |
| <b>Osmose reversa</b> | Todo material solúvel ou em suspensão                                 | Água, solvente                              |
| <b>Eletrodialise</b>  | Água e compostos não iônicos  | Íons  |

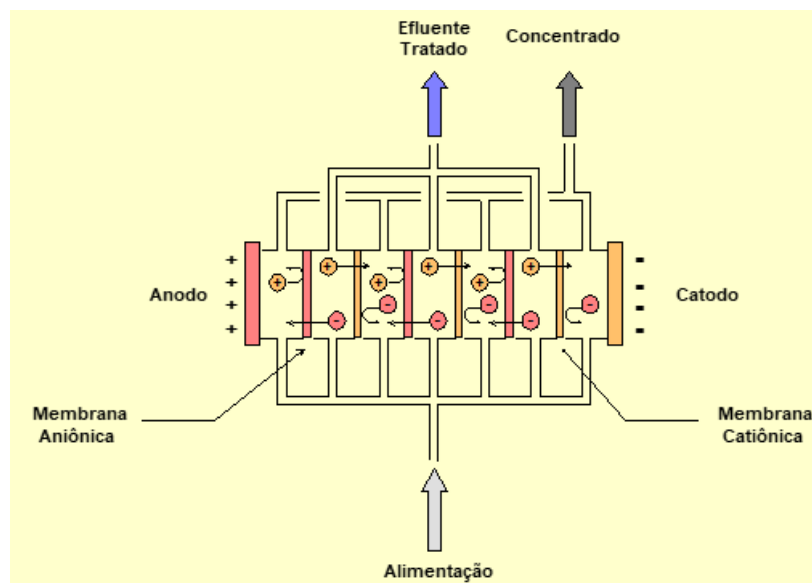
Fonte: Streit *et al.*, (2009).

### 7.3.1 Eletrodialise

A eletrodialise (ED) é um processo de separação por membranas no qual existe o transporte de íons através de membranas íons seletivas de uma solução para outra sob influência de um campo elétrico. Este transporte forma duas novas soluções: uma mais diluída e outra mais concentrada que a original. A figura 12 traz uma representação esquemática, ilustrando as membranas íons-seletivas dispostas alternadamente em uma montagem tipo filtro-prensa, onde são formados canais entre as membranas por onde circula a solução tratada (Trindade *et al.*, 2015).

Os eletrodos são posicionados nas extremidades da célula que ficam em contato com uma solução de enxágue, sendo denominada esta montagem de *stack* (Oliveira *et al.*, 2017).

**Figura 12 – Representação esquemática do processo de eletrodialise**



Fonte: Mierzwa (2011).

Como alternativa para minimizar problemas de depósitos nas membranas foram desenvolvidos os sistemas de eletrodialise reversa (EDR) (MIERZWA, 2011). A EDR possui o mesmo princípio da ED, apenas a polaridade dos eletrodos é invertida com o objetivo de limpar as membranas.

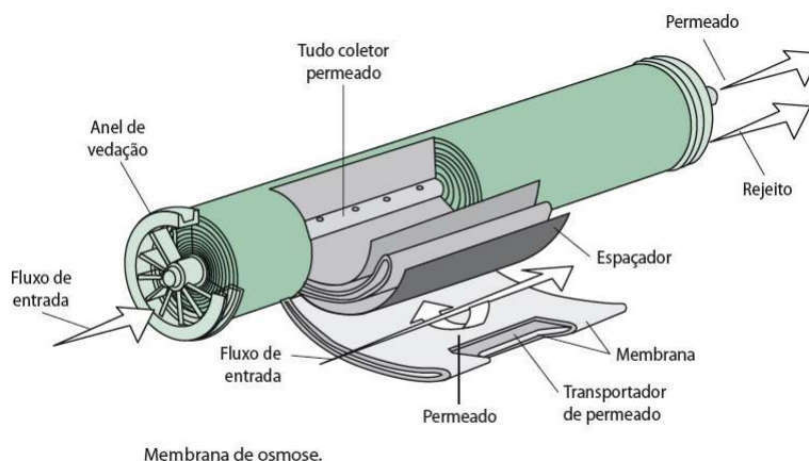
### 7.3.2 Osmose Reversa

A osmose reserva é uma tecnologia que é cada vez mais utilizada na remoção de contaminantes inorgânicos de águas naturais. Embora a maioria dos estudos realizados com osmose reversa tem como objetivo a dessalinização de águas salobras ou do mar, alguns estudos específicos abordaram a remoção do fluoreto trazendo bons resultados (BRENHAUSER *et al.*, 2001).

Esta técnica consiste em um processo físico onde existe a remoção de contaminantes por meio da aplicação de uma pressão que força a passagem do efluente através de uma membrana semipermeável. Essa pressão é aplicada no lado mais concentrado,

fazendo com que o processo de osmose ocorra de forma inversa. A figura 13 apresenta a secção esquemática da membrana utilizada neste processo.

**Figura 13 – Secção esquemática da membrana de osmose reversa**



Fonte: Marcelo Gauto e Gilber Rosa (2013).

## 7.4 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamado adsorvente. A saída das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996).

Dentre os materiais adsorventes, os carvões ativados são os mais utilizados industrialmente. Além do carvão ativado outros dois tipos de adsorventes comercialmente disponíveis também têm parcela importante no tratamento de água: zeólitas e poliméricos adsorventes sintéticos (CRITTENDEN *et al.*, 2005). No tratamento de efluentes, o carvão ativado é usado em processos em fases líquidas e gasosas, por exemplo, na remoção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade aos efluentes líquidos (LETTERMAN, 1999).

No Brasil, predominantemente, empregam-se madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco como material adsorvente. Tratando-se especificamente do carvão de osso, este material tradicionalmente é utilizado na

remoção de cor na indústria do açúcar, entretanto tem despertado grande interesse em diversas aplicações no tratamento de águas contaminadas com compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos (RIBEIRO, 2011). Mais recentemente, Kumar *et al.* (2010), também aplicou a nanotecnologia para a confecção de alumínio e carvão, respectivamente, em sistemas de desfluoretação.

Por ser um processo acessível e de baixo custo, a adsorção é o processo mais usado e onde se concentram grande parte das pesquisas relacionadas à remoção do fluoreto das águas (MOHAPATRA *et al.*, 2009).

## 8.FLUORETO EM REGIÕES DO AQUÍFERO CRISTALINO

A seguir serão apresentados os dados da rede de monitoramento de água subterrânea provenientes dos órgãos: CETESB e DAEE, para o parâmetro flúor, na área do aquífero cristalino no Estado de São Paulo. Ainda, dados do SAAE dos municípios de Amparo, Monte Alegre do Sul e Santo Antônio de Posse compõem parte da discussão dos resultados para averiguar as concentrações do fluoreto nesta região. A figura 14 apresenta a localização do município de Amparo no Estado de São Paulo.

**Figura 14 - Localização do município de Amparo no Estado de São Paulo**



Fonte: Komati & Figueiredo (2013).

Desde 1994 a CETESB, publica os relatórios de qualidade da água subterrânea no Estado de São Paulo, a partir dos resultados da Rede de monitoramento de qualidade das águas subterrâneas, sendo o último documento referente ao triênio de 2013-2015 (CETESB, 2016). Entretanto, no relatório do ano de 1994 não constam dados do Aquífero Cristalino. A partir da compilação de dados históricos do monitoramento da água subterrânea para o parâmetro fluoreto na área do Aquífero Cristalino é possível visualizar a variação das concentrações deste composto ao longo deste período (tabela 04).

**Tabela 04 – Dados históricos das concentrações de fluoreto no Aquífero Cristalino**

| Parâmetro | Período   | Unidade             | Valor            | Nº de pontos     | Mínimo | Máximo | Mediana | 3º Quartil |
|-----------|-----------|---------------------|------------------|------------------|--------|--------|---------|------------|
|           |           |                     | Máximo Permitido | de monitoramento |        |        |         |            |
| Flúor     | 1997      | mg FL <sup>-1</sup> | 0,6-1,7          | 9                | 0,02   | 1,17   | 0,435   | -          |
|           | 1998-2000 |                     |                  | 24               | <0,05  | 1,42   | 0,44    | 0,7        |
|           | 2001-2003 |                     | 1,5              | 27               | <0,03  | 16,1   | 0,28    | 0,65       |
|           | 2004-2006 |                     |                  | 38               | <0,1   | 12     | 0,24    | 0,68       |
|           | 2007-2009 |                     |                  | 35               | <0,1   | 14     | 0,165   | 0,5        |
|           | 2010-2012 |                     |                  | 53               | 0,08   | 16     | 0,25    | 0,5        |
|           | 2013-2015 |                     |                  | 65               | 0,06   | 10     | 0,2     | 0,5        |

Fonte: CETESB (1998, 2001, 2004, 2007, 2010, 2013, 2016).

Os resultados do monitoramento neste período apontam para desconformidades em relação ao parâmetro fluoreto no Aquífero Cristalino nos triênios de 2001-2003, 2004-2006; 2007-2009, 2010-2012 e 2013-2015, ainda que as medianas estejam abaixo do valor máximo permitido. Isso indica uma ocorrência do fluoreto como um todo nas águas subterrâneas deste aquífero, despertando o interesse sobre seu estudo na área do Aquífero Cristalino, como nos municípios de interesse da presente pesquisa.

Para os triênios de 2010-2012 e 2013-2015 são mostrados na tabela 05, especificamente os dados referentes aos municípios de Amparo, Santo Antônio de Posse e Monte Alegre do Sul.

**Tabela 05 – Concentrações do fluoreto na água subterrânea dos municípios de Santo Antônio de Posse e Amparo (triênio 2010-2012)**

| Código Cetesb | Descrição                    | Município              | Ano  | Fluoreto (mg/L) | Prof. De Captação (m) | Nível Estático (m) | Lat_SAD69  | Long_SAD69  |
|---------------|------------------------------|------------------------|------|-----------------|-----------------------|--------------------|------------|-------------|
| PC 0278 P     | Beef Snacks do BR Ind. Com.  | Santo Antonio de Posse | 2010 | 8               | 171 a 300             | 54                 | 22°36'09"  | 47° 00' 24" |
|               |                              |                        | 2010 | 0,8             |                       |                    |            |             |
|               |                              |                        | 2011 | 9               |                       |                    |            |             |
|               |                              |                        | 2011 | 13              |                       |                    |            |             |
|               |                              |                        | 2012 | 8               |                       |                    |            |             |
|               |                              |                        | 2012 | 9               |                       |                    |            |             |
| PC 0298 P     | P2 Prefeitura Jardim Vitória | Amparo                 | 2012 | < 0,1           | 11 a 150              | 2                  | 22°40'51"  | 46°46'40"   |
| PC 0152 P     | Indústria de Papel Fernandez | Amparo                 | 2010 | 11              | 11 a 121              | 19                 | 22°41' 34" | 46° 43' 40" |
|               |                              |                        | 2010 | 13              |                       |                    |            |             |
|               |                              |                        | 2011 | 12              |                       |                    |            |             |
|               |                              |                        | 2011 | 16              |                       |                    |            |             |

Fonte: CETESB (2013).

O poço com identificação PC 0152P apresentou ao longo dos anos altas concentrações de fluoreto. Abaixo os dados históricos deste ponto de monitoramento a partir de 1999.



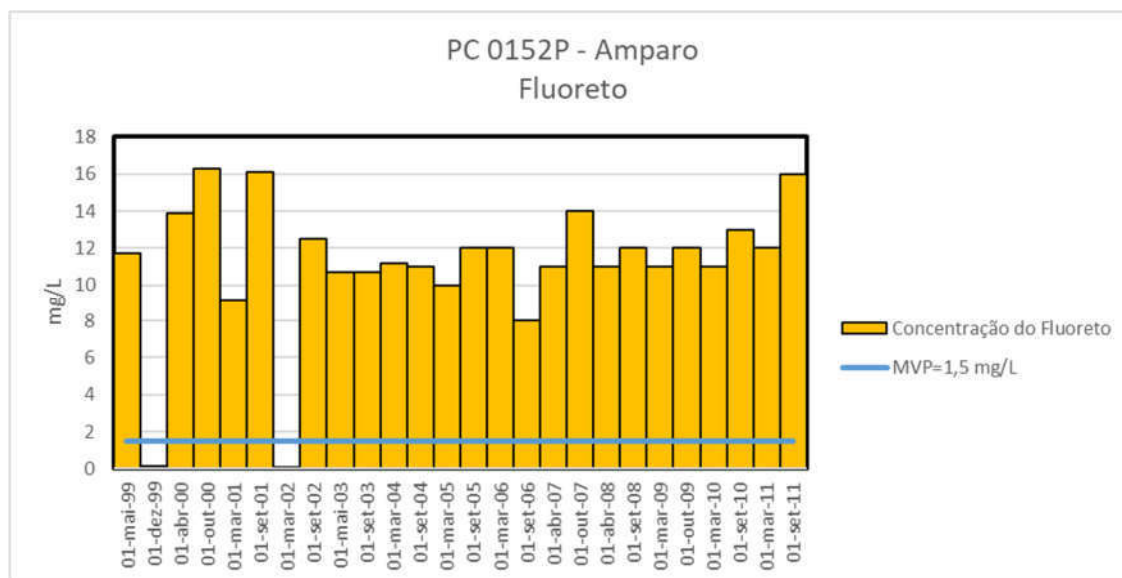
Tabela 06 – Dados históricos PC 0152P – município de Amparo

| Código Cetesb | Município | Data     | Fluoreto (mg/L) |
|---------------|-----------|----------|-----------------|
| PC 0152 P     | Amparo    | 01/05/99 | 11,7            |
|               |           | 01/12/99 | 0,15            |
|               |           | 01/04/00 | 13,9            |
|               |           | 01/12/00 | 16,3            |
|               |           | 01/03/01 | 9,1             |
|               |           | 01/09/01 | 16,1            |
|               |           | 01/03/02 | <0,03           |
|               |           | 01/09/02 | 12,5            |
|               |           | 01/03/03 | 10,7            |
|               |           | 01/09/03 | 10,7            |
|               |           | 01/04/04 | 11,2            |
|               |           | 01/09/04 | 11              |
|               |           | 01/03/05 | 10              |
|               |           | 01/09/05 | 12              |
|               |           | 01/03/06 | 12              |
|               |           | 01/09/06 | 8               |
|               |           | 01/04/07 | 11              |
|               |           | 01/10/07 | 14              |
|               |           | 01/04/08 | 11              |
|               |           | 01/09/08 | 12              |
| 01/03/09      | 11        |          |                 |
| 01/10/09      | 12        |          |                 |
| 01/03/10      | 11        |          |                 |
| 01/09/10      | 13        |          |                 |
| 01/03/11      | 12        |          |                 |
| 01/09/11      | 16        |          |                 |

Fonte: CETESB (2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010,2011, 2012).

No gráfico 01 é possível visualizar a evolução das concentrações de fluoreto no poço PC 0152P, em que apenas nos anos de 1999 e 2002, foram detectadas concentrações abaixo dos valores máximos permitidos para o período analisado.

**Gráfico 01 – Série histórica das concentrações de fluoreto no poço PC 0152P em Amparo**



Fonte: CETESB (2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012).  
Elaborado pelo autor (2018).

Deve-se salientar que o ponto de monitoramento referência PC 0152P foi desativado em outubro de 2011. Para o triênio de 2013-2015 o único poço que apresentou desconformidade em relação ao fluoreto nesta região foi o poço PC 0278P, localizado no município de Santo Antônio de Posse. Os dados deste período são mostrados na tabela 07 a seguir.

**Tabela 07 – Concentrações do fluoreto nos poços dos municípios de Santo Antônio de Posse, Amparo e Monte Alegre do Sul (triênio 2013-2015)**

| Código CETESB | Descrição                   | Município              | Ano  | Fluoreto (mg/L) | Prof. De Captação (m) | Nível Estático (m) | Lat_SAD69  | Long_SAD69  |
|---------------|-----------------------------|------------------------|------|-----------------|-----------------------|--------------------|------------|-------------|
| PC 0278 P     | Beef Snacks do BR Ind. Com. | Santo Antonio de Posse | 2013 | 9               | 171 a 300             | 54                 | 22°36' 09" | 47° 00' 24" |
|               |                             |                        | 2013 | 9               |                       |                    |            |             |
|               |                             |                        | 2014 | 10              |                       |                    |            |             |
|               |                             |                        | 2014 | 9               |                       |                    |            |             |
|               |                             |                        | 2015 | 9               |                       |                    |            |             |
| PC 0298 P     | P2 Prefeitura               | Amparo                 | 2013 | 0,06            | 11 a 150              | 2                  | 22°40'51"  | 46°46'40"   |
|               |                             |                        | 2013 | < 0,1           |                       |                    |            |             |
|               |                             |                        | 2014 | < 0,1           |                       |                    |            |             |
|               |                             |                        | 2014 | < 0,1           |                       |                    |            |             |

|           |                  |                     |      |       |          |   |            |             |
|-----------|------------------|---------------------|------|-------|----------|---|------------|-------------|
| PC 0321 P | Jardim Vitória   | Monte Alegre do Sul | 2014 | < 0,1 | 10 a 107 | 5 | 22° 43'26" | 46° 37' 52" |
|           |                  |                     | 2015 | < 0,1 |          |   |            |             |
|           |                  |                     | 2015 | < 0,1 |          |   |            |             |
|           | Bairro Mostardas |                     | 2013 | 0,6   |          |   |            |             |
|           |                  |                     | 2013 | < 0,1 |          |   |            |             |
|           |                  |                     | 2014 | < 0,1 |          |   |            |             |
|           |                  |                     | 2014 | < 0,1 |          |   |            |             |
|           |                  |                     | 2015 | 0,1   |          |   |            |             |
|           |                  |                     | 2015 | <0,1  |          |   |            |             |

Fonte: CETESB (2016).

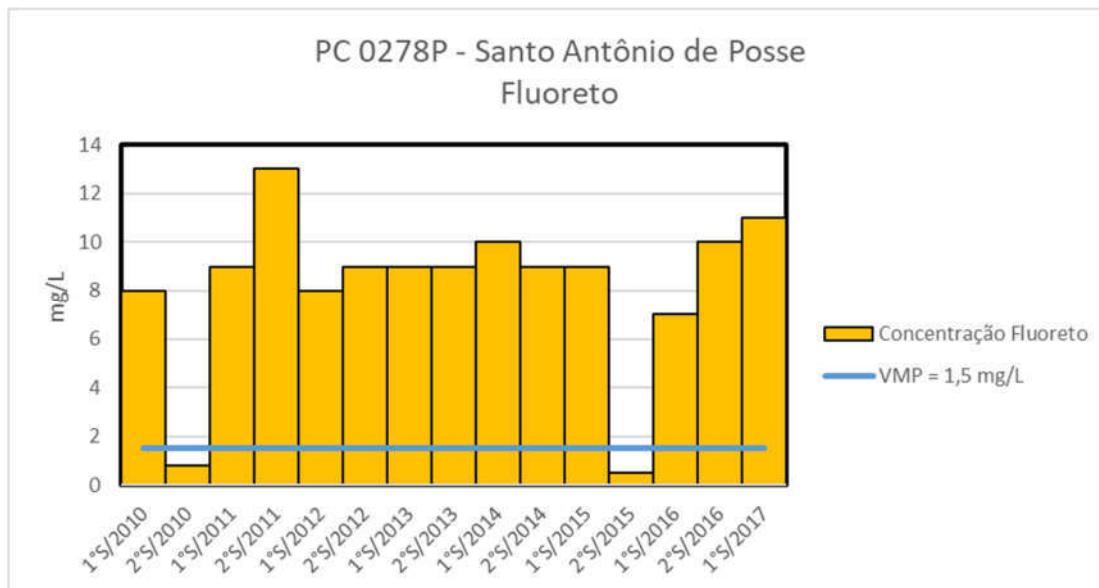
Os dados mais atualizados referentes aos poços relacionados acima para os anos de 2016 e 2017 também são apresentados na tabela 08, onde consta que o poço PC 0278P apresenta concentração de fluoreto acima do padrão de potabilidade novamente para tal período. Salienta-se que os dados de monitoramento da qualidade de água subterrânea do Estado de São Paulo referente ao ano de 2017 serão publicados ainda em 2018 através de um boletim anual.

**Tabela 08 – Dados de monitoramento do flúor - Amparo, Monte Alegre do Sul e Santo Antonio de Posse (2016 e 2017)**

| Código CETESB | Descrição                    | Município              | Data     | Fluoreto (mg/L) |
|---------------|------------------------------|------------------------|----------|-----------------|
| PC 0278 P     | Beef Snacks do BR Ind. Com   | SANTO ANTONIO DE POSSE | 26/04/16 | 7               |
|               |                              |                        | 25/10/16 | 10              |
|               |                              |                        | 19/04/17 | 11              |
|               |                              |                        | 16/10/17 | 11              |
| PC 0298 P     | P2 Prefeitura Jardim Vitória | AMPARO                 | 18/04/16 | < 0,1           |
|               |                              |                        | 24/10/16 | < 0,1           |
|               |                              |                        | 17/10/17 | < 0,1           |
| PC 0321 P     | Bairro Mostardas             | MONTE ALEGRE DO SUL    | 25/04/16 | < 0,1           |
|               |                              |                        | 24/10/16 | < 0,1           |
|               |                              |                        | 17/04/17 | < 0,1           |
|               |                              |                        | 17/10/17 | < 0,1           |

Fonte: CETESB (2017).

**Gráfico 02 – Série histórica das concentrações do fluoreto no poço PC 0278P em Santo Antonio de Posse (2010-2017)**

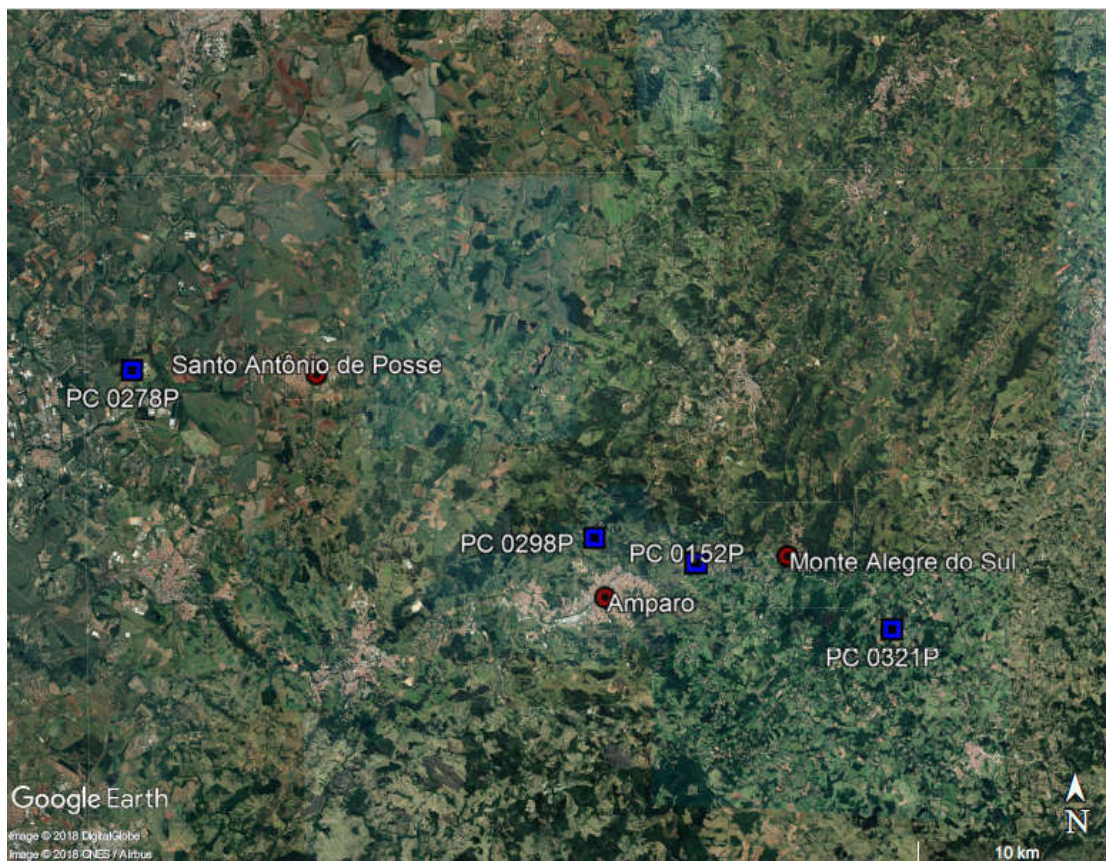


Fonte: CETESB (2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017). Elaborado pelo autor (2018).

Além do poço PC 0152P, o poço PC 0278P também apresentou altas concentrações de fluoreto no período entre 2010 e 2017, com detecção abaixo do valor máximo permitido de 1,5 mg/L apenas nos monitoramentos dos anos de 2010 e 2015. Este último poço ainda se encontra ativo e está localizado dentro de unidade industrial.

A localização dos pontos de monitoramento da CETESB, próximos aos municípios de Amparo, Monte Alegre do Sul e Santo Antônio de Posse, é mostrada na figura 15. Como mencionado acima, alguns destes poços são localizados em áreas industriais enquanto as fontes naturais situadas nestes municípios geralmente encontram-se no perímetro urbano e são exploradas turisticamente, já que esta região é conhecida pelas suas estâncias hidrominerais.

**Figura 15 – Localização dos poços de monitorados pela CETESB na região de Amparo**

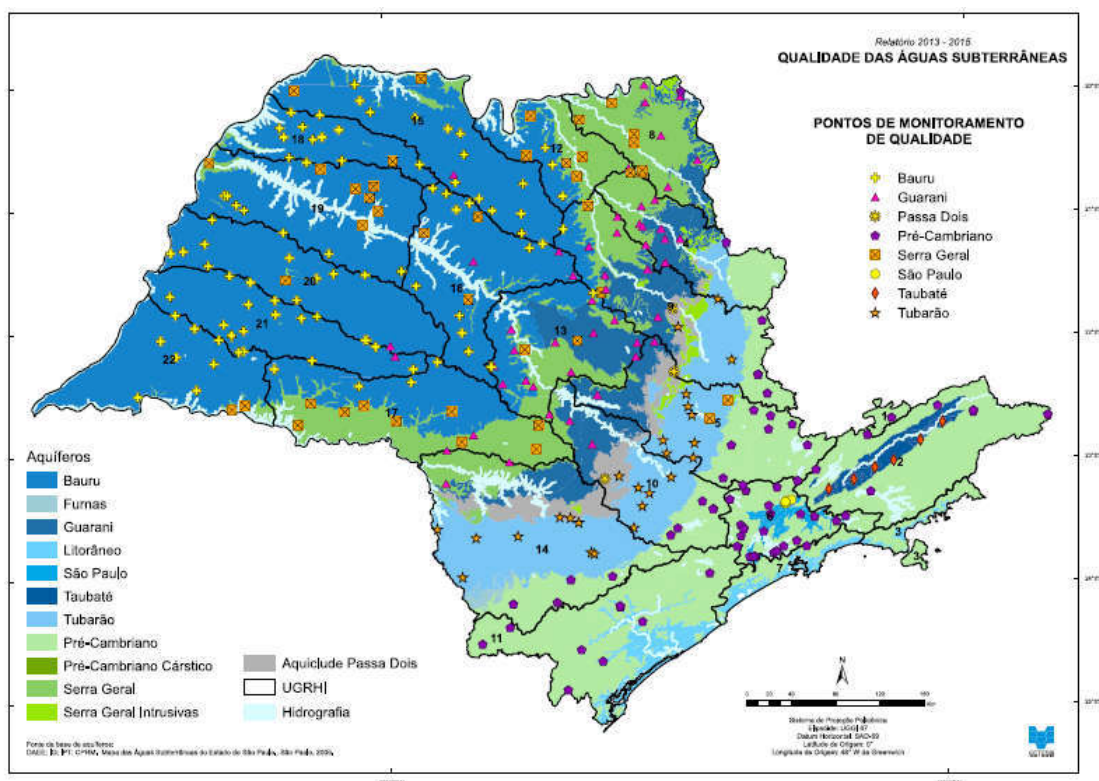


Fonte: Google Earth (27/05/2018). Imagem extraída em 20/05/2018.

A CETESB até o ano 2017 contava com 65 poços de monitoramento no Aquífero Cristalino, de um total de 288 no estado de São Paulo, sendo estes pontos de monitoramento ilustrados na figura 16 abaixo.



**Figura 16 – Pontos de monitoramento da qualidade das águas subterrâneas - CETESB**



Fonte: CETESB (2016).

Para a identificação da atual qualidade da água subterrânea dos municípios de interesse, são apresentados dados do monitoramento dos poços de abastecimento e fontes naturais fornecidos pelo serviço autônomo de água e esgoto (SAAE) destes municípios referentes aos anos de 2017 e 2018 (tabelas 08 e 09).

**Tabela 09 – Dados de monitoramento do fluoreto – Santo Antônio de Posse (2018)**

| Descrição do Ponto                    | Data     | Prof. Total do Poço (m) | Fluoreto (mg/L) |
|---------------------------------------|----------|-------------------------|-----------------|
| Poço Artesiano Bairro Bela Vista      | 18/01/18 | 160                     | 1,11            |
| Poço Artesiano Lote Vale Verde        |          | 82                      | 0,49            |
| Poço Artesiano Bairro São Judas Tadeu |          | 180                     | 0,43            |
| Poço Artesiano Bairro Vista Alegre    |          | 80                      | 1,06            |

Fonte: SAAEP – Santo Antônio de Posse (2018).

**Tabela 10 – Dados de monitoramento do fluoreto – fontes naturais e poços artesianos – Amparo (2017 e 2018)**

| Descrição do Ponto                   | Data do Monitoramento | Fluoreto (mg/L) |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------|
| Poço 1 – Estação Seabra              | 08/12/17              | 0,77            |
| Poço 2 – Loteamento Beira Rio        | 28/08/17              | 1,73            |
|                                      | 02/02/18              | 0,93            |
| Poço 3 – Loteamento Jardim Cachoeira | 31/07/17              | 0,84            |
|                                      | 05/01/18              | 0,95            |
| Poço 5 – Loteamento Vale Verde       | 28/08/17              | 0,68            |
|                                      | 02/02/18              | 0,75            |
| Poço 6 – Loteamento Ancona           | 31/07/18              | 0,35            |
|                                      | 05/01/18              | 0,78            |
| Poço 7 – Flor da Porcelana           | 13/10/17              | 0,95            |
|                                      | 06/04/18              | 0,69            |
| Poço 8 – Fazenda do Túnel            | 13/11/17              | 0,87            |
|                                      | 13/10/17              | <0,07           |
| Fonte 1 - Coqueiros                  | 06/04/18              | <0,07           |
|                                      | 13/10/17              | 0,07            |
| Fonte 2 – Nossa Senhora Aparecida    | 13/10/17              | 0,07            |
|                                      | 06/04/18              | <0,07           |
| Fonte 3 -São Vicente de Paula        | 13/11/17              | <0,07           |
| Fonte 4 -Santa Rita de Cássia        | 13/11/17              | <0,07           |
| Fonte 5 – Nossa Senhora do Amparo    | 08/12/17              | 0,09            |
| Fonte 6 – São Benedito               | 31/07/17              | <0,07           |
|                                      | 05/01/18              | <0,07           |
| Fonte 7 – Santa Luzia                | 28/08/17              | 0,08            |
|                                      | 02/02/18              | 0,10            |
| Fonte 8 – São Francisco              | 29/09/2017            | 0,30            |
|                                      | 02/03/2018            | 0,47            |

Fonte: SAAE Amparo (2018).

Em relação aos dados de Monte Alegre do Sul fornecidos pelo SAAE, as concentrações de fluoreto nos poços artesianos e fontes naturais de abastecimento deste município apresentaram variação de 0,03 mg/L à 0,12 mg/L em 2017, enquanto que os resultados de 2018 são apresentados na tabela 11.

**Tabela 11 – Dados de monitoramento do fluoreto - fontes naturais do município de Monte Alegre do Sul (2018)**

| Descrição do Ponto     | Data do Monitoramento | Fluoreto (mg/L) |
|------------------------|-----------------------|-----------------|
| Fonte Fraternidade     | 10/01/18              | 0,10            |
| Fonte Nelson Garzeri   |                       | 0,08            |
| Fonte Posto de Saúde   |                       | 0,11            |
| Fonte Jd. Menino Jesus |                       | 0,07            |
| Fonte Vida Nova        |                       | 0,14            |

|   |  |      |
|---|--|------|
| <b>Fonte Sergio Manfrini</b>            |  | 0,05 |
| <b>Fonte Balneário Bom Jesus</b>        |  | 0,32 |
| <b>Fonte Paulo Lemos</b>                |  | 0,10 |
| <b>Fonte Conj. Hab. Zizinha Fornari</b> |  | 0,20 |

Fonte: SAE – Monte Alegre do Sul (2018).

As análises referentes à água bruta dos poços artesianos e fontes dos municípios de interesse não apresentam desconformidades para o flúoreto no período analisado, com exceção do Poço 2 - Loteamento Beira Rio, situado no município de Amparo, que apresentou detecção de 1,73 mg/L, sendo esta concentração acima do padrão de potabilidade (1,5 mg/L). Cabe ressaltar que existe o tratamento desta água bruta para o abastecimento público.

O DAEE (2013) apresentou dados sobre a qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Segundo este relatório as concentrações de flúoreto variaram de 0,01 mg/L a 8,48 mg/L, sendo que os teores elevados foram identificados principalmente no Aquífero Cristalino e no Tubarão. A tabela 12 mostra os municípios no Aquífero Cristalino que apresentaram as maiores concentrações de flúoreto e a figura 17 ilustra os pontos de monitoramento do DAEE distribuídos pelo Estado.

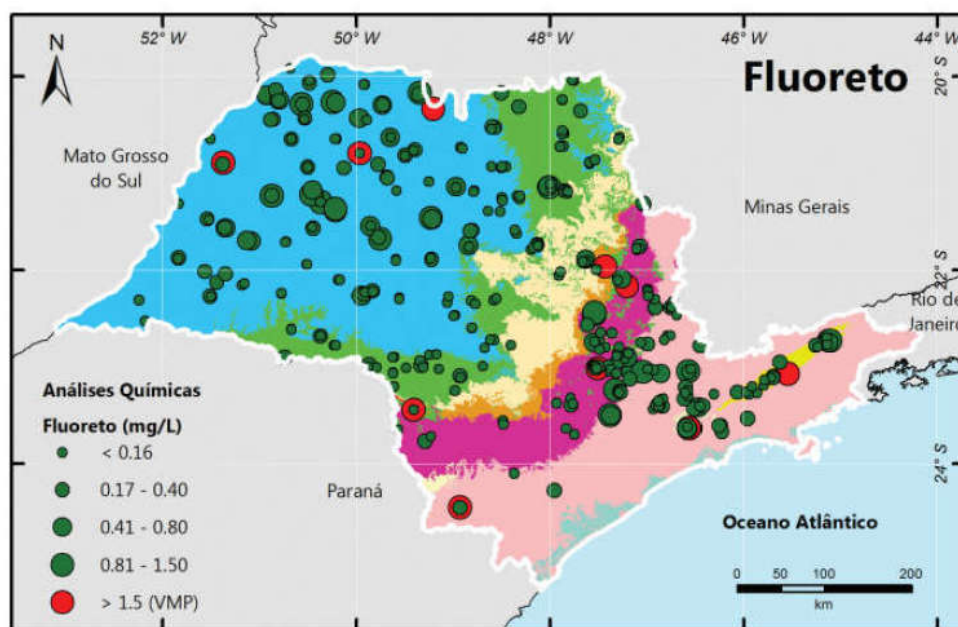
**Tabela 12 – Concentrações do flúoreto em municípios do Aquífero Cristalino**

| <b>Municípios</b>         | <b>Concentração (mg/L)</b> | <b>Aquífero explorado</b> |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| <b>Apiaí</b>              | 1,75                       | Cristalino                |
| <b>São Caetano do Sul</b> | 2,98                       | Cristalino                |
| <b>São Caetano do Sul</b> | 3,42                       | Cristalino                |

Fonte: DAEE (2013)



**Figura 17 – Pontos de monitoramento de qualidade de água subterrânea - (DAEE)**



Fonte: DAEE (2013)

A CETESB (2016) no relatório do triênio 2013-2015 apresentou o Indicador de Potabilidade das Águas Subterrâneas (IPAS) mostrando que o Aquífero Cristalino tem classificação regular nos anos de 2012 e 2015, onde o fluoreto é um dos parâmetros fora de conformidade. Abaixo na tabela 13 é apresentada os parâmetros em desconformidade e respectiva classificação de potabilidade.

**Tabela 13 – Indicador de potabilidade do Aquífero Cristalino**

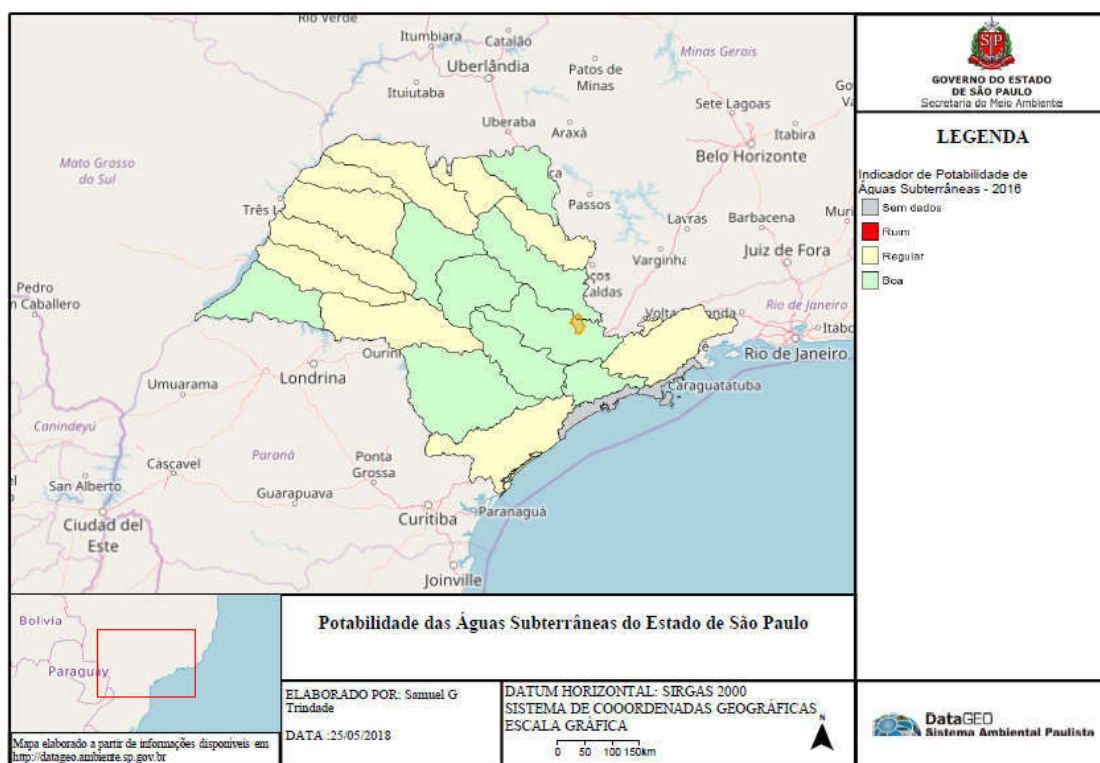
| Aquífero   | 2012 |   | 2013 |  | 2014 |   | 2015 |  |
|------------|------|---|------|--|------|---|------|--|
| Cristalino | IPAS | Parâmetros Desconformes   | IPAS | Parâmetros Desconformes  | IPAS | Parâmetros Desconformes   | IPAS | Parâmetros Desconformes  |
|            | 65,2 | Alumínio, Arsênio, Chumbo, Ferro, Fluoreto, Manganês, Bactérias Heterotróficas, Coliformes Totais e <i>Escherichia coli</i> | 73,6 | Alumínio, Ferro, Fluoreto, Cloreto, Sulfato, Manganês, Mercúrio, Bactérias Heterotróficas, Coliformes Totais e <i>Escherichia coli</i> | 69,5 | Arsênio, Ferro, Fluoreto, Manganês, Urânio, Bactérias Heterotróficas, Coliformes Totais | 66,7 | Arsênio, Chumbo, Ferro, Manganês, Fluoreto, Urânio, <i>Escherichia coli</i> , Coliformes Totais e Bactérias Heterotróficas |

Qualidade das águas subterrâneas: Regular (33,1-67); Boa (67,1 – 100)

Fonte: CETESB (2016)

Através do mapa de potabilidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo (figura 18) é possível observar que os municípios estudados, destacados na área em amarelo, estão inseridos em área classificada como boa potabilidade, entretanto sabe-se a partir dos dados apresentados previamente, que alguns pontos desta área apresentam desconformidades, e assim deve ser feita uma análise com mais critério para constatação da qualidade e potabilidade da água subterrânea conforme cada caso.

**Figura 18 – Potabilidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo (2016)**



Fonte: DataGeo (2018)

## 9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do levantamento dos dados de fluoreto nas águas subterrâneas em área do Aquífero Cristalino, mais especificamente nos municípios de Amparo, Monte Alegre do Sul e Santo Antonio de Posse foi possível constatar altas concentrações deste elemento em alguns pontos da região estudada, sendo que estes dados permitem que seja observada a evolução deste parâmetro a partir de década de 1990 até a atualidade. Os dados demonstram que as concentrações detectadas de fluoreto excederam o padrão de potabilidade (1,5 mg/L) em diversos períodos analisados, nos municípios de Amparo e Santo Antônio de Posse, porém observa-se que tais anomalias ocorrem de forma pontual não havendo uma distribuição como um todo na região do Aquífero Cristalino. Ainda, é preciso a coleta e análise de mais dados para que seja possível definir uma tendência sobre as concentrações deste parâmetro na área em questão. Isso se torna possível com um aumento do número de poços a serem monitorados bem como maior número de estudos e pesquisas relacionados à presença do fluoreto nestas áreas.

Estudos relacionam a origem natural de fluoreto a partir da alteração de biotita dos granitos e de argilominerais na região, além da percolação hidromineral; porém existem locais nesta região onde as captações de água subterrânea são realizadas em horizontes mais rasos, e assim, as chances de alterações antrópicas na qualidade destas águas subterrâneas são maiores. Evidências relacionando estas altas concentrações a atividades antrópicas na região tornam-se mais difíceis, já que as fontes poluidoras presentes são diversas e difusas por se tratar de uma região industrializada. Entretanto, deve - se observar a importância da proteção das águas subterrâneas nesta região, já que esta apresenta áreas consideradas vulneráveis à poluição. É importante também salientar que os estudos sobre o fluoreto nesta região ainda são incipientes, o que traz limitações para discussão do tema e torna mais difícil uma conclusão sobre a origem deste elemento nas águas subterrâneas.

A discussão em torno dos níveis aceitáveis do fluoreto ao redor do mundo demonstra a importância deste assunto para a saúde humana. A fluoretação como forma de tratamento de água para abastecimento já é aplicada em muitos países, entretanto muitos pesquisadores defendem a diminuição gradativa dos níveis de consumo do

flúor, justificando que este já está presente em muitos alimentos, produtos de higiene bem como naturalmente nas águas subterrâneas utilizadas no abastecimento público.

Essa discussão é justificada pelos efeitos, tanto benéficos quanto tóxicos, deste elemento na saúde humana. Problemas como a fluorose, tanto esquelética quanto dentária, já foram identificados em diversas regiões do Brasil, inclusive no município de Amparo, onde foi revelado a prevalência de fluorose dentária entre escolares de 12 anos nos anos de 1999, 2002 e 2004.

Dessa forma, a aplicação de métodos para remoção do flúor da água para fins de abastecimento público é fundamental para evitar que problemas relacionados à saúde humana ocorram, principalmente em regiões com altas concentrações já detectadas, como é o caso da região deste estudo. Por fim, reforçar a importância da continuidade de estudos e pesquisas sobre o tema como forma de subsidiar ações de saúde pública no combate de doenças como a fluorose dentária bem como a incorporação de técnicas de tratamento do flúor para abastecimento público de água.

## REFERÊNCIAS

ALLMANN, R., KORITNIG, S. Fluorine. In: WEDEPHL, K.H. (ed.). **Handbook of Geochemistry**. v. II/1. Berlin: Springer-Verlag, 1969, cap. 9, p.9-B - 9-O.

ALVARINHO, S. B., MARTINELLI, J. R. Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. Associação Brasileira de Cerâmica, 46, 298, 2000, 1-27.

ALVES, J.C. **Determinação de íons fluoreto em águas, por titulação condutimétrica com nitrato de Lantânio**. Instituto de Química, Depto. de Química Fundamental, Dissertação (mestrado), USP, São Paulo. 1986.

AMPABIRE, W.B., BOYLE, E.R., MICHEL, F.A. Geochemistry, genesis and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology*, v. 33, n.1, p.13-24, 1997.

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Panorama da Qualidade das Águas Subterrâneas no Brasil**. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/bibliotecavirtual/arquivos/Cadernos%20de%20recursos%20h%E9dricos%20-%20volume%205.pdf>>. Acessado em: 16jun2017.

BARATIERI *et al.* **Uso do flúor e o controle da cárie como doença. Odontologia Restauradora - Fundamentos e Possibilidades**. São Paulo: Santos; 2001. p. 34-68. 2001.

BATALHA, B.H.L; PARLATORE, A.C. **Controle da qualidade de água para consumo humano: bases conceituais e operacionais**. São Paulo (1977). CETESB, 198p.

BERENHAUSER; PIVELI; FERREIRA FILHO. Remoção de fluoreto de águas para abastecimento público pelo processo de osmose reversa. In: Congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, 21., 2001, João Pessoa. Anais...João Pessoa: ABES, 2001.

Brasil. Lei nº 6.050, de 24 de maio de 1974. Dispõe sobre a fluoretação da água em sistemas de abastecimento quando existir estação de tratamento. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/1970-1979/lei-6050-24-maio-1974-357391-norma-pl.html>>. Acesso em 28jul 2018.

CAMPOS, H.C.N.S. **Caracterização e cartografia das províncias hidrogeológicas do Estado de São Paulo**. Doutorado (Tese). São Paulo, Instituto de Geociências, 177p. 1993.

CANADA. Ministry of Environment. **Fluoride in Groundwater**. 2007. 2 p. (Water Stewardship Information Series). Disponível em: <[http://www.env.gov.bc.ca/wsd/plan\\_protect\\_sustain/groundwater/library/ground\\_fact\\_sheets/pdfs/f\(020715\)\\_fin2.pdf](http://www.env.gov.bc.ca/wsd/plan_protect_sustain/groundwater/library/ground_fact_sheets/pdfs/f(020715)_fin2.pdf)>. Acesso em: 16jun2017.

CENTRO DE CONTROLE E PREVENÇÃO DE DOENÇAS (CDC) DOS ESTADOS UNIDOS. Achievements in public health, 1900-1999. Fluoridation of drinking water to prevent dental caries. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/mm4841a1.htm>>. Acesso em 28jul2018.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE DE SÃO PAULO. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo triênio 1994.** Disponível em: <<http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acessado em: 16jun2017.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE DE SÃO PAULO. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo triênio 1997.** Disponível em: <<http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acessado em: 16jun2017.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE DE SÃO PAULO. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo triênio 1998-2000.** Disponível em: <<http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acessado em: 16jun2017.

\_\_\_\_\_ **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo triênio 2001-2003.** Disponível em: <<http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acessado em: 16jun2017.

\_\_\_\_\_ **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo triênio 2004-2006.** Disponível em: <<http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acessado em: 16jun2017.

\_\_\_\_\_ **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo triênio 2007-2009.** Disponível em: <<http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acessado em: 16jun2017.

\_\_\_\_\_ **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo triênio 2013-2015.** Disponível em: <<http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acessado em: 16jun2017

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para enquadramento das águas subterrâneas e dá outras**

**providências.** Disponível em:  
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acessado em: 16jun2017.

CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M. Transferência de radionuclídeos, metais pesados e flúor para solos agrícolas na bacia do Rio Corumbataí (SP). *Geociências*, 24(1):67-76. 2005.

CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLIOUS, G. *Water treatment: principles and design*. 2. ed. Nova York: Wiley. 1968 p. 2005.

DAEE *et al.* Mapa das águas subterrâneas do Estado de São Paulo. São Paulo. 2005. 119p. + 1CD + 1 mapa. Escala 1:1.000.000. Nota explicativa disponível em: <[http://www.dae.sp.gov.br/images/documentos/MAPA\\_AS.pdf](http://www.dae.sp.gov.br/images/documentos/MAPA_AS.pdf)>. Acessado em: 02 de fevereiro de 2018.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica; Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Laboratório de Estudo de Bacias. *Águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Diretrizes de utilização e proteção*. São Paulo - DAEE/LEBAC, 44p, 2013.

DINIZ, L.G. **O Flúor nas águas subterrâneas do Estado de Minas Gerais**. 205 p. Tese (Mestrado) – Instituto de Geociências – Programa de Pós-Graduação. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, 2011.

EDGAR, A.D., ARIMA, M. Fluorine and chlorine contents of phlogopites crystallized from ultrapotassic rock compositions in high pressure experiments: implications for halogen reservoirs in source regions. *American Mineralogist*, 70, p. 529-536, 1985.

EDMUNDS, W.M.; SMEDLEY, P. Fluoride in natural waters. *Essentials of medical geology: impacts of the natural environment on public health*. In: Selinus, O, Alloway, B, Centeno, J.A. (Eds.). Academic Press, US, pp. 301–329. 2005.

ESAKI, S. **Hidrogeoquímica dos aquíferos tubarão e cristalino na região de Salto (SP)**. 195p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2011.

ESAKI, S; IRITANI, M.A. (2009). *As águas subterrâneas no Estado de São Paulo – São Paulo: Secretária de Estado do Meio Ambiente - SMA, 2009, 104p – 2ª edição.*

FAWELL, J.; BAILEY, K.; CHILYON, J.; DAHI, E.; FEWTREL, L.; MAGARA, Y. **Fluoride in drinking water**. London World Health Organization. 2006.

FERNANDES, A.J *et al.* Potencial dos aquíferos fraturados do Estado de São Paulo: condicionantes geológicos. **Revista Águas Subterrâneas**, v.21, n.1, p.65-84, 2007, São Paulo. 2007.

FRAGA, C.G. **Origem do fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná.** 178 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 1992.

FRAZÃO, P; PERES, M.A; CURY, J.A; Qualidade da água para consumo humano e concentração do fluoreto. *Revista Saúde Pública.* São Paulo, v. 45, n° 5, 2011.

FRAZÃO, P; NARVAI, P.C. Cobertura e vigilância da fluoretação da água no Brasil: municípios com mais de 50 mil habitantes. 202p. Faculdade de Saúde Pública (USP). 2017.

GARCEZ, L.L.; SANT'AGOSTINO, L.M.; MOTTA, J.F.M. **A presença de flúor nos siltitos da Formação Corumbataí e o impacto ambiental causado por sua liberação durante o processo produtivo de revestimentos cerâmicos na região de Santa Gertrudes - SP.** 54p. (Monografia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2003.

GAUTO, M.; ROSA, G. Química industrial. Porto Alegre: Bookman, 2012. 284p. (Série Tekne).

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv45351.pdf>>. Acesso em: 28jul2018.

KOMATI, S.H; FIGUEIREDO, B.R. Flúor em água e prevalência da fluorose em Amparo (SP). **Revista da UNESP.** São Paulo, v.32, n.3, p.547-559, 2013.

KUMAR, E.; BHATNAGAR, A.; KUMAR, U.; SILLANPÄÄ, M. Defluoridation from aqueous solutions by nanoalumina: Characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.186, p.1042-1049, 2010.

MASEL, R. I. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1996. 804 p.

MEENAKSHI, A; MAHESHWARI, R.C. Fluoride in drink water and its removal. *Journal of Hazardous Materials.* 137, p. 456-463, 2006.

MIERZWA, J.C. PHD – 5750 – Tratamento avançado de águas de abastecimento. Disponível em: <[www.pha.poli.usp.br/default.aspx?id=95&link\\_uc=disciplina](http://www.pha.poli.usp.br/default.aspx?id=95&link_uc=disciplina)>. Acessado em: 18fev2018.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde.** Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005\\_03\\_10\\_2017.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html)>. Acessado em: 10fev2018.



MOHAPATRA, M.; ANAND, S.; MISHA, B.K., GILES, E.D., SINGH, P. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91, 67-77, 2009.

NAS/NRC – National Academy of Sciences, Committee on Fluoride in Drinking Water - National Research Council. *Fluoride in Drinking Water – A Scientific Review of EPA's Standards*. Washington, DC: The National Academies Press; 2006.

NARVAI, P.C. **Cárie dentária e flúor: uma relação do século XX**. *Ciência & Saúde Coletiva*. vol.5, n.2, pp - 381-392. 2000.

NETTO, J.P.G.M *et al.* **In:** Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. A ocorrência de fluoreto na água de poços da região metropolitana de São Paulo e novas tecnologias para sua remoção. Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas XIII 2004.

NETTO, J.P.G.M. **In:** Gênese, ocorrência e tecnologias de tratamento para o excesso do flúor na água subterrânea, com ênfase na região metropolitana de São Paulo. Simpósio Brasileiro de Águas Subterrâneas XIX. 2016.

OLIVEIRA, W. *et al.* **In:** Remoção de Fluoreto de água por eletrodialise. Simpósio Brasileiro de Águas Subterrâneas XIX. 2017.

RIBEIRO, M.V. **Uso do carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público**. 75 p. Tese (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, 2011.

SAXENA, V.K; AHMED, S. **Dissolution of Fluoride in ground water: A water rock interaction study**. *Environmental Geology*. Indo-French Center for ground water research, India, 2003.

SECRETÁRIA DE SAÚDE DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Resolução SS-250, de 15 de agosto de 1995. Define teores de concentração do íon fluoreto para consumo humano, fornecidas por sistemas públicos de abastecimento**. Disponível em: <<http://www.quimlab.com.br/PDF-LA/SS-250%20-%20Fluoreto%20em%20%20C1gua%20de%20Abastecimento%20P%20FAblico%20.pdf>> . Acessado em: 16jun2017.

SECRETÁRIA DE SAÚDE DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Resolução SS-65, de 12 de abril de 2005. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano no Estado de São Paulo e dá outras providências**. Disponível em: <<http://www.quimiquali.com.br/pdf/resolucao-ss65.pdf>>. Acessado em: 16jun2017.

SILVA, M.C.B. **Avaliação das ocorrências de nitrato e fluoreto nas águas subterrâneas do Estado de São Paulo**. 50p. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências, Universidade Júlio de Mesquita Filho. Rio Claro, SP, 2011.

Revista Scientific American Brasil. **Controvérsias sobre o Flúor**. Número 69. Ano 2008. Disponível em: [http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/controversias\\_sobre\\_o\\_fluor.html](http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/controversias_sobre_o_fluor.html). Acessado em: 20jan2018.

SNOEYINK, V. Adsorption of organic compounds. **In:** LETTERMAN, R.D. Water quality & treatment: a handbook of community water supplies. New York: American Water Works Association and McGraw-Hill, 1990. p. 781-867.

STREIT, K.F. *et al.* Ultrafiltration/nanofiltration for the tertiary treatment of leather industry effluents. Environmental Science & Technology, v. 43, p. 9130-9135. 2009.

TRILLER, M. Le Fluor, agent préventif de la maladie carieuse: mécanisme, sources, risques. Arch Pediatr. 1988. 5:1149 – 52 [2] Hescot P. Le point sur le fluor. Rapport de l'Union Française pour la Santé Bucco-Dentaire. Paris: UFSBD.

TRINDADE, C. M.; GIACOBBO, A.; FERREIRA, V.; RODRIGUES, M.A.S; BERNARDES, A. M. Membrane Separation Processes applied to the treatment of effluents from Nanoceramic Coating Operations. Desalination and Water Treatment, v. 55, p. 28-38, 2015.