

# A OCORRÊNCIA DE FLUORETO NA ÁGUA DE POÇOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO E NOVAS TECNOLOGIAS PARA SUA REMOÇÃO

José Paulo Godoi Martins Netto<sup>1</sup>; Hélio Nóbile Diniz<sup>2</sup>; Rogério Joroski<sup>3</sup>; Fernando Sant'Anna Okamoto<sup>1</sup>; Vivian Citelli de França<sup>2</sup>; Sonia Emi Tanaka<sup>2</sup> & Victor Hugo Alves da Silva<sup>2</sup>

**Resumo** - Um importante número de poços perfurados no Estado de São Paulo, tanto no sistema aquífero cristalino como sedimentar, apresenta problemas de teores anômalos do íon fluoreto.

A maioria dos casos relatados até o momento, dos poços com excesso de fluoreto no Estado de São Paulo, se encontravam dentro da Bacia Sedimentar do Paraná. Ocorre uma concentração destes casos na porção Norte e Noroeste do Estado, porém as ocorrências persistem até a borda da Bacia do Paraná, na Região Central do Estado, com estudos e casos documentados na Bacia do Médio Tietê, Região de Piracicaba - São Paulo.

Recentemente foram observados os primeiros casos de excesso de fluoreto nos poços que captam água do aquífero sedimentar e cristalino da Região Metropolitana da Cidade de São Paulo, com valores médios próximos de 2,37 mg/l, chegando a atingir 12 mg/l em ponto isolado.

Neste trabalho são descritos estes primeiros casos da Região Metropolitana de São Paulo - RMSP, os efeitos do fluoreto sobre a saúde dos seres humanos; os casos já documentados de desincrustação química com ortofosfatos com redução de fluoretos diretamente nos aquíferos e novas tecnologias para remoção deste íon.

**Abstract** - Many wells perforated in São Paulo State, so much in the crystalline as sedimentary aquifer systems present anomalous contents of fluoride ion.

Most cases related, of these wells with fluorides excess in São Paulo State, are in Paraná Sedimentary Basin. It occurs in the North and North-west portion of the State, however the

---

<sup>1</sup> Maxiagua Soluções em Água Ltda. - R. Açatunga, 154, São Paulo, SP - Fone: (11) 5096-5888 - email: maxiagua@maxiagua.com

<sup>2</sup> Instituto Geológico do Estado de São Paulo - Av. Miguel Stéfano, 3900, Água Funda, São Paulo, SP - Fone (11) 5073-9992 r.2072 - email: heliodiniz@igeologico.sp.gov.br.

<sup>3</sup> Mojave Tecnologia em Saneamento Ltda. - Av. Ver. Wadislau Bugalski, 1220/36 - Almirante Tamandaré, PR - Fone (41) 657-1643 - email: rogerio@mojave.com.br

occurrences persist until Paraná Basin's edge, in Central Region of the State, with studies and cases documented in Médio Tietê Basin, Region of Piracicaba - São Paulo.

Recently were observed the firsts cases of fluorides excess in the wells perforated in the sedimentary and crystalline aquifer in Metropolitan Region of São Paulo Municipality, with average values near of 2,37 mg/l, and an isolated point reached 12 mg/l.

In this paper are described the firsts cases of Metropolitan region of the São Paulo, and the effects of the fluoride on humans' health; the cases already documented of chemical desencrustation with orthophosphates directly in the aquifer for fluorides reduction and new technologies to remove this ion are presented.

**Palavras-Chave** - Fluoretos; Flúor; Ortofosfatos; Remoção de fluoretos.

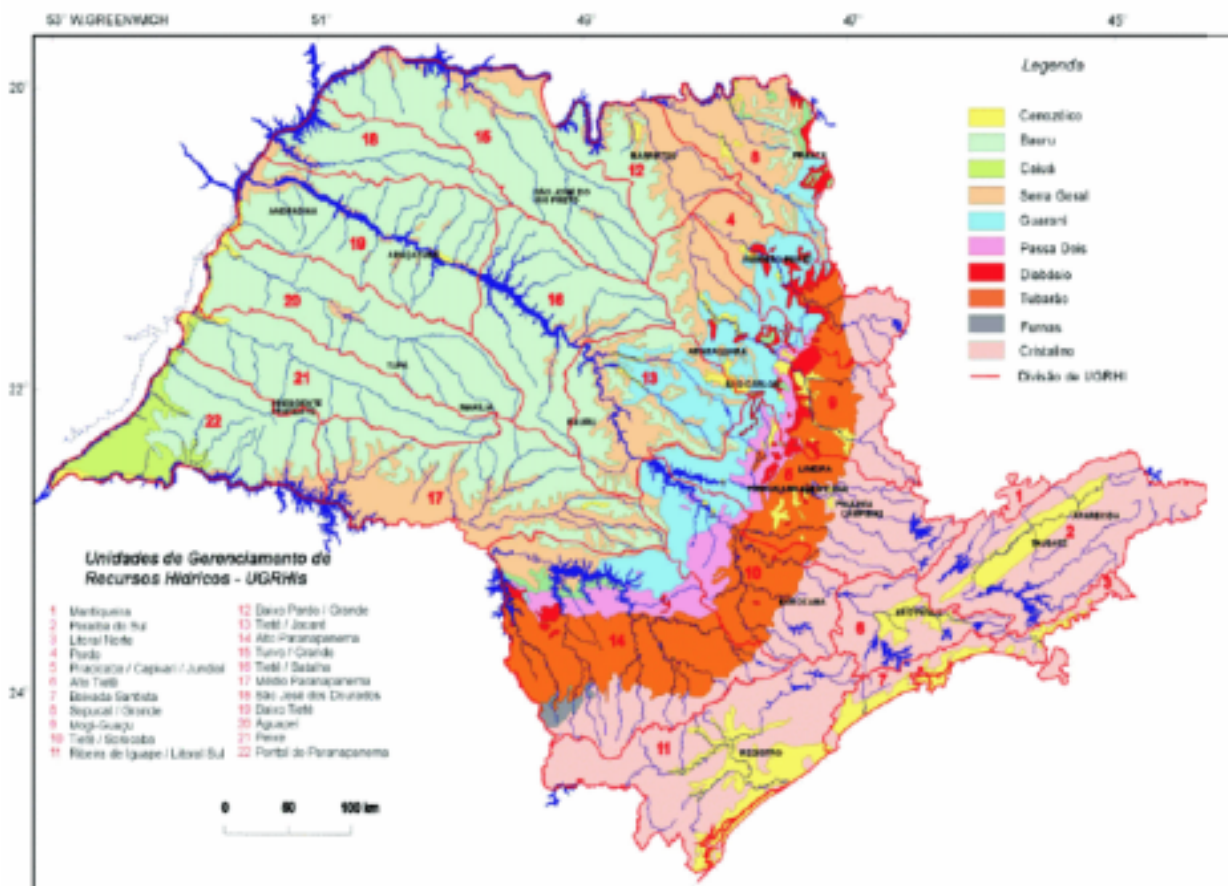
## **INTRODUÇÃO**

A ocorrência de excesso de fluoreto em poços na Bacia Sedimentar do Paraná no Estado de São Paulo não é novidade, sendo mapeada e estudada, porém a ocorrência de casos na Região Metropolitana da Cidade de São Paulo não havia sido documentada e estudada.

O conhecimentos destas novas ocorrências pode ter relação com a entrada em vigor da Portaria do Ministério da Saúde, nº 518 de 26 de Março de 2004, que obriga os usuários a um controle mais rigoroso da qualidade das águas subterrâneas, e desta forma passou-se a analisar com maior frequência o flúor e assim os resultados passaram a aparecer.

Temos que considerar que praticamente a totalidade dos poços da Região Metropolitana de São Paulo é destinada a consumidores privados e não ao abastecimento público (com exceção dos poços de sistemas isolados da Sabesp, e dos poços de sistemas de água Municipais da Região, que perfazem algumas centenas de poços), e desta forma as soluções devem ser práticas e com custos reduzidos, para viabilizarem sua implantação.

As metodologias aplicadas até o momento, de osmose reversa, eletrodíálise reversa, e filtração em resinas, envolvem complexidade de operação e importante custo de implantação e manutenção, que em casos de pequenos consumidores privados acaba por inviabilizar sua utilização.



**Figura 1** - Mapa Geológico do Estado de São Paulo – IPT – 1981, com os principais aquíferos.

Neste trabalho também é apresentada a metodologia de remoção do fluoreto por operações efetuadas diretamente nos poços, que tem uma ação no aquífero, e discutida uma nova tecnologia para remoção do flúor através de um sistema combinado de adsorção em compostos naturais, sintéticos e zeólitos especiais para este íon, que combinados demonstraram grande eficiência de remoção, simplicidade de operação e baixo custo inicial e de manutenção.

## GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

### A Bacia sedimentar de São Paulo

A Bacia Sedimentar de São Paulo faz parte de um conjunto de bacias tafrogênicas do Sistema de Rifts da Serra do Mar. Em termos gerais este conjunto é estruturado segundo E-NE como uma estreita faixa deprimida, englobando de sudoeste para noroeste as bacias de Curitiba, os grabens de Guaraqueçaba e Sete Barras, a bacia de São Paulo, a bacia de Taubaté, as bacias de Resende e Volta Redonda, o graben da Guanabara, a bacia de Itaboraí e o graben da Barra de São João. O *rift* segue

aproximadamente a linha de costa atual, distando em média 70 km ao longo de 900 km de extensão (RICCOMINI & COIMBRA, 1992).

Na concepção atual (RICCOMINI, 1989; RICCOMINI & COIMBRA, 1992), o quadro litoestratigráfico para os depósitos sedimentares continentais terciários da Bacia de São Paulo compreende uma seqüência basal, com as Formações Resende, Tremembé e São Paulo englobadas pelo Grupo Taubaté, recortadas de forma presumivelmente discordante pela Formação Itaquaquetuba.

A Formação São Paulo foi estudada por vários autores, que a descrevem como sedimentos predominantemente compostos por argilas, siltes e areias argilosas finas, sendo raras as ocorrências de areias grossas e cascalhos finos (LEINZ & CARVALHO 1957; WERNICK 1966; COZZOLINO 1972; SUGUIO *et al.* 1972).

O baixo grau de arredondamento e o alto teor de muscovita (WERNICK 1996), bem como o baixo grau de seleção granulométrica (SUGUIO *et al.* 1972), permitem classificar os sedimentos da Formação São Paulo como textural e mineralogicamente imaturo (ABGE 1980).

A área geográfica da Bacia de São Paulo expõe terrenos do Pré-Cambriano, sedimentos de idade terciária e cobertura aluvial quaternária. A principal fase de sedimentação dos depósitos que preenchem a Bacia de São Paulo ocorreu no Oligoceno. Os sedimentos continentais terciários ocupam área irregular.

A borda norte da Bacia é retilínea, com mergulho acentuado, delimitada pelos falhamentos Taxaquara-Jaguari, ao passo que a borda sul tem mergulho suave e limites irregulares.

### **O arcabouço estrutural e a estratigrafia da Bacia Sedimentar**

A Bacia de São Paulo é estruturada na forma de um hemi-graben basculado para NNW, com espessura máxima contínua de sedimentos da ordem de 256 m (TAKIYA, 1991).

A partir de mapas de contorno estrutural do embasamento, efetuados por TAKIYA *et al.* (1989) e TAKIYA (1991), pode-se constatar que as maiores espessuras de sedimentos terciários encontram-se na parte nordeste da Bacia (em Guarulhos) e leste (Bairros da Moóca, Tatuapé e Vila Formosa) onde ultrapassam 170m.

Toda a Bacia Sedimentar de São Paulo tem uma origem tectônica de forma bastante marcante, que foi produzida por remobilização de grandes falhamentos transcorrentes de direção preferencial ENE, falhamentos normais de extensão regional com ângulo de mergulho de 60° e falhas de cavalgamento afetando em antigas zonas de falhas transcorrentes. Toda a região é extremamente cizalhada, sendo comum abaixo do pacote sedimentar, espesso manto de alteração das rochas do embasamento e abaixo dele, zonas cataclásticas extensas, nem sempre produtivas do ponto de vista

hidrogeológico, mas com halo de alteração intenso que produziu zonas argilosas dentro dos maciços graníticos-gnaíssicos.

Os halos de alteração nos maciços graníticos-gnaíssicos fraturados foram produzidos pela percolação da água meteórica que atingiu principalmente os minerais menos resistentes ao intemperismo, como: biotitas, anfibólios e piroxênios.

## **ASPECTOS HIDROGEOLÓGICOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO**

Na Região Metropolitana de São Paulo, consegue-se distinguir dois sistemas aquíferos (CAMPOS, 1994). São: aquífero sedimentar São Paulo, permeável por porosidade granular e aquífero fraturado Cristalino, permeável por porosidade de fissuras. Mas, devem ser citadas também as coberturas aluviais mais recentes, de idade quaternária, que se desenvolveram ao longo dos principais rios que drenam a região (Tietê, Pinheiros e Tamanduateí).

### **Aquífero sedimentar**

O aquífero sedimentar corresponde aos depósitos de idade Terciária e Quaternária da Bacia Sedimentar de São Paulo. A bacia possui forma elíptica irregular com orientação NE-SW, sendo delimitada por falhas transcorrentes do embasamento cristalino, com ramificações laterais importantes que possibilitaram a formação dos grabens do Jaguaré, Baquirivu-Guaçu e Braz Cubas. A área de afloramento destes sedimentos cobre uma superfície total de 1.452 km<sup>2</sup> (REBOUÇAS, 1992).

O caráter extremamente heterogêneo, engendrado pela sucessão de lentes e/ou camadas descontínuas de areias, intercaladas por corpos argilosos ou formando misturas em proporções variadas, faz com que as condições dominantes de ocorrência das águas subterrâneas no sistema aquífero sedimentar sejam de aquífero semi-confinado (REBOUÇAS, op.cit). A espessura do pacote sedimentar é muito variável, com os valores mais frequentes situados entre 100 e 200m (DAEE, 1975a, 1975b).

### **Aquífero cristalino**

O Sistema Aquífero Cristalino corresponde ao manto de alteração e ao sistema de fissuras das rochas ígneas e metamórficas do Complexo Embu e do Grupo São Roque.

Na região metropolitana de São Paulo as rochas ígneas e metamórficas são, em geral, granitos, gnaisses, filitos, xistos e quartzitos, que, quando não alteradas, são impermeáveis e não constituem aquífero. No entanto, os eventos tectônicos que afetaram esses maciços cristalinos e a ação climática na superfície, formaram sistemas de falhas e fraturas e horizontes de alteração da rocha, propiciando condições de percolação de água subterrânea.

Desta forma, semelhante aos basaltos, o potencial hídrico destas rochas é limitado à ocorrência dessas zonas favoráveis, o que resulta em grande variação das condições de produção, com valores extremos de 0 a 50 m<sup>3</sup>/h, média de 7 m<sup>3</sup>/h e a vazão específica média de 0,3 m<sup>3</sup>/h/m, oscilando entre 0,06 e 0,7 m<sup>3</sup>/h/m. Considerando-se o aquífero de forma global, verificaram-se valores de transmissividade que variam entre 0,4 e 14 m<sup>2</sup>/dia

A recarga natural, em decorrência das chuvas, escoam através das camadas de rocha alterada e zonas fissuradas, sendo, dessa forma, armazenada. 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.

Na RMSP, a exploração da água subterrânea em contínuo incremento e concentrada, supera a recarga natural do aquífero sedimentar (REBOUÇAS, 1992). A superexploração tem acarretado num contínuo rebaixamento da superfície potenciométrica do aquífero ao longo dos anos, havendo sérios riscos de exaustão nas áreas onde o bombeamento se desenvolve intensamente (SABESP, 1986).

## **OCORRÊNCIA DE FLUORETOS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO**

Acredita-se que hoje possam existir mais de 14.000 poços perfurados na RMSP, entre regulares e irregulares, com um número de poços abandonados que pode representar 20 a 25% deste total, o que significa um número próximo de 11.000 poços em operação atualmente.

O perfil do usuário destes recursos hídricos na RMSP, não é totalmente conhecido, sendo que dados de empresas de perfuração sugerem a seguinte distribuição simplificada de usuários: 50 % industrial, 25 % condominial e comercial, 5% público, 10 % comércio de água e 10% outros usos.

Problemas de excesso de ferro na água, e mais recentemente, ferro-bactérias são conhecidos na Região Metropolitana da Cidade de São Paulo, chegando a atingir, em determinadas regiões, 7 a 10 % dos poços, porém recentemente também foram observados os primeiros casos de excesso de fluoreto nos poços que captam água do aquífero sedimentar e cristalino.

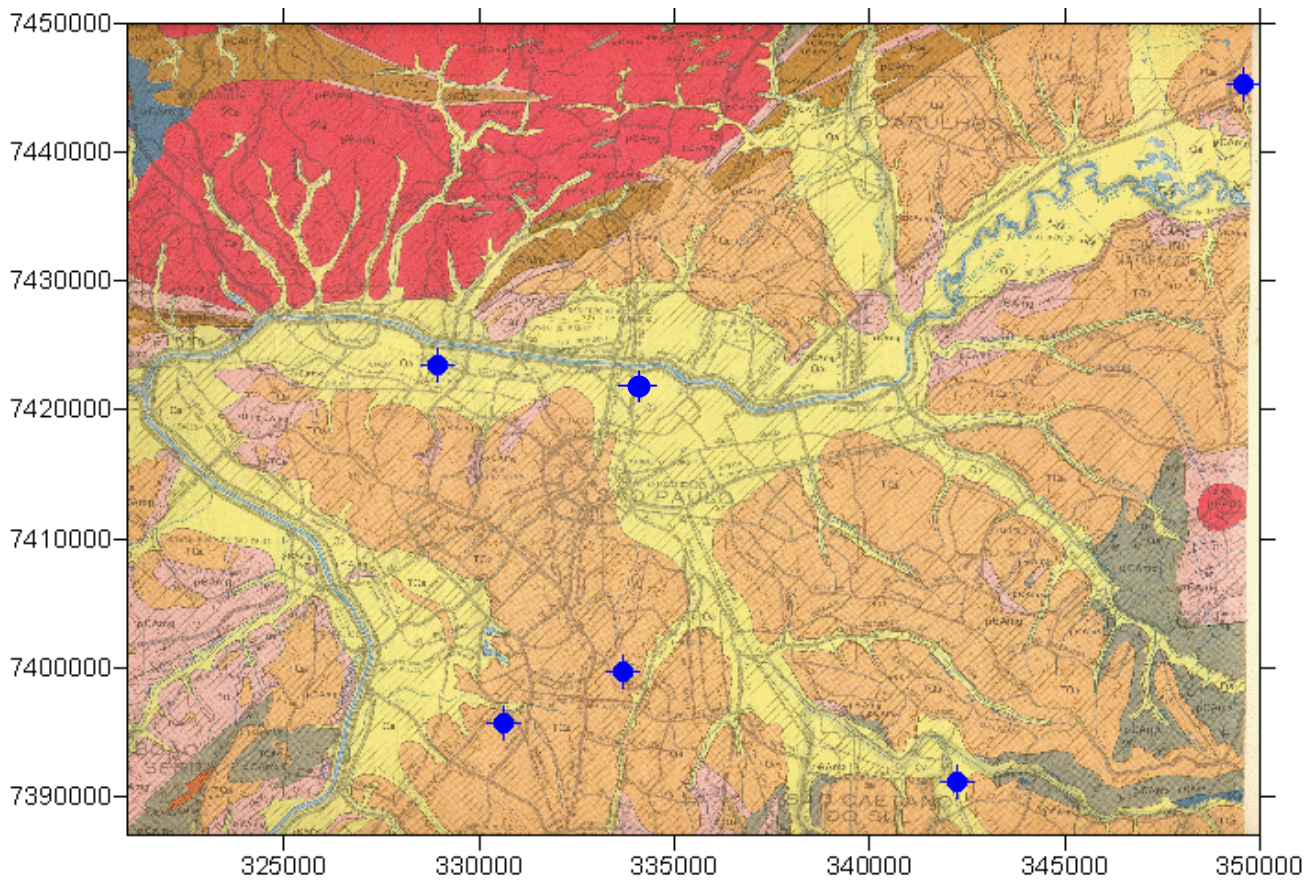
Na figura 1 estão locados 05 poços, que foram identificados com problemas de excesso de fluoreto na água, sendo que dois deles exploram o aquífero cristalino, um explora somente o aquífero sedimentar, e outros dois são considerados poços mistos, ou seja, exploram o aquífero sedimentar e cristalino.


A maior profundidade destes poços foi de 300 m (em cristalino) e a maior espessura do sedimento foi de 172 m. O valor médio de fluoreto foi de 2,37 mg/l, chegando a atingir 12 mg/l em um dos poços.

De acordo com o Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo 2001-2003 (CETESB-2004), 3% de todos os poços monitorados pela CETESB no Estado de São Paulo apresentam fluoreto acima dos limites de 1,5 mg/l, em desconformidade com a Portaria Federal 518 de 26 de Março de 2004, sendo que dentre estes poços, um se encontra no Município de São Paulo, na Escola Técnica Federal, com teor médio de 1,95 mg/l de fluoreto (sexto ponto locado na figura-2).

Como existem poucos poços documentados com o problema do flúor na RMSP, e o problema foi constatado nos dois aquíferos, não foi possível se criar uma correlação entre áreas ou ocorrências, porém sabe-se que em um dos poços o problema é conhecido a mais de dois anos, o que indica a persistência do problema e recomenda novos trabalhos de investigação.





LEGENDA	
Cenozóico	<p><b>Qa</b> Quaternário Aluviões fluviais: argila, areia e cascalho</p>
	<p><b>TQa</b> Terciário-Quaternário Argilas, areias e cascalhos da Formação São Paulo e da Formação Caçapava (Grupo Taubaté), inclui depósitos elúvio-colúviais correlatos</p>
Pré-Cambriano	<p><b>p€A<sub>gg</sub></b> Granitos e granodioritos normais ou em parte gnaissicos, equigranulares ou porfiríodes</p>
	<p><b>p€A<sub>mg</sub></b> Migmatitos e gnaisses graníticos, podem achar-se cizalhados até gnaisses miloníticos em zonas de movimentação tectônica intensificada</p>
	<p><b>p€A<sub>qu</sub></b> Quartzitos</p>
	<p><b>p€A<sub>fm</sub></b> Filitos e/ou metassiltitos, inclui também filonitos em zonas de movimentação tectônica intensificada</p>
	<p><b>p€A<sub>mc</sub></b> Metaconglomerados de baixo grau metamórfico</p>
	<p><b>p€A<sub>mx</sub></b> Micaxisto e/ou meta-arenito de médio grau metamórfico, inclui também xistos miloníticos em zonas de movimentação tectônica</p>
	<p><b>p€A<sub>am</sub></b> Anfibolitos, metabasitos (metadiabásio, metagabro)</p>
	<p> Poços</p>

**Figura 2** - Carta Geológica Região Metropolitana de São Paulo, 1980 – 1<sup>o</sup> edição, com a localização dos poços relatados.



## QUÍMICA DOS FLUORETOS

### Propriedades físicas e químicas

O flúor é um membro do grupo dos halogênios, porém com propriedades físicas e químicas que não estão de acordo com as propriedades típicas deste grupo. Seu ponto de fusão é de 218 °C, ferve a 187,9 °C e tem cor amarela. O calor de fusão é de 372 cal/mol e o calor de vaporização é de 1,51 Kcal/mol.

O átomo flúor forma ligações muito fortes com praticamente todos os elementos do sistema periódico, pois a energia F-F é bastante baixa.

Muito poucas espécies têm o poder oxidante do flúor elementar. Os potenciais de oxidação em solução aquosa:  $2F = F_2 + 2e^-$   $E^\circ = - 2,87$  ;  $2HF = F_2 + 2H + 2e^-$   $E^\circ = - 3,06$  não tem muita significação (ele não forma oxo-ácidos), assim a química do flúor em solução aquosa é relativamente simples (RIBEIRO, 1992) .

### Geoquímica dos fluoretos

O Fluoreto constitui aproximadamente 0,03% da crosta terrestre, e é encontrado principalmente na forma de fluoreto,  $CaF_2$ ; criolita  $Na_3AlF_6$  e flúor-apatita  $Ca_5F(PO_4)_3$ .

Têm-se informações qualitativas da presença e distribuição do fluoreto nas rochas e depósitos minerais, os quais não podem ser obtidos por análise química, mas por observações mineralógicas e petrográficas.

É fácil distinguir os minerais de flúor, dos outros, devido a baixa reatividade do íon fluoreto em comparação com cloro ou oxigênio.

O flúor é um típico elemento litófilo em condições terrestres. A maior parte do elemento é fixado nos constituintes das rochas silicáticas, como o complexo fluorapatita, que é o mais abundante mineral de flúor. Na sequência, com referência a fixação da maior parte do flúor, acontece em alguns complexos hidroxil-silicatos e hidroxil-alumino-silicatos, nos quais o íon hidroxila (OH), talvez apareça abundantemente substituído pelo fluoreto ( $F^-$ ), semelhante ao caso dos anfíbios e minerais da família da mica (biotita e muscovita). Em algumas rochas, especialmente aquelas em estágios tardios de evolução de magmatismo, os flúor-silicatos podem exceder a quantidade fixada na apatita. Comumente encontra-se fluoreto como constituinte das rochas magmáticas (RIBEIRO, 1992).

### Fluoreto em rochas magmáticas

O mais importante e comum mineral de flúor em rochas magmáticas é fluorapatita. Pode-se completar o conteúdo mínimo de fluoreto nas rochas magmáticas como sendo 8:29 por cento da.

quantia de  $P_2O_5$ , assumindo o fluoreto o conteúdo da apatita de 3,5 por cento. A média nas rochas ígneas e de 0,015 por cento de  $F^-$ , não incluindo o fluoreto de outros minerais, especialmente nos anfibólios e micas, que são oriundas de substâncias em estágio tardio de evolução magmática. Desta forma, quase um quinto do fluoreto de rochas magmáticas pode ser fixado na apatita, segundo RANKAMA (1963).

Em contraste a abundância do fluoreto nas apatitas de sedimentos fosfáticos, existem algumas evidências da deficiência do elemento em algumas análises de rochas magmáticas e minerais reunidos.

É evidente a ocorrência de mais fluoreto em alguns granitos e nefelina sienitos, e como hóspede em várias situações de fluoreto em minerais, em granito, e pegmatitos de nefelina sienito.

### **Fluoreto em regiões de metamorfismo**

Certos minerais são compostos essenciais das rochas de metamorfismo regional e tem como constituintes hidróxidos e provavelmente quantidades de fluoreto, por exemplo, muscovita, biotita e anfibólios. É mostrado que estes minerais podem ser facilmente produzidos sinteticamente na aplicação de grande pressão hidrostática, na presença de compostos de flúor, no caso dos anfibólios em presença de baixas temperaturas, segundo GOLDSCHMIDT (1958).

### **Fluoreto em processos de intemperismo e formação de solos**

É provável algum aparecimento de fluoreto ocupando o lugar de hidróxidos, nos minerais do grupo da mica ou aparecendo em silicatos nos anfibólios e minerais "humitec" (contendo água). Mas a fluorita é facilmente dissolvida pela água na superfície, segundo GOLDSCHMIDT (1958).

Minerais do grupo da apatita podem talvez permutar o fluoreto pelo hidróxido, mas o importante do processo é que, a medida que se dá o processo, o reverso pode acontecer, em grande quantidade, isto é, a comprovação da dissolução do fluoreto através da circulação de águas na superfície, que não são fluoretadas ou insignificamente com cimento fosfático GOLDSCHMIDT (1958).

Existem processos naturais com poder de libertação do fluoreto em cristais de apatita ou em geral, processos onde podem dissolver ou alterar a quantidade de fosfatos. Estes processos são produzidos muito lentamente, e como exemplo citamos as soluções aquosas de ácido carbônico, que produzem ataque agressivo à apatita.

É irregular a distribuição de fluoreto nos solos. Análises de fluoreto em solo natural variam entre grandes limites; as médias regionais são da ordem de poucas centenas de ppm de  $F^-$ , isto é, quase idênticas às encontradas nas rochas magmáticas (RIBEIRO, 1992).

## **Fluoreto na seqüência de sedimentação**

Nos resíduos sedimentares, a quantidade de fluoreto é certamente pequena, por causa da apatita e da fluorita, serem muito solúveis, segundo GOLDSCHMIDT (1958). Mas os fragmentos de apatita são freqüentemente encontrados como areia e arenito, indicando a apatita, especialmente a fluorapatita, entre os minerais resistentes. Sedimentos residuais certamente retêm uma pequena quantidade do elemento flúor nos borossilicatos.

Nos arenitos são encontrados clastos grosseiros de muscovita, especialmente em camadas selecionadas pelo fluxo da água. Estes clastos são em alguns casos, derivados do granito e pegmatito granítico. Derivados de silicatos magmáticos podem conter diversas percentagens de fluoretos, inclusive pelo extenso poder que o fluoreto tem de reaparecer nos hidróxidos através da troca iônica.

## **Fluoreto em argilas**

A existência de fluoreto em argilas pressupõe a presença nestas, de minerais acessórios ricos no elemento. Assim sendo, as apatitas, as micas e a fluorita, mesmo em proporções mínimas, podem supostamente estar presentes. Além destes minerais, cuja existência é variável segundo a litologia regional, certas argilas apresentam capacidade para acondicionar íons fluoreto em sua estrutura. O mecanismo da substituição aniônica explica a presença de íons fluoreto na formação de argilominerais.

## **Fluoreto na água**

O fluoreto está presente tanto na água superficial como na água subterrânea. A concentração de fluoreto em águas subterrâneas varia desde <1 até 25 mg/l, ou mais, dependendo de fatores geológicos, químicos e físicos da área onde esta água se localiza. Na água superficial, as concentrações são menores, variando entre 0,01 a 0,3 mg/l. Na água do mar a concentração média de fluoreto é 1,3 mg/l. (ALVES, 1986).

## **Origem do fluoreto na água subterrânea**

A principal fonte de fluoreto na água é proveniente da dissolução de fluorita e da apatita. Ainda pode ser encontrada pela dissolução de hornblenda e certas micas onde o F<sup>-</sup> substitui parte do grupo OH na estrutura mineral (RIBEIRO, 1992).

Contrário aos cloretos, os fluoretos são menos solúveis. A solubilidade da fluorita é 8,7 ppm na água pura a T = 25°C. O íon complexo de fluorsilicato (SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>) parece bem mais solúvel que a fluorita. A solubilidade da fluorita aumenta com a temperatura e é influenciada pelo pH das soluções (GONI *et al*, 1973).

Nas soluções com pH superior a 3,5 forma-se somente um pouco de HF. Um dos domínios favoráveis ao transporte do F<sup>-</sup> e aquele das águas de fumarolas em relação estreita com a atividade vulcânica (GONI *et al*, 1973).

De acordo com HEM (1970), concentrações mais elevadas que 1 ppm ocorrem nas águas sódicas e águas com fluoreto podem reagir com o cálcio nas rochas para forma (CaF<sup>2</sup>).

## **EFEITOS NA SAÚDE PÚBLICA RELACIONADOS COM OS FLUORETOS.**

A fluoretação da água iniciou-se em 1950 no Panamá, e em 1953 no Chile e Brasil. Os programas de fluoretação da água na América Latina surgiram porque os dados pareciam indicar que a incidência de caries nesta parte do Continente Americano era no mínimo tão alta quanto o índice existente nos Estados Unidos. No Brasil, a "experiência" da fluoretação teve início em 1953 na cidade de Baixo-Guandu (ES).

O efeito benéfico do fluoreto na redução de caries tem sido amplamente comprovado 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.

Os limites entre os efeitos benéficos e maléficos do flúor são bastante estreitos e assim a atual Portaria do Ministério da Saúde nº 518 de 26 de Março de 2004 determina que a água potável deve conter uma concentração máxima de 1,5 mg/L de fluoreto.

BATTALHA & PARLATORE (1977) apresentam teorias e conceitos sobre o controle e a qualidade da água. Abaixo segue uma descrição, segundo os autores, sobre a influência dos fluoretos na saúde pública.

O termo "Fluorose Dental", relação entre fluoretos e as manchas nos esmaltes dos dentes, foi dado por DEAN (1932) que criou as categorias de : Muito leve; Leve ; Moderada e Severa.

Este índice não era muito preciso, mas permitiu estudos sobre os níveis de fluoreto na água. Experiências efetuadas pelo Dr. Dean, em ratos e cachorros, produziram manchas no esmalte, mediante o emprego de uma dieta com um alto conteúdo de fluoretos. O resultado desta investigação permitiu identificar a água como causa da origem das manchas nos esmaltes dos dentes e que estas condições podiam ser produzidas em animais, mediante o uso de águas com teor elevado de fluoretos.

A mancha nos dentes ocorre quando o conteúdo de fluoreto, nas águas potáveis, ultrapassa a concentração de 1,5 mg/l de flúor. Quando esses valores excedem a 3,0 ou 6,0 mg/l, chega a ser notável as manchas nos dentes. Contudo, os efeitos tóxicos ocorrem somente em quantidades muito maiores, pois são necessários 203 mg de fluoreto de sódio como dose subletal e 4.000 mg como dose letal.

Outros efeitos encontrados da ingestão excessiva de flúor acima dos limites recomendados são:

- Alterações da estrutura óssea pela ingestão de água contendo de 8 a 20 mg/l de fluoreto, por um longo período de tempo;
- Inutilização por fluorose, quando 20 ou mais miligramas de fluoreto de todas as fontes são consumidos por dia, durante 20 ou mais anos;
- Morte quando de 2.250 a 4.500 mg de fluoreto são consumidos numa dose única.

O limite ótimo de fluoreto para uma dada comunidade depende das condições climáticas, devido à quantidade de água ingerida pelas crianças, a qual, por sua vez, está associada à temperatura do ar. Outro fator importante é o hábito alimentar, pois alguns alimentos contêm fluoreto em elevadas concentrações.

O fluoreto apresenta algumas outras características negativas, como por exemplo:

- Veneno cumulativo, onde somente 50 % do fluoreto ingerido por dia, pela população é excretada através dos rins, o restante se acumula nos ossos, na hipófise e outros tecidos. Se os rins apresentarem algum problema, o acúmulo do fluoreto pode aumentar, causando mais problemas;
- Substância química biologicamente ativa, mesmo em baixas concentrações, que tem o potencial de distubar o 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 para o corpo, causando diversos problemas, como a interferência do fluoreto com as enzimas, onde o magnésio é um importante co-fator e pode ajudar o aumento de alumínio nos tecidos;
- O fluoreto e o complexo do fluoreto de alumínio interagem com a G - proteína e assim tem o potencial de interferir com muitos hormônios e alguns sinais neuroquímicos (STRUNECKA e PATOCKA, 1999);

Três estudos realizados na China mostraram um abaixamento do Q.I. em crianças associadas com a exposição ao fluoreto (LI et al, 1994) indica que mesmo em níveis moderados de exposição ao fluoreto (e.g. 0,9 ppm na água) pode exacerbar os defeitos neurológicos da deficiência de iodo, que inclui diminuição do Q.I., e retardo mental;

Em alguns estudos, quando altas doses de fluoreto foram usadas em experiências no tratamento de pacientes com osteoporose num esforço para endurecer seus ossos e reduzir os índices de fraturas, realmente levou a um aumento do número de fraturas nos quadris (HEDLUND e GALLAGHER, 1989).

Dezoito estudos, examinaram a possível relação da fluoretação e um aumento das fraturas nos quadris entre os idosos. Dez destes estudos encontraram uma associação, e em oito não. Um estudo encontrou um aumento relacionado às doses nas fraturas dos quadris, quando a concentração do fluoreto subiu de 1 ppm para 8 ppm (LI et al, 2004). A fratura dos quadris é um seriíssimo problema para os idosos. Um total de um quarto destes que tem a fratura dos quadris morrem dentro de um ano da operação, enquanto 50% nunca recuperam uma existência independente. (todos os 18 estudos são referidos num grupo na respectiva secção).

Estudos feitos por MASTERS e COPLAN (1999) mostra uma associação entre o uso do ácido fluorossilícico (e seu sal de sódio) com a água fluoretada e um elevado aumento de chumbo no sangue das crianças.

O fluoreto de sódio é uma substancia extremamente tóxica - somente de 3 a 5 gramas, ou aproximadamente uma colher de chá, é suficiente para matar um ser humano. Tanto crianças (engolindo gels) quanto adultos (envolvidos acidentalmente por mal-funcionamento do equipamento de transporte do fluoreto e filtros nas máquinas de diálise) morreram pelo excesso de exposição.

## **PROCESSOS DE REMOÇÃO**

### **Redução de fluoretos diretamente no aquífero por desincrustação química nos poços com aplicação de agente a base de ortofosfatos.**

Os resultados obtidos em processos de desincrustação química onde o fluoreto não era o problema a ser resolvido, porém foi medido, mostraram uma importante redução deste íon, que variou de 20 a 53 %, e devido a estas reduções estão em curso novos trabalhos em poços, agora localizados na Região Metropolitana da São Paulo e com excesso de fluoretos, para verificação de resultados possíveis de serem obtidos nestas novas condições.

Nestes poços apresentados foi aplicada a metodologia de desincrustação química por da aplicação de agente desincrustante a base de ortofosfatos de características ácidas, combinado com bactericida de ação catalítica, que é utilizada para remoção de metais como o ferro e manganês. Esta tecnologia tem ação comprovada dentro da Formação Geológica, e tem demonstrado também eficiência na remoção de outros metais como o cobre, cromo e alumínio, além da redução de nitratos.

A base deste processo, sobre a qualidade da água extraída dos poços, é explicado 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 de íons metálicos ou não existentes na água do aquífero, no local e área de influência destes poços.

Acredita-se que, a presença excessiva de metais dissolvidos em poços tem sua origem na incrustação causada por uma parte dos metais presentes na própria água, que fica depositada, incrustada ou atraída estaticamente pela formação geológica, ao longo da utilização do poço. Com a remoção eficiente das incrustações, no poço e em seus arredores, ocorre uma inversão do ciclo, o que permite uma nova deposição de compostos metálicos ou não nos poros da formação geológica e, desta forma, a água extraída pelo poço passa a apresentar teores menores de metais e outros íons se comparada com uma água subterrânea que é coletada fora do raio de influência do poço onde ocorreu o procedimento de desincrustação (MARTINS NETTO & DINIZ, 2002).

**Tabela 1** - Resultados de poços desincrustados, no Estado de São Paulo, com agentes à base de ortofosfatos de características ácidas, para solução de outros problemas e que demonstraram redução de fluoretos.

Municípios de SP	Aquíf.	Prof (m)	Fluoreto (mg/l)		Cromo (mg/l)		Nitrato (mg/l)		Ferro (mg/l)	
			pré	pós	pré	pós	pré	pós	pré	pós
São J.2 Pontes – P2	Sedim.	120	0,20	0,10	0,105	0,046				
São J.2 Pontes – P5	Sedim.	130	0,15	0,10	0,079	0,050				
Ribeirão Preto	Sedim.	200	0,26	0,16			6,90	1,90		
Sto André - P1	Cristal.	132	0,63	0,32					4,40	0,30
Sto André - P2	Cristal.	204	0,60	0,30					2,20	0,20
Sto André - P3	Cristal.	149	0,57	0,30					1,70	0,28
Capivari	Sedim.	270	0,18	0,08					0,13	0,07
Rancharia	Sedim.	100	1,0	0,8			13,2	11,7		
Rancharia	Sedim.	100	1,0	0,8			13,0	10,9		

### Remoção de fluoretos por adsorção combinada

Como citado anteriormente um grande número de usuários de águas subterrâneas na RMSP, é indiscutivelmente condominial e comercial, e não está tecnicamente preparado para operação de sistema complexos de remoção de fluoretos. Outro fator importante é custo de implantação dos sistemas e seu custo operacional, pois processos industriais de alta eficiência como osmose reversa, filtração em resinas, etc., na maioria dos casos, não se aplica a pequenos usuários.



Para elaboração deste trabalho e avaliação de resultados, foi estudada a operação de um “projeto piloto” para remoção de fluoreto que combina agentes oxidantes, filtração, cargas específicas de zeólitos para remoção de flúor com material adsorvente, em um sistema único.

Este sistema foi inicialmente criado e testado em laboratório, e após ajustes de processo foi implantado o “projeto piloto” em escala real, sendo aplicado em um poço com vazão de 6,0 m<sup>3</sup>/h e com teor de fluoretos de 2,87 mg/l na RMSP.

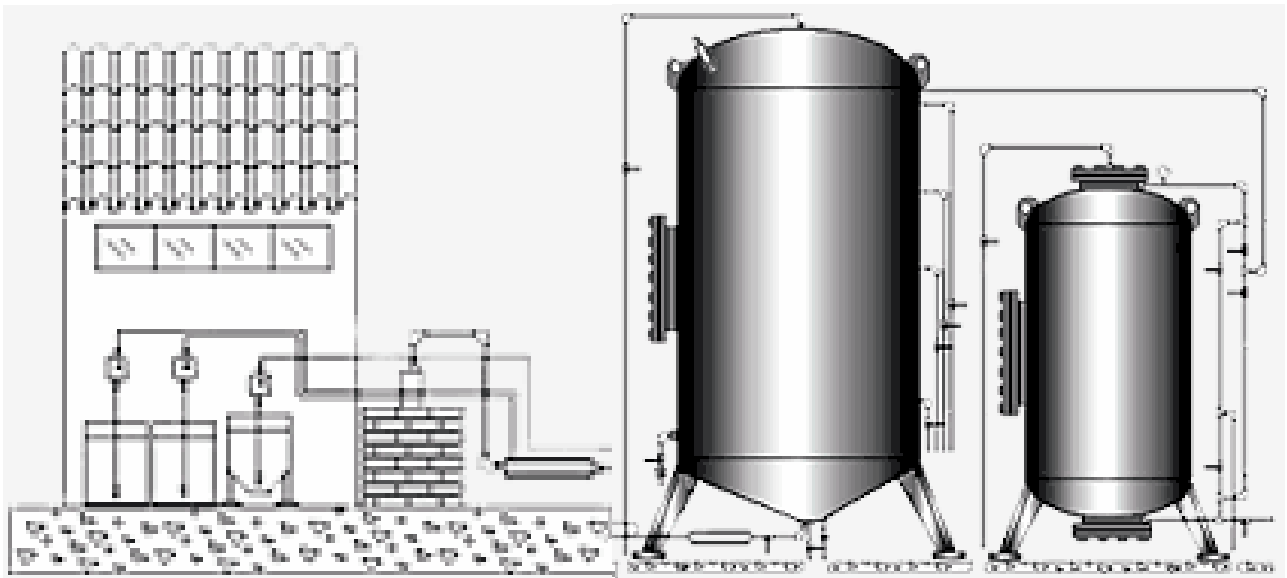
Apesar da aparente complexidade, o sistema se mostrou interessante por ter um funcionamento bastante simples e possível de ser operado por um funcionário do próprio usuário. A importância da simplicidade e baixo custo se dá ao fato que processos caros e complexos levam muitas vezes o usuário a não resolver o problema e utilizar a água fora dos padrões de potabilidade.

Outro fator importante que nos levou a avaliar este sistema em especial, foi a baixa geração de resíduos, e baixo consumo em água de retrolavagens, uma vez que o sistema mostrou uma alta capacidade de retenção do fluoretos, com uma filtração de até 1.253 m<sup>3</sup> sem necessidade de regeneração.

O sistema foi dimensionado para a vazão do poço de 6,0 m<sup>3</sup>/h e mostrou uma capacidade inicial de remoção de fluoretos de 90,59 %, passando de 2,87 mg/l para 0,27 mg/l. Após um tratamento de 900 m<sup>3</sup> de água o sistema ainda mostrava capacidade de remoção de 65,15% e encontrou seu ponto de saturação aos 1.253 m<sup>3</sup> tratados, onde os teores de fluoreto já se encontravam próximos de 1,5 mg/l, e assim o sistema foi regenerado.

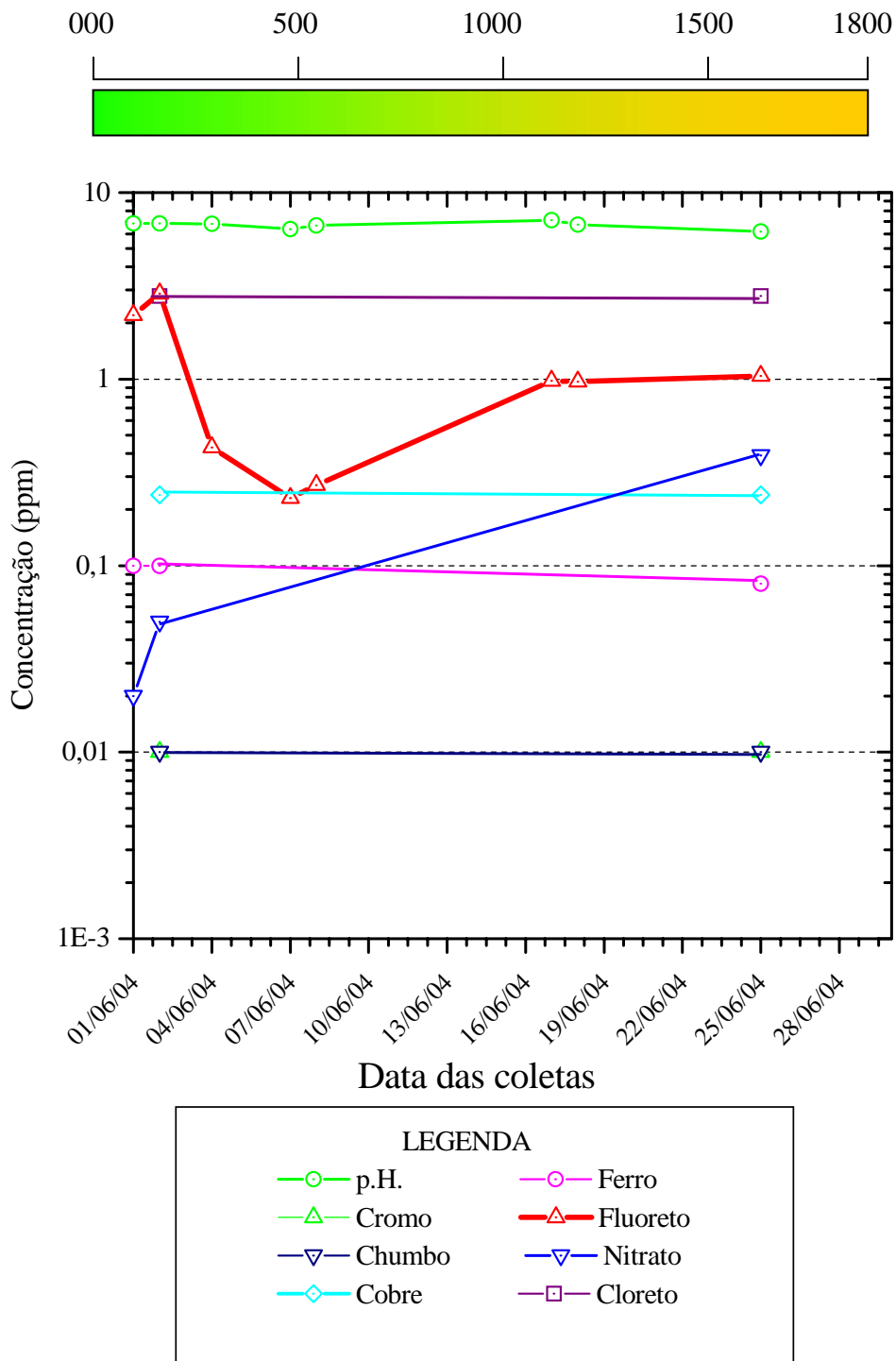
Diversas combinações de agentes oxidantes, pH, tempo de retenção e regime de trabalho foram testadas, e os resultados obtidos servirão de base para implantação de futuros sistemas.

Foram tomados todos os cuidados de avaliação do sistema, não só quanto ao fluoreto mas também quanto a eventuais alterações na qualidade final da água, e assim nas análises de água foram realizadas considerando os seguintes parâmetros: pH, cor, turbidez, sólidos totais dissolvidos, alcalinidade de hidróxido, alcalinidade de carbonatos, alcalinidade de bicarbonatos, dureza de não carbonatos, dureza de carbonatos, dureza total, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, sulfato, cianeto, cloreto, alumínio, cádmio, chumbo, mercúrio, zinco, cobre, cromo, ferro, manganês, fluoretos coliformes totais, coliformes fecais e contagem padrão de bactérias.



**Figura 3** - Montagem básica do projeto piloto em operação – SEM ESCALA

### Metros cúbicos de água tratada pelo sistema sem regeneração



**Figura 4** - Gráficos de resultados dos principais elementos das análises de água e de volume de água tratada pelo sistema

### CONCLUSÕES

Os problemas de excesso de fluoreto em água das perfurações tubulares profundas que exploram os diversos aquíferos da Bacia Sedimentar do Paraná, no Estado de São Paulo,

mostraram suas primeiras ocorrências na Região Metropolitana de São Paulo, no aquífero sedimentar e cristalino.

Os limites estreitos entre os benefícios e malefícios do fluoreto sobre a saúde do ser humano, requerem maiores estudos sobre novas ocorrências nos poços da RMSP, e indicam um cuidadoso acompanhamento dos novos casos.

O grande número de poços em operação na RMSP, ao redor de 10.000, aumenta a preocupação em relação ao fluoreto, pois uma extrapolação da média geral do Estado, que é de 3% de ocorrências de fluoreto acima de 1,5 mg/l, indica uma possibilidade de se encontrar hoje 300 ou mais poços com o problema na Região Metropolitana. Considerando uma vazão média de 5,0 m<sup>3</sup>/h para estes poços, em um regime de 20 horas por dia, com uma média de consumo diária de 200 litros de água por habitante, neste momento é possível que 150.000 pessoas possam estar consumindo água com excesso de fluoreto na RMSP.

A metodologia de remoção de fluoretos diretamente no aquífero, por desincrustação química com a utilização de agentes a base de ortofosfatos nos poços, se mostrou eficiente em poços na Bacia do Paraná, devendo agora ser aplicada e testada em poços na RMSP.

O projeto piloto de remoção de fluoreto mostrou alta eficiência, com capacidade de tratamento de até 1.253 m<sup>3</sup> de água com 2,87 mg/l de fluoreto, sem regeneração. Por sua alta capacidade de retenção, o sistema tem baixa geração de soluções de descarte e baixo consumo de água de regeneração. Os resultados das análises de água mostraram a eficiente remoção dos fluoretos, sem alteração nos demais parâmetros e metais analisados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABGE - Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. 1980. Aspectos Geológicos e Geotécnicos da Bacia Sedimentar de SP. Sociedade Brasileira de Geologia, São Paulo, 190 p.
- [2] ALVES, J.C. 1986. Determinação de íons fluoreto em águas, por titulação condutimétrica com nitrato de Lantânio. Instituto de Química, Depto. de Química Fundamental, Dissertação de mestrado, USP, São Paulo.
- [3] BATTALHA, B.L.; PARLATORE, A.C. 1977. Controle da qualidade da água para consumo humano : bases conceituais e operacionais - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB, São Paulo, 198p.
- [4] CAMPOS, H.C.N.S. 1994. Situação dos recursos hídricos subterrâneos e superficiais no litoral norte, bacia do Paraíba e Mantiqueira Paulista (SP). 8o Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, ABAS/DNPM/CPRM. *Anais...* Recife, dez. 1994, v.1, p.60-69.

- [5] CETESB- Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2001 - 2003. Série Relatórios. CETESB.211 p.:il São Paulo.2004
- [6] COZZOLINO, V. M. N. 1972. Tipos de sedimentos que constituem a Bacia de São Paulo. Tese de doutoramento, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 116p.
- [7] DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. 1975a. Estudo de águas subterrâneas - Região Administrativa 1 - Grande São Paulo. Encibra S.A. Est. e Proj. de Engenharia/Tahal Consulting engineers Ltd, DAEE, São Paulo, outubro/1975, v.1, texto, 220p.
- [8] DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. 1975b. Estudo de águas subterrâneas - Região Administrativa 1 - Grande São Paulo. Encibra S.A. Est. e Proj. de Eng./Tahal Consulting Engineers Ltd, DAEE, São Paulo, outubro/1975, v.2, anexos, 179p.
- [9] DEAN, H.T. 1932, Endemic fluorosis and its relation to dental caries. Public Health Rep 1938;53:1443–52.
- [10] EMPLASA - Carta Geológica Região Metropolitana de São Paulo, 1980 – 1º edição
- [11] GOLDSCHMIDT, V.M., 1958. Geochemistry. Oxford, at the Clarendon Press.
- [12] GONI, J.; GREFFARD, J.; LELEU, M. et MONITION, L., 1973. Le flúor dans les eaux de boisson, BRGM-73, SNG 429 AME.
- [13] HEDLUND L.R, GALLAGHER J.C., 1989 The effect of age and menopause on bone mineral density of the proximal femur, Creighton University Medical School, Omaha, NE 1989.
- [14] HEM, J.D.,1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, Geological survey water supply paper, Secind edition, U.S., Government Priting Office, Washington, D.C.
- [15] IPT - Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:500.000. Volume 1. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. São Paulo. 1981. 126p.
- [16] LEINZ, V.; CARVALHO, A.M.V., 1957. Contribuição à geologia da Bacia Sedimentar de São Paulo: São Paulo. *Boletim da Fac. Fil. Ci. Le. USP*, São Paulo, (205): 1-61 (Geologia, 15).
- [17] LI Y, et al. 1994. Effect of excessive fluoride intake on mental work capacity of children and a preliminary study of its mechanism- *Hua Hsi I Ko Ta Hsueh Hsueh Pao*. 25(2):188-91.LI Y, et al. 2001. Effect of long-term exposure to fluoride in drinking water on risks of bone fractures. *Journal of Bone and Mineral Research* 16(5):932-9.
- [18] MARTINS NETTO, J.P.; DINIZ, H.N., 2002. Perspectivas de redução de íons metálicos nas águas subterrâneas a partir de processos de desincrustação química em poços tubulares profundos – estudo de um caso em Ribeirão Preto, SP. *Livro de Resumos... 12º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, ABAS/DNPM/UFSC-PPGEA, set./2002, Florianópolis, p.190.

- [19] MASTERS, R.D. and COPLAN, M. J. 1999a. Water Treatment with Silicofluorides and Lead Toxicity, *International Journal of Environmental Studies*, 56: 435-449.
- [20] RANKAMA, K.; SAHAMA, T.H.G., 1963. *Geochemistry*, The University of Chicago Press.
- [21] REBOUÇAS, A.C. 1992. Condições de uso e proteção das águas subterrâneas. **In:** Problemas Geológicos e Geotécnicos na RMSP, Seminário, ABAS/ABGE/SBG-SP, São Paulo, abril de 1992, p.77-87.
- [22] RIBEIRO, R.A. 1992. Contribuição ao estudo do fluoreto nas águas subterrâneas da Bacia do Médio Tietê – Caracterização e metodologias propostas para sua extração. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências da USP, São Paulo, 151 p.
- [23] RICCOMINI, C. 1989. O Rift Continental do Sudeste do Brasil. Tese de doutoramento, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 256p. (inédita).
- [24] RICCOMINI, C.; COIMBRA, A.M. 1992. Geologia da Bacia Sedimentar. **In:** Mesa Redonda - Solos da cidade de São Paulo. Associação Brasileira de Mecânica dos Solos - Núcleo Regional de São Paulo, Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. IPT, São Paulo, p. 37-94.
- [25] SABESP - COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. 1986. Estudo do potencial de água subterrânea na região metropolitana de São Paulo. Avaliação preliminar. Antonio A. Noronha - Serviços de Engenharia, Relatório, 95p., anexos e mapas.
- [26] STRUNECKA A. e PATOCKA J., 1999 -Reassessment of the role of aluminum in the development of Alzheimer's disease- *Cesk Fysiol.* 1999 Feb;48(1):9-15. Review. Czech.
- [27] SUGUIO, K; COIMBRA, A. M.; CATTO, A. J. 1972. Estudo comparativo dos sedimentos e rochas cristalinas circundantes da Bacia de São Paulo. 26º Congresso Brasileiro de Geologia, Belém. *Anais...* Belém, SBG, 1972, v.1, p. 141-152.
- [28] TAKIYA, H. 1991. Aplicação de métodos quantitativos espaciais a dados geológicos da Bacia de São Paulo. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 109p. (inédita).
- [29] TAKIYA, H.; PELOGGIA, A.V.G.; TOKUTAKE, L.R.; CAMPOS, J.E.; OGAWA, A.T.; KOGA, H.; MISAWA, W.J.; RICCOMINI, C. 1989. Arcabouço estrutural da Bacia de São Paulo. **In:** Workshop - Geologia da Bacia de São Paulo. São Paulo, Coletânea de Comunicações, IG-USP/SBG-SP, p.16-27.
- [30] WERNICK, E. 1966. Análise granulométrica dos sedimentos da Bacia de São Paulo. *Revista Engenharia Mineração e Metalurgia*, Rio de Janeiro, fev. 1966, 43(254): 63-68.