

GÊNESE, OCORRÊNCIA E TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO PARA O EXCESSO DE FLÚOR NA ÁGUA SUBTERRÂNEA, COM ÊNFASE A REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

José Paulo Godoi Martins Netto¹; César Bianchi Neto²; Fernando Wili Bastos Franco Filho²; Cristiane Siqueira Braga Ramos¹; Nicholas Panteliou Lima¹; Bruno Fernandes Brunelli¹.

RESUMO

Ao longo dos últimos anos temos observado um aumento na concentração do Íon fluoreto, na água de um grande número de poços, sendo que em muitos deles o valor tem ultrapassado 1,5 mg/l, que é o limite máximo permitido para água potável no Brasil. Acreditamos que a periodicidade de seis meses para análise dos anexos I, VII e X da MS 2.914, exigida em São Paulo, tem contribuído para expor o problema, e há uma necessidade eminente de se tratar esta água para adequação aos limites desejados.

Neste trabalho tratamos da Gênese, Ocorrência e Tecnologias Atuais de Tratamento para o excesso de flúor, com ênfase nos poços da Região Metropolitana de São Paulo - RMSP, que tem demonstrado maior número de casos com flúor na água, e elevação dos teores encontrados.

Acompanhamos casos desde 2003, onde a maioria relatada de poços com excesso de fluoreto no Estado de SP se encontravam dentro da Bacia do Paraná, com uma concentração na porção Norte e Noroeste do Estado, e também ocorrências na borda da Bacia do Paraná e Bacia do Médio Tietê. O notado aumento dos casos na RMSP nos motivou a aprofundar os estudos e elaborar o presente trabalho.

ABSTRACT

Over the past few years we have observed an increase in the Fluoride Ion concentration in the water of various wells, where in many of them the value has exceeded 1.5mg/l, which is the maximum limit allowed for drinking water in Brasil. We believe that every six months to review the attachments I, VII e X of MS 2.914, required in São Paulo, has contributed to expose the problem, and there is a severe need to treat this water to reach the desired limits.

PALAVRAS-CHAVE: Fluoretos, Flúor, Tratamento para Fluoretos.

¹ **MAXIAGUA** Soluções em Água Ltda. – R. Felix de Sousa, 343, São Paulo, SP – Fone: (11) 5096-5888 – email: jp@maxiagua.com; maxiagua@maxiagua.com

² **SABESP** - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo- Superintendência de Gestão e Desenvolvimento Operacional de Sistemas Regionais – Av. do Estado 561, São Paulo - SP – Fone (11) 3388 7366 – ffranco@sabesp.com.br; cbianchi@sabesp.com.br.

In this article we treat Genesis, Occurrence and Treatment of Current Technologies for excess of fluoride, emphasizing the water wells in the metropolitan region of São Paulo (RMSP), which have shown a greater number of cases of fluoride in the water, and an increase in the levels found.

We follow cases since 2003, where most wells reported with excess of fluoride in the State of São Paulo were found inside the Paraná Basin, with a concentration in the North and Northwest of the State, and also occurrences in the border of the Paraná Basin and Middle Tiete Basin. The noted increase of cases in the RMSP motivated us to develop further studies and elaborate this work.

1. 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 - RMSP não havia sido documentada e estudada até o ano de 2004, onde foram encontrados valores próximos de 2,37 mg/l, chegando a atingir 12 mg/l em ponto isolado (Martins Netto *et al*, 2004). Ao longo destes últimos 12 anos tem observado um aumento no número de casos de existência de fluoreto na água subterrânea, sendo muitos em valores próximos de 1,0 mg/l, e também um aumento nos casos de valores superiores ao máximo permitido para água potável, de 1,5 mg/l de fluoreto, chegando ao redor de 3,0 mg/l.

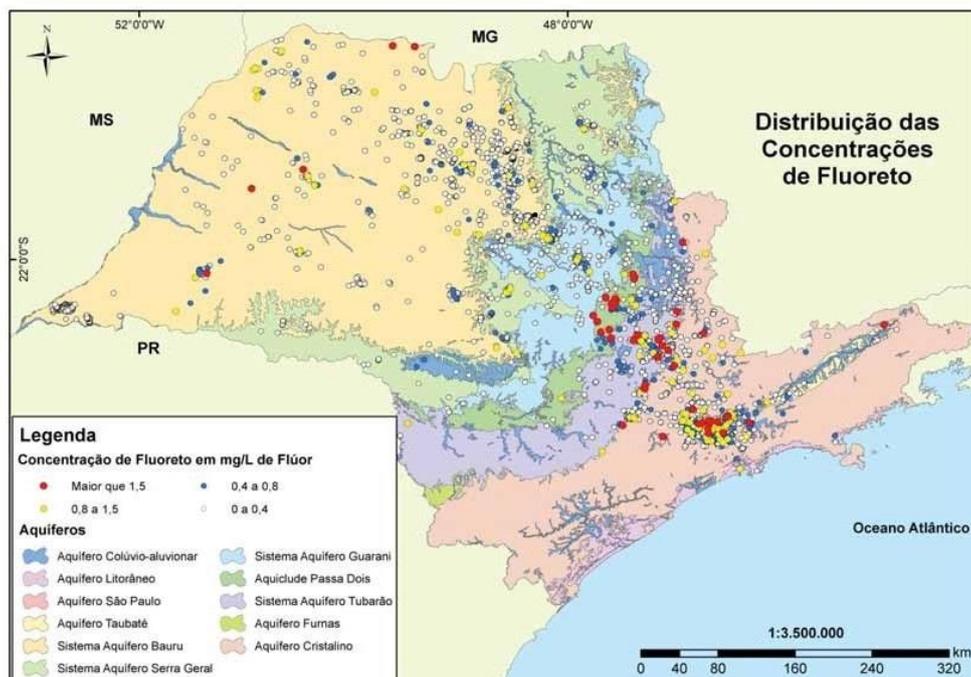


Figura 1. Distribuição das Concentrações de Fluoreto do Estado de São Paulo – Silva, M.C.B – 2011, com os principais aquíferos.

Sem uma análise comparativa de aquíferos ou condições Geológicas, encontramos regiões nos Estados Unidos com valores médios da ordem de 4,0 mg/l, demonstrando uma distribuição mundial do problema.

Devemos 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 e correção do problema.

As metodologias para redução do flúor na água de poços que temos empregado têm evoluído, com resinas mais eficientes e processos automáticos com custos mais acessíveis, o que facilitou as operações e viabilizou a correção de um grande número de problemas. Em casos mais complexos a osmose reversa pode ser utilizada, mas seu custo ainda se encontra na faixa de USD 6.000 a USD 8.000 por m³ de água a ser tratada, e devemos considerar ainda que existem perdas neste sistema, e assim não se pode considerar 100 % da vazão total do poço como sua produção.

Neste trabalho são discutidos alguns casos em fase de tratamento, e as metodologias aplicadas, englobando as resinas, campanhas, e processos de regeneração, que foram ajustados ao longo dos anos, e assim permitiram grande eficiência nos tratamentos, com custos menores de implantação e operação. O aprendizado ao longo do tempo foi determinante para um correto dimensionamento das resinas e melhoria nos processos de controle de interferentes e na regeneração, utilizando como base não somente as recomendações de cada fabricante das resinas, mas também um extenso banco de dados de resultados de anos de operação, que proporcionou excelentes resultados como custos menores.

2. GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

2.1. 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 sequência 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 (IBGE 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.

2.1.1. 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 Mooca, Tatuapé e Vila Formosa), sendo que nas Proximidades da Av. Paulista, a espessura pode ultrapassar 220 m.

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.

2.2. O Embasamento Cristalino – Complexo Embu

A Bacia sedimentar está posicionada sobre o Embasamento Cristalino em Rochas do denominado Complexo Embu (Figura 2).

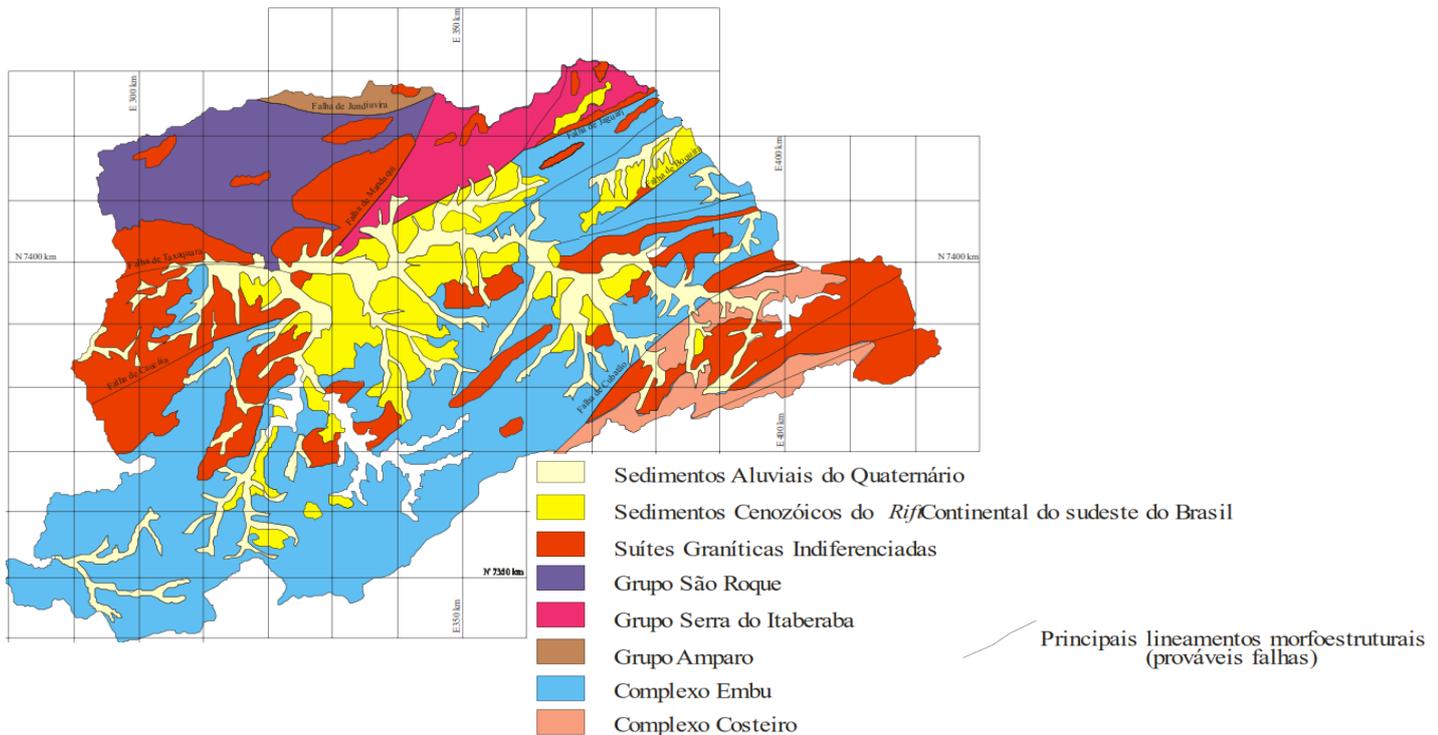


Figura 2. Unidade Litoestratigráficas da RMSP - DNPM/CPRM - 1991.

Nesta sequência metassedimentar, de orientação geral NE- SW pode-se distinguir dois conjuntos diferenciados pelo grau metamórfico e pelo tipo de intercalações que apresentam. Definem-se assim duas unidades litoestratigráficas (Vieira, 1989): A Unidade dos xistos rítmicos e dos sericita- xistos e filitos.

A primeira, unidade dos xistos rítmicos, é a unidade mais comumente encontrada na RMSP, constituída por micaxistos e quartzo xistos, alternados em estratos de aproximadamente 30 cm. Esses dois tipos de rochas possuem estruturas e texturas semelhantes, sendo diferenciáveis apenas mineralogicamente. A este conjunto, intercalam-se corpos pegmatíticos, nas proximidades de intrusões graníticas, de modo ora discordante, ora concordante com a foliação principal das rochas, dando um aspecto de migmatito a essas rochas.

Além dos pegmatitos são encontradas também intercalações de rochas calciossilicáticas, meta ultramáficas e anfibolitos. A unidade dos sericita-xistos e filitos corta a área numa faixa de direção NE-SW. Possuem granulação muito fina, com porfiroblastos, quase não possuem intercalações sendo um pacote bastante homogêneo. De cor arroxeadas a rosadas, com brilho sedoso característico e estruturados em lâminas estreitas, às vezes apresentam um bandamento milimétrico

a centimétrico, evidenciado pela diferença de cores entre os estratos, e com frequência, possuem manchas escuras formadas pela alteração dos porfiroblastos.

Pode-se observar na RMSP também a ocorrência de gnaisses graníticos e migmatitos, associados às rochas do Complexo Embu, em contato muitas vezes concordantes.

3. 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).

3.1. Aquífero sedimentar

O aquífero sedimentar corresponde aos depósitos de idade Terciária e Quaternária da Bacia Sedimentar de SP. 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 km² (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, 1992). A espessura do pacote sedimentar é muito variável, com os valores mais frequentes situados entre 100 e 200m (DAEE, 1975a, 1975b).

3.2. Aquífero cristalino



Figura 3. Distribuição do Aquífero Cristalino no Estado de SP– Iritani, M.A e Ezaki, S. – 2009.

O Cristalino é um aquífero fraturado e de extensão regional (Figura 3). Formado há mais de 550 milhões de anos, é composto pelas rochas mais antigas do Estado de São Paulo. Aflora na porção leste do território paulista, em área de 53.400 km², abrangendo cidades como Campos de Jordão, Águas de Lindóia, Jundiaí, Tapiraí, Iporanga, dentre outras, a Região Metropolitana de São Paulo, chegando até o litoral (IRITANI, M.A e EZAKI, S, 2009).

Na RMSP 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 m³/h, média de 7 m³/h e a vazão específica média de 0,3 m³/h/m, oscilando entre 0,06 e 0,7 m³/h/m. Considerando-se o aquífero de forma global, verificaram-se valores de transmissividade que variam entre 0,4 e 14 m²/dia.

A recarga natural, em decorrência das chuvas, escoava 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.

3.2.1 Comportamento Estrutural no Aquífero Cristalino

A produção de água nos poços que exploram o aquífero cristalino tem relação direta com o comportamento estrutural e a ocorrência de falhas e fraturas que permitem uma porosidade secundária.

As fendas mais favoráveis ao armazenamento e ao fluxo da água subterrânea são as fraturas geradas posteriormente à formação das rochas, resultado dos esforços tectônicos que atuaram na crosta terrestre, como, por exemplo, a separação dos continentes e a formação da Serra do Mar (IRITANI, M.A e EZAKI, S, 2009).

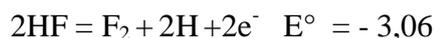
4. QUÍMICA E GEOQUÍMICA DOS FLUORETOS

4.1. 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:



não tem muita significação (ele não forma oxo-ácidos), assim a química do flúor em solução aquosa é relativamente simples (RIBEIRO, 1992).

4.2. Geoquímica dos fluoretos

O Fluoreto constitui aproximadamente 0,03% da crosta terrestre, e é encontrado principalmente na forma de fluoreto, CaF₂; criolita Na₃AlF₆ e flúor-apatita Ca₅F(PO₄)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 anfibólios 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).

4.2.1. 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).

4.2.2. 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 (Martins Netto, *et al*, 2004).

4.2.3. Fluoreto na sequência 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 frequentemente encontrados como areia e arenito, indicando a apatita, especialmente a fluorapatita, entre os minerais resistentes. Sedimentos residuais certamente retém 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.

4.2.4. 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.

4.2.5. 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).

4.2.6. 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⁻ 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 (SiF₆²⁻) 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⁻ é 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 formar (CaF₂).

Concentrações elevadas de fluoreto, de até 15,0 mg/l foram encontradas em poços em áreas decretadas como contaminadas, e assim sua origem antrópica foi confirmada nestes casos.

5. EFEITOS NA SAÚDE PÚBLICA RELACIONADOS COM OS FLUORETOS.

A fluoretação da água iniciou-se em 1945 nos EUA, 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 cáries 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 cáries 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 2.914 de 2011 determina que a água potável deve conter

uma concentração máxima de 1,5 mg/L de fluoreto, e nos casos de fluoretação de água recomenda valores segundo a Portaria nº 635/GM/MS, de 30 de 1976.

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:

Tabela 1 – Efeito da ingestão do Flúor

Teores	Causas
8 a 20 mg/l	Alterações da estrutura óssea pela ingestão de água por um longo período de tempo.
20 mg ou mais	Inutilização por fluorose, consumidos por dia, durante 20 ou mais anos.
2.250 a 4.500 mg	Morte, quando ingeridos em uma 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:

Tabela 2 – Característica negativa da ingestão do Flúor

Características Negativas
Veneno cumulativo, onde somente 50 % do fluoreto ingerido por dia, são excretadas através dos rins, o restante se acumula nos ossos, na hipófise e outros tecidos.
Substância química biologicamente ativa, mesmo em baixas concentrações, que tem o potencial de perturbar 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.

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.

Em alguns estudos, quando altas doses de fluoreto foram usadas 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.

Estudos feitos por MASTERS e COPLAN (1999) mostram 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.

6. OCORRÊNCIA DE FLUORETOS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO - RMSP

Acredita-se que hoje possam existir mais de 30.000 poços perfurados na RMSP, entre regulares e irregulares, com um número de poços abandonados que pode representar 10 a 15% deste total, o que significa um número próximo de 25.000 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.

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 2.914 do Ministério da Saúde, sendo que dentre estes poços, um se encontrava no Município de São Paulo, na Escola Técnica Federal, com teor médio de 1,95 mg/l de fluoreto.

Na figura 5 estão locados 08 poços, que foram identificados com problemas de excesso de fluoreto na água, sendo que seis deles exploram o aquífero cristalino, um explora somente o aquífero sedimentar (Martins Netto *et al*, 2004), e outros dois são considerados poços mistos, ou seja, exploram o aquífero sedimentar e cristalino. A maior profundidade destes poços foi de 350 m (em cristalino) e a maior espessura do sedimento foi de 174 m. O valor médio de fluoreto foi de 2,73 mg/l, chegando a atingir 12 mg/l em um dos poços.

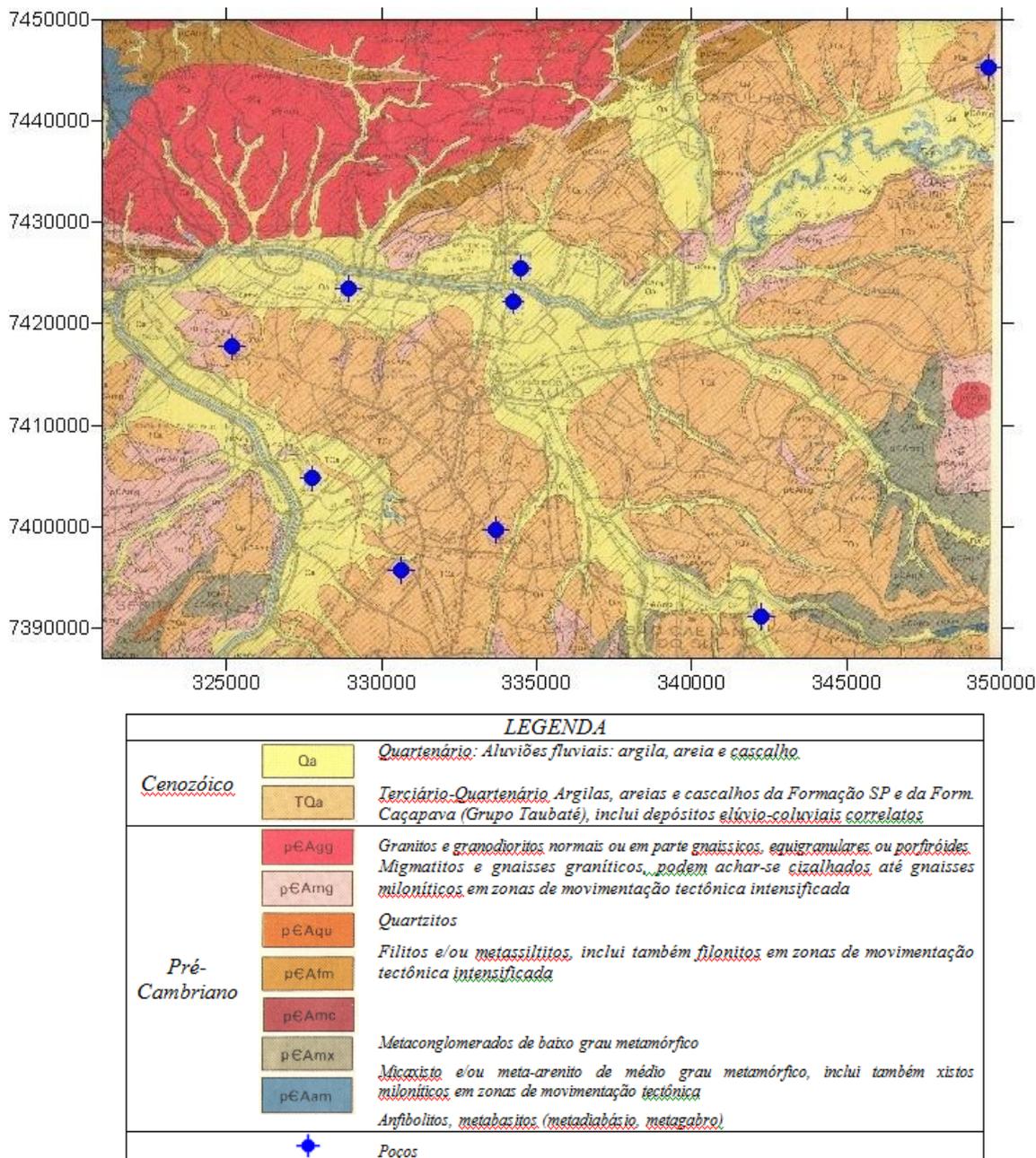


Figura 5. Carta Geológica Região Metropolitana de São Paulo, 1980 – 1ª edição, com a localização dos poços relacionados.

Constatou-se que a maioria dos casos está relacionada com o aquífero cristalino, sendo que existem casos no aquífero sedimentar, onde um caso o teor de fluoreto se encontra na faixa de 5,0 mg/l. Foram também avaliadas questões da origem antrópica para estes valores anômalos, e nos casos estudados não foi estabelecida qualquer relação entre estas anomalias e contaminações.

O primeiro caso estudado data de 2003, persistindo a contaminação e se mantendo os valores médios até o presente ano de 2016, assim como foi observada a persistência e manutenção de valores em todos os outros casos de estudo, podendo-se assim afirmar que o problema não desaparece naturalmente em alguns anos, e os valores tendem a se manter estáveis ao longo do tempo, diferente de problemas com o ferro, por exemplo, que pode mostrar elevação ao longo do tempo, e ser até resolvido com operações nos poços como o uso do agente NO RUST.

6.1 - Formas de Diagnóstico da Origem

No intuito de se tentar identificar a origem das anomalias relacionadas com o Fluoreto foram realizados diversos estudos em poços na RMSP, para identificar ou não, uma relação com a origem antrópica do problema, e estes trabalhos mostraram não haver esta relação nos casos estudados.

Como roteiro básico para avaliação das possíveis origens do fluoreto em poços com anomalias, foi seguido o seguinte roteiro:

- Levantamento todas as "Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo", segundo a CETESB - SP, relacionado a este íon, e nas proximidades do poço estudado;
- Levantamento de todos os poços Outorgados junto ao DAEE-SP nas proximidades;
- Análise do perfil Construtivo e Geológico do poço em estudo;
- Realizadas uma série de 30 análises de água nos poços, em iguais e diferentes regimes de bombeamento, alterando-se também os tempos de operação, buscando identificar qualquer variação;
- Levantamento *in loco* de possíveis fontes de contaminação;
- Cruzamento de dados das áreas CETESB com levantamento *in loco*, em raios de 250, 500, 750, 1.000 e 1.500 m, de distância a partir do eixo principal, tomado como o poço;
- Análise e Interpretação dos dados das análises de água;
- Cruzamento de dados das análises X áreas contaminadas;

7. PRIMEIROS PROCESSOS DE REMOÇÃO UTILIZADOS

7.1. Redução de fluoretos diretamente no aquífero por desincrustação química nos poços com aplicação do agente NO RUST a base de ortofosfatos.

Esta primeira medida de desincrustação química direta nos poços mostrou redução de 20 a 53 % do fluoreto (Martins Netto, 2004), sendo ainda a primeira recomendação de operação para se comprovar ou não a possibilidade de redução por esta metodologia, e se remover quaisquer

incrustações que possam interferir no processo de redução a ser utilizado. Nos casos persistentes passou-se a um sistema de tratamento por resinas seletivas.

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 de íons metálicos ou não existentes na água do aquífero, no local e área de influência destes poços.

7.2. Remoção de fluoretos por adsorção combinada

Os primeiro processo de redução do fluoreto utilizado pelo Autor, a partir de 2003 (Fig.06), foi o de tratamento por combinação agentes oxidantes + coagulantes, seguido de filtração em cargas mistas de zeólitas específicas + material adsorvente, em um sistema único, para tratamento de uma vazão de 6,0 m³/h, e um teor de fluoretos na água de 2,87 mg/l, na RMSP.

Apesar da aparente complexidade, o sistema se mostrou interessante por ter um funcionamento bastante simples, baixo custo de implantação e operação, capacidade de remoção de fluoreto de até 90,59 %, e assim o sistema continua em operação até o presente ano de 2016, ou seja, por, 13 anos, mantendo sua eficiência.

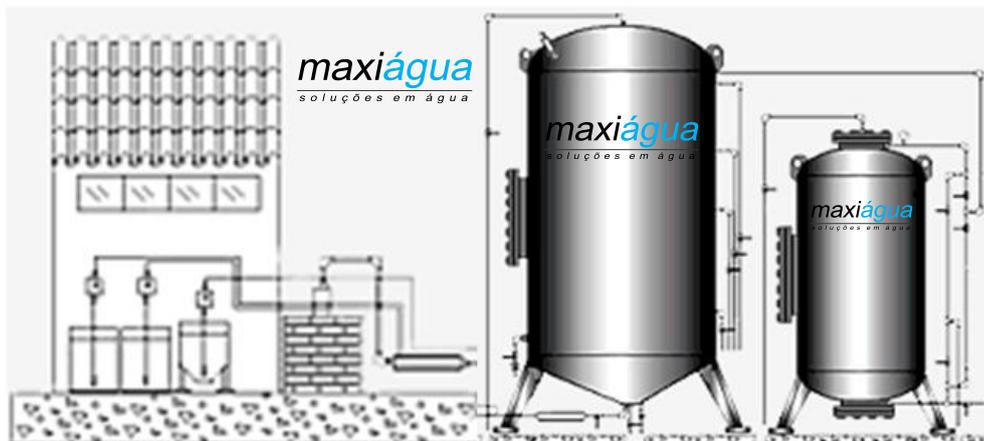


Figura 6. Montagem básica do primeiro sistema de 2003, em operação por 13 anos.

8. TRATAMENTOS ATUAIS POR RESINAS

8.1. Redução de Fluoreto na água como Uso de Resinas de Troca Iônica

O Autor tem implantado atualmente tratamentos com base em Resinas de Troca Iônica, utilizando resinas Aniônicas Fortemente Básicas em Gel Uniforme, em esferas de $570 \pm 50 \mu\text{m}$. Por definição as resinas são substâncias sintetizadas sob a forma de pequenos grãos consistindo em um suporte orgânico onde se fixam grupos ativos catiônicos ou aniônicos.

Estas resinas são obtidas pela polimerização de compostos orgânicos - normalmente copolímeros de Estireno (80-92%) e Divinil Benzeno (8-20%). Misturam-se peróxidos, agente de estabilização e água. Formando-se gotas que ficam dispersas, e com aquecimento, tornam-se viscosas e se transformam em partículas esféricas. (Andrade, K; 2016).

As resinas utilizadas têm conhecidas capacidades de retenção dos íons, e são combinadas de forma a se obter alta eficiência no tratamento e considerando em conjunto custo de aquisição e custos operacionais, visto que estes processos requerem regenerações constantes, e um correto dimensionamento e ajuste é fundamental para redução do consumo de agentes e custos de operação.

8.2. Dimensionamento dos Sistemas

Dimensionar corretamente um sistema para redução de fluoretos na água de poços requer conhecimento Geológico e Hidrogeológico, além de uma série de análises e entendimento das possíveis variações e relação com outros contaminantes, como ferro, sulfato, matéria orgânica, entre outros, para depois se propor soluções; Deve-se primeiro entender a origem do problema e variações, e somente depois se propor soluções, e este é um ponto extremamente importante, e temos encontrado sistemas inoperantes ou com baixa eficiência, por falta deste conhecimento e dimensionamento não adequado.

Um dimensionamento incorreto do sistema, normalmente resulta em perda de eficiência, fluoreto na água fora dos limites de potabilidade, aumento de custos de operação, e até perda das resinas.

A experiência de operação e acompanhamento em vários sistemas ao longo de anos também é fundamental para um melhor dimensionamento, e para que o sistema opere dentro do desejado, devendo-se comparar as recomendações dos fabricantes com os dados reais de campo de cada sistema, e cada qualidade de água individualmente.

Pré-tratamento da água também se mostrou muito importante nos resultados, pois outros íons interferentes podem interromper a operação e sua eliminação aumenta a eficiência.

A Figura 07 mostra de maneira simples um sistema com resinas, e a Figura 08 os fluxos durante a operação e regeneração do sistema.



Fig. 7. Fluxograma Básico de um Sistema (Handyman, 2016)



Fig. 08 Fluxos na Operação e Regeneração (uswatersystems, 2016)

As figuras abaixo mostram sistemas atuais implantados, já considerando interferentes, sendo a Fig. 09 de um sistema único, e a Fig. 10 de um sistema com dois vasos, onde o sistema não perde total produção de água durante os processos de regeneração, aumentando assim a capacidade total de produção de água durante o mês, sem necessidade de aumento da capacidade nominal do sistema. O segundo vaso e cabeçote digital serve ainda de backup para o primeiro aumentando a segurança de operação. Os ajustes são mais sensíveis, mas resultam em grande eficiência.



Figura 9. Sistema com pré-tratamento + 01 vaso



Figura 10. Sistema com 2 vasos combinados

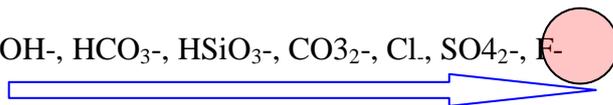
8.3. Funcionalidade dos Sistemas

A troca Iônica é a troca reversível de íons entre um sólido e um líquido sem que ocorra troca substancial na estrutura do sólido. A troca Iônica não ocorre somente por afinidade, mas também pela força mecânica exercida sobre os íons contidos na esfera da resina.

Os processos de Intercâmbio Iônico por coluna não removem completamente os íons da solução antes que se estabeleça o equilíbrio, sendo que o processo em colunas permite múltiplas zonas de equilíbrio e se estabelece uma zona de troca devido a que a reação de troca não é instantânea. A densidade da zona de troca está determinada pela cinética do processo e o esgotamento ocorre quando a zona de troca alcança o fundo da coluna (Andrade, K. 2016).

A remoção dos íons obedece a uma seletividade química, e o Flúor está no final deste processo, e assim são necessários todos os cuidados descritos no presente trabalho para se obter os resultados desejados.

Seletividade dos íons: OH⁻, HCO₃⁻, HSiO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻



8.4 A Importância do Acompanhamento e Análises Para Controle e Ajustes do Processo.

Muitos sistemas estão implantados em Condomínios e não na Indústria, e não contam com pessoal especializado para o acompanhamento diário, e assim é fundamental que exista um rigoroso controle dos resultados na instalação, e um acompanhamento contínuo das operações e resultados,

por profissionais capacitados, para ajustes de otimização e para que a operação possa ser automática.

Para o acompanhamento e ajustes realizamos uma série de análises de água de campo utilizando 02 equipamentos de medição, sendo um espectrômetro *Smart2* e um Analisador digital com compensação automática de temperatura, que medem o flúor em campo e em minutos (Fig.11).



Figura 11. Espectrômetro e Analisador digital com compensação automática de temperatura.

8.5. Saturação das Resinas e Processos de Regeneração

Ao final de uma campanha de trabalho as resinas se encontram saturadas com os íons que foram removidos, e assim deve-se efetuar um processo de regeneração, neste caso com o uso de uma solução de cloreto de sódio em concentração ideal para ao sistema. A regeneração é o processo inverso da operação, porém com uma eluição de salmoura com uma concentração média de 10% a 12 % de NaCl, e só é eficiente com a força mecânica exercida sobre os íons retidos na resina.

O Fabricante de cada resina pode indicar os momentos de saturação e regeneração, mas estes tem que ser confirmados na operação, para se realmente reduzir o fluoreto e economizar no cloreto de sódio da regeneração.

Para se certificar que o processo de regeneração foi eficiente devemos avaliar a capacidade de retenção de íons pelas resinas através da criação de uma curva de eluição no processo de regeneração das resinas (Fig 12).

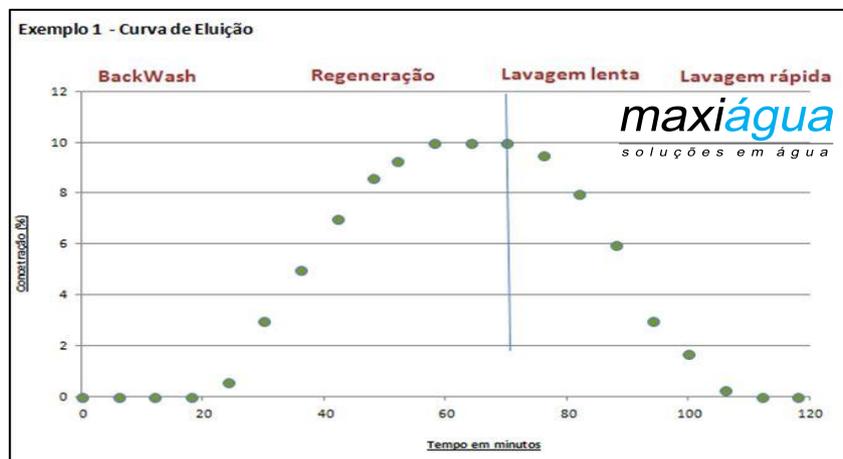


Figura 12. Exemplo de Curva de Eluição na Regeneração das resinas (Andrade, K, 2016).

Para se criar uma curva, como na Fig. 12, deve-se utilizar um decímetro compensado, efetuando medidas de densidade da solução de regeneração em determinados momentos, e com estipulada frequência de tempo, inclusive com abertura do tanque para coleta de amostras.

8.6. Erros de Regeneração e Saturação Total das Resinas

Erros nos processos de regeneração implicam diretamente no aumento de custos operacionais e na perda de eficiência do sistema, pois as resinas não corretamente regeneradas começarão a próxima campanha sem sua total capacidade de trabalho, e acúmulo de íons, e este processo é acumulativo, e muitas vezes requerem o emprego de operações de choque e o emprego agentes fortes para regeneração, para possibilitar a retomada da operação.

Pode ocorrer ainda à saturação da resina por cloreto de sódio que irá implicar na necessidade de um processo de regeneração mais agressivo para se tentar reverter o processo.

Temos que lembrar que a resina tem vida útil e custo elevado, e os cuidados empregados durante este tempo, pode encurtar ou alongar esta vida.

8.7 Resultados de Campanhas Eficientes

Um sistema adequadamente projetado e operado resulta em:

- Redução eficiente do fluoreto, e água dentro dos limites de potabilidade nos pontos finais de consumo, de acordo com a Legislação federal MS. 2.914;
- Aumento da vida útil das resinas;
- Redução de custos operacionais
- Campanhas mais eficientes de trabalho;

A figura 13 abaixo demonstra resultados de ajustes de uma campanha eficiente.



Figura 13. Fluoreto na saída do poço x após o tratamento em uma campanha de 20 h.

Esta campanha foi ajustada de forma a termos os melhores resultados de redução de fluoreto, com a saturação calibrada para 20 h de operação, ficando o *blend* final da água abaixo dos limites da potabilidade, e com um custo operacional foi reduzido. Ultrapassar o limite de 1,5 mg/l, por um curto período de tempo, demonstrou a saturação, foi proposital, e relacionado com o custo operacional x qualidade da água nos pontos finais de consumo, para atendimento da MS 2.914.

9. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Aos longos dos últimos 13 anos de estudo na RMSP, temos observado um aumento de casos dos teores de flúor nos poços na faixa de 1,0 mg/l, e também um aumento no número de casos onde este valor ultrapassa o permitido para água potável de 1,5 mg/l pela MS 2.914.

Em vários casos estudados não se demonstrou a origem antrópica do problema, sendo que esta pode ocorrer.

Dimensionar corretamente um sistema para redução de fluoretos na água de poços requer conhecimento Geológico e Hidrogeológico, além de uma série de análises e entendimento das possíveis variações e relação com outros contaminantes, como ferro, sulfato, matéria orgânica, entre outros, para depois se propor soluções. Deve-se primeiro entender a origem do problema e variações, e somente depois se propor soluções.

Atualmente é possível se resolver com bastante segurança e confiabilidade o problema, e os processos de redução de fluoreto por resinas de troca iônica tem se mostrado bastante eficientes, mas requerem larga experiência na operação dos sistemas, ajustes de otimização e um acompanhamento mensal, para que sejam obtidos os resultados esperados de enquadramento da água dentro dos limites de Potabilidade da MS 2.914.

Deve-se atentar aos limites de saturação de cada sistema, dimensionando corretamente as campanhas e regenerações, para preservar a vida das resinas e obter os resultados esperados.

O correto dimensionamento e acompanhamento por análise de campo permitem os ajustes necessários aos processos de operação e regeneração, e estabelecimento de campanhas ideais, e resultam em redução do fluoreto na água e menores custos operacionais.

10. BIBLIOGRAFIA

- ALVES, J.C. 1986. Determinação de íons fluoreto em águas, por titulação condutimétrica com nitrato de Lantânio. Inst. de Química, Dissertação de mestrado, USP, São Paulo.
- ANDRADE, K, 2016 - Seminário Tec. de Filtração em Tratamento de Água - Acquaimport, 2016
- BATTALHA, B.L.; PARLATORE, A.C. 1977. Controle da qualidade da água para consumo humano, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB, São Paulo, 198p.

- 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.
- CETESB- Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2001 - 2003. Série Relatórios. CETESB, 211 p. São Paulo, 2004.
- 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.
- 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.
- 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.
- DAEE/ SERH, IG/SMA, IPT/SCTDE; CPRM-SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Mapa de águas subterrâneas do Estado de SP 1:1.000.000 / Rocha, G. A., CERH, 2005.
- DEAN, H.T. 1932, Endemic fluorosis and its relation to dental caries. *Public Health Rep* 1938;53:1443–52.
- DNPM/CPRM – DNPM & CPRM, 1991. Projeto Integração Geológica da Região Metropolitana de São Paulo. São Paulo – pag. 65.
- EMPLASA - Carta Geológica Região Metropolitana de São Paulo, 1980 – 1º edição.
- GOLDSCHMIDT, V.M., 1958. *Geochemistry*. Oxford, at the Clarendon Press.
- GONI, J.; GREFFARD, J.; LELEU, M. et MONITION, L., 1973. Le flúor dans les eaux de boisson, BRGM-73, SNG 429 AME.
- 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.
- HEM, J.D., 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, Geological survey water supply paper, Second edition, U.S., Washington, D.C.
- 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.
- IRITANI, M.A e EZAKI, S, 2009. As águas subterrâneas do Estado de São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente - SMA. 104 p. 2ª. Edição.
- 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).*

- 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.
- 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, XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, ABAS/DNPM/UFSC-PPGEA, set./2002, Florianópolis, p.190.
- MARTINS NETTO, J.P.G.; DINIZ, H.N.; JOROSKI, R., 2004 ; A Ocorrência de Fluoreto na água de poços da Região Metropolitana de São Paulo e Novas Tecnologias para sua Remoção - XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Cuiabá - MT, : ABAS, 2004, CD-ROM.
- MASTERS, R.D. and COPLAN, M. J. 1999a. Water Treatment with Silicofluorides and Lead Toxicity, *International Journal of Environmental Studies*, 56: 435-449.
- REBOUÇAS, A.C. 1992. Condições de uso e proteção das águas subterrâneas. **In:** Problemas Geológicos e Geotécnicos na RMSP, Seminário, ABAS/ABGE/SBG-SP, SP, 1992, p.77-87.
- 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.
- RICCOMINI, C. 1989. O Rift Continental do Sudeste do Brasil. Tese de doutoramento, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 256p. (inérita).
- RICCOMINI, C.; COIMBRA, A.M. 1992. Geologia da Bacia Sedimentar; Associação Brasileira de Mecânica dos Solos, Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, IPT -SP, 37-94.
- 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.
- SILVA, M.C.B. 2011. Avaliação das ocorrências de nitrato e fluoreto nas águas subterrâneas do estado de São Paulo. Rio Claro, p. 41.
- 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.
- 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.
- TAKIYA, H. 1991. Aplicação de métodos quantitativos espaciais a dados geológicos da Bacia de São Paulo. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências da USP-SP, 109p. (inérita).

- TAKIYA, H.; et al, 1989. Arcabouço estrutural da Bacia de São Paulo. **In:** Workshop - Geologia da Bacia de São Paulo. São Paulo, IG-USP/SBG-SP, p.16-27.
- VIEIRA, S.R.S.S. 1989. Estudo Lito – Estrutural da região de Embu- Guaçu- Parelheiros – São Paulo. São Paulo, Dissertação de Mestrado - IG-USP/ SP, p.12.
- 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.