

FLÚOR EM ÁGUA E PREVALÊNCIA DE FLUOROSE EM AMPARO (SP)

Sergio Hideki KOMATI¹ & Bernardino Ribeiro FIGUEIREDO¹

(1) Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil. Rua João Pandiá Calógeras, 51, Cidade Universitária Zeferino Vaz, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil. Endereço eletrônico: sergiokomati@hotmail.com.

Introdução
Área de estudo
Métodos e técnicas
Resultados
 Química das Águas
 Prevalência de Fluorose em Amparo
Conclusões
Agradecimentos
Referências

RESUMO - A relação flúor-saúde humana é um dos temas de geomedicina mais debatidos atualmente no mundo. A principal via de exposição é o consumo de água com excesso de flúor. Relatórios oficiais sobre qualidade das águas no Estado de São Paulo apontam o município de Amparo como área de risco. Neste trabalho, indicadores de prevalência de fluorose dental em Amparo são discutidos à luz de novos dados de concentração de flúor em água, determinada para água superficial, tratada, subterrânea, fontes naturais e engarrafada, coletadas em 2007 e 2008. Em cada ponto de coleta foram medidos os parâmetros físico-químicos e coletadas alíquotas de água filtrada (0,45 µm) para análise por cromatografia iônica. A concentração de flúor variou de: i) 0,09-0,14 mg L⁻¹ em água superficial, ii) 0,01-0,58 mg L⁻¹ fontes naturais, subterrânea e engarrafada e iii) 0,48-1,4 mg L⁻¹ em água tratada. Estudos indicam aumento da prevalência de fluorose no período 2002-2004 em Amparo. Os resultados revelaram que parte da população do município está sujeita ao consumo de subdoses de flúor e outra a leve sobredose, consistente com o aumento das formas mais brandas de fluorose, sugerindo a necessidade de um contínuo monitoramento da qualidade da água e da saúde pública em Amparo.

Palavras-chave: flúor em água, fluorose dental, qualidade das águas.

ABSTRACT - Fluorine and human health relation is one of the most debated geomedical issue. The main route of human exposure to fluorine is water consumption. Governmental reports on water quality indicated the Amparo municipality (São Paulo State, southeastern Brazil) as a hazardous area for fluorine. This study focuses on the quality of natural and drinking water in relation to the prevalence of dental fluorosis in Amparo. From 2007 to 2008, fluorine concentrations were determined in surface water, groundwater, treated water for domestic use, natural springs and bottled water. Physical-chemical parameters were measured in the field. Water samples were filtered (0.45µm) and analyzed by ion chromatography. Fluorine contents ranged from 0.09 to 0.14 mg L⁻¹ in surface water and from 0.01 to 0.58 mg L⁻¹ in groundwater, natural springs and bottled water. Treated water yielded fluorine contents in the 0.48-1.4 mg L⁻¹ interval, which partially exceeds maximum fluorine concentrations permitted for São Paulo State. Epidemiologic studies have revealed increasing dental fluorosis among children from 2002 to 2004 in Amparo. Our study clearly indicates that part of the population is consuming water with low fluorine concentrations and hence is unprotected against caries. Incidence of mild dental fluorosis is related to consumption of drinking water with some fluorine excess, attesting the need for continuous water quality and public health monitoring.

Keywords: fluorine in water, dental fluorosis, water quality.

INTRODUÇÃO

Os efeitos adversos à saúde humana decorrente da exposição ao flúor figuram entre os tópicos mais estudados em saúde ambiental no mundo. Segundo levantamento da UNICEF (2005) a população sob risco de fluorose dental e esquelética no mundo alcança cento e dez milhões de pessoas com as maiores concentrações na Índia e China. Em geral, a fluorose dental é relacionada ao consumo de água subterrânea com excesso de fluoreto, porém na China, onde a fluorose é endêmica, a exposição também se deve a emissão de flúor relacionada à queima de carvão e argila no

interior das casas (Finkelman et al., 1999; Qin et al., 2009).

O flúor é um elemento presente nos materiais terrestres em várias formas químicas. Nas águas ocorre como íon fluoreto (F⁻) desde concentrações traço até níveis muito elevados, como em lagos do leste da África que chegam a apresentar até 2.800 mg L⁻¹ (Ampabire et al., 1997).

A abundância crustal do flúor é de aproximadamente 500 mg kg⁻¹, segundo Smith & Huych (1999), e relaciona-se comumente à atividade vulcânica, emissão de fluídos

geotermiais e à ocorrência de rochas graníticas. Nas rochas, o mineral mais comum de flúor é a fluorita (CaF_2), mas também pode ocorrer como fluorapatita, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$ e topázio ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$) entre outras formas. Goldschmidt (1970) demonstrou que o flúor pode ser fixado em alguns hidroxissilicatos e hidroxialuminossilicatos complexos, nos quais os íons hidroxilas (OH^-) podem ser substituídos extensivamente por F^- , como é o caso dos minerais de argila, anfíbios e micas.

As atividades humanas contribuem para o acréscimo de flúor no ambiente. Como exemplos de atividades industriais podem ser citados a siderurgia, fundições de minérios, fabricação de alumínio, produção de fertilizantes, louças e esmaltados, entre outras, que podem produzir emissões de flúor para o ambiente. O uso de fertilizantes fosfatados pode contribuir para o incremento local de flúor em solo e águas naturais (Bell, 1998).

A composição de água superficial e, em particular da água subterrânea, é influenciada pelos materiais terrestres com os quais interagem. As propriedades físico-químicas da água subterrânea dependem, inicialmente, da composição das águas de recarga e, em seguida, de sua evolução química, influenciada diretamente pelas litologias percoladas. O teor de substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas aumenta à medida que aumenta o seu percurso no aquífero e o seu tempo de residência.

A Organização Mundial da Saúde (WHO, 1996) estabelece em $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ o teor máximo tolerável de flúor em água potável, porém esse limite é regulamentado nos diferentes países em função da temperatura média local.

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece para água doce das classes 1, 2 e 3, o máximo de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ F. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária estabelece através da Portaria Nº 2.914, o valor máximo de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ F para água potável (ANVISA, 2011).

Em São Paulo, a Secretaria da Saúde (Resolução SS 250/95) recomenda uma concentração de íon fluoreto em água destinada ao consumo humano de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$. A partir dos critérios de classificação da qualidade da água para consumo humano, a Resolução SS-65/2005 estabeleceu que os sistemas de

abastecimento público de água ficam obrigados a manter a concentração de fluoreto entre 0,6 e $0,8 \text{ mg L}^{-1}$.

A relação entre prevalência de fluorose e consumo de água com teores excessivos de flúor já foi demonstrada em estudos levados a efeito em várias partes do mundo.

Na Europa, a ocorrência de flúor em água vem sendo pesquisada em vários países, especialmente, aqueles dependentes de água subterrânea. Nos países da Europa Central, Fordyce et al. (2007) constataram prevalência de fluorose dental em 60 e 90% dos adolescentes que consumiam água com $2,0 - 7,0 \text{ mg L}^{-1}$ de flúor sem, entretanto, encontrar casos de fluorose óssea. Na Estônia, segundo a avaliação de Indermitte et al. (2009) há uma alta correlação entre níveis de fluoreto em águas naturais e prevalência de fluorose dental. Nas regiões onde a concentração de flúor em água foi menor que $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ a prevalência de fluorose era de apenas 6,7%, para concentrações entre $1,51$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ a prevalência de fluorose era de 38,1% e para concentrações superiores a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, a prevalência encontrada atingia 88,9% da população estudada.

Kurtio et al. (1999) estudaram relação entre fratura de quadril e concentração de flúor em água subterrânea na Finlândia. Por meio de um estudo de coorte retrospectivo esses autores estudaram uma população de pessoas nascidas entre 1900-1930 ($n= 144.627$ indivíduos). Foram encontradas concentrações de fluoreto em água subterrânea de até $2,4 \text{ mg.L}^{-1}$. Os resultados demonstraram que as mulheres entre 50 e 64 anos de idade, expostas a maiores níveis de flúor ($> 1,5 \text{ mg L}^{-1}$), constituíam grupo de risco para fratura de quadril.

Nas regiões central e norte do México há extensas áreas com fluorose endêmica (Rodríguez Dozal et al., 2005). Aproximadamente 5 milhões de pessoas são afetadas pelo alto teor de flúor em água subterrânea nesse país (Diaz Barriga et al., 1997). Rodríguez Dozal et al. (2005) realizaram estudo na região norte do México onde as concentrações de flúor em água subterrânea atingem média de até $5,2 \text{ mg L}^{-1}$. De acordo com normas mexicanas a concentração máxima admissível de flúor em água para consumo humano é de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ em fontes naturais e de

0,7 mg L⁻¹ em água engarrafada. As concentrações de flúor em água de torneira variaram de 0,7 a 8,6 mg L⁻¹ e a prevalência de fluorose na população estudada foi de 81,7%, com 41,3% nas formas moderada e severa.

Alarcón-Herrera et al. (2001) pesquisaram a região noroeste do México e encontraram uma correlação positiva entre prevalência de fluorose dental e a ocorrência de fraturas ósseas na população. Nas áreas onde a concentração de fluoreto em água era superior a 12 mg L⁻¹ todas as crianças analisadas exibiam fluorose dental com 35% delas em estado severo. Ainda no México, Loyola-Rodríguez et al. (2000) realizaram um estudo transversal (n=300), entre 1997 e 1999, em crianças com idade de 3 a 6 anos para avaliar a prevalência de fluorose em dentes de leite, na cidade de San Luis Potosí, onde a água de consumo apresentava concentrações de flúor variando de 0,7 a teores superiores a 3,1 mg L⁻¹. Encontraram prevalência de 78% de fluorose dental dos quais 45,6% nas formas moderada e severa, e entre estes, 9% em áreas de baixo teor de flúor em água, fato que o autor atribui à ingestão de flúor de outras fontes. Na região pampeana argentina, Paoloni et al. (2003) chegaram a encontrar 97% das amostras de água subterrânea com teores de flúor superiores aos valores regulamentados em uma área de cerca 6.000 km².

No Brasil, a presença de flúor em água subterrânea foi objeto de vários estudos (Marimon et al., 2007; Mirlean et al., 2002; Panagoulas & Silva Filho, 2006) assim como a relação entre as ocorrências de flúor em água subterrânea e casos de fluorose dental (Licht et al., 1996; Toassi & Abegg, 2005; Velásquez et al., 2006). Estes trabalhos geraram um volume significativo de informações sobre cidades e regiões do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Estado do Rio de Janeiro, Paraná, São Paulo e Minas Gerais. Estes estudos demonstraram concentração de fluoreto em água subterrânea superiores a 11 mg L⁻¹ e prevalência de fluorose dental de até 97,7% com 30% destes em estágio severo no caso de Minas Gerais.

Cangussu et al. (2002), a partir de revisão da literatura, observaram que no Brasil, mesmo com alta prevalência, a proporção de indivíduos que apresentam formas de fluorose dental

moderada e severa ainda é pequena, aumentando significativamente apenas nos locais onde a fluorose é endêmica devido à alta concentração de fluoreto nas fontes naturais de água.

Segundo IBGE (2011) 99,4% dos municípios brasileiros tem serviço de abastecimento de água em pelo menos um distrito, sendo que 64,1% destes municípios captam água de poço profundo e 56,7% de água superficial, a maioria apresentando captação de ambas fontes. No Estado de São Paulo a utilização da água subterrânea para abastecimento público é intensa. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2007), 72% dos municípios do Estado são abastecidos, total ou parcialmente, por água subterrânea. Não obstante, para a Agência Nacional de Águas (ANA, 2007), o Brasil ainda apresenta uma deficiência séria no conhecimento dos seus aquíferos, do potencial hídrico e do grau de exploração dos aquíferos bem como sobre a qualidade da água subterrânea no âmbito de estudos regionais que ainda são escassos e se encontram defasados.

Atualmente, no Estado de São Paulo, a CETESB realiza o monitoramento da qualidade da água subterrânea por meio de coleta semestral em 184 pontos de amostragem, selecionados de forma a abranger os principais aquíferos do Estado. Nos três últimos triênios (2001-2003, 2004-2006 e 2007-2009), foram identificadas altas concentrações de fluoreto em poços das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) 5 (Campinas), 6 (São Paulo) e 10 (Sorocaba). Segundo esses relatórios, o poço que apresentou concentrações mais altas de fluoreto foi o localizado em Amparo, pertencente à UGRHI 5 (9,1-16,1 mg L⁻¹, 8,0-12,0 mg L⁻¹ e 11,0-14,0 mg L⁻¹ F nos três levantamentos, respectivamente) [CETESB, 2004, 2007, 2010].

Com base nessas informações, a presente pesquisa foi concebida com o objetivo de (i) produzir um conjunto atualizado de dados sobre a qualidade e concentrações de flúor em água consumida pela população de Amparo (SP) e, a partir desse conjunto de dados, (ii) discutir as prováveis causas da incidência de fluorose dentária nesse município.

ÁREA DE ESTUDO

Este estudo foi realizado no município de Amparo, Estado de São Paulo (Figura 1) que, segundo IBGE (2010), conta com uma área de

445,553 km² e população de 65.829 habitantes dos quais 51.811 residem na área urbana e 14.018 em área rural.



Figura 1. Mapa de localização do Município de Amparo, Estado de São Paulo.

Amparo situa-se a 647 metros de altitude numa região acidentada (Serra da Mantiqueira) de clima temperado com temperatura média de 24°C (Secretaria Municipal de Saúde Amparo, 2005). Essa região se insere, segundo Campos Neto et al. (1990), na Faixa Alto Rio Grande, onde afloram rochas do Complexo Amparo e da Associação Máfico-Ultramáfica de Arcadas além de uma cobertura metassedimentar ou metavulcanossedimentar, alóctone sobre as unidades ortognáissico-migmatíticas. O solo predominante na região é do tipo argissolo vermelho-amarelado.

Com relação à hidrologia e hidrogeologia, Amparo pertence à Sub-Bacia Hidrográfica do Rio Camanducaia com 8.950 hectares e Sub-Bacia Hidrográfica do Rio Jaguari com 5.170 hectares, ambas pertencentes à UGRHI-05, compondo o conjunto das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá. A Sub-Bacia do rio Camanducaia drena terras dos

municípios de Monte Alegre do Sul, Pinhalzinho, Pedra Bela, Amparo, Santo Antônio da Posse e Pedreira.

O sistema aquífero cristalino é do tipo fraturado, com sua parte aflorante localizado na porção leste do Estado de São Paulo, constituído por rochas pré-cambrianas metamórficas (gnaiesses, xistos, quartzitos, entre outras) e ígneas (granitos maciços e foliados) e ocorrência local de rochas intrusivas mais jovens que apresentam comportamento hidráulico similar às rochas pré-cambrianas. Denominado de aquífero Pré-Cambriano seu potencial de produção é, de modo geral, mais baixo que o dos aquíferos granulares, no entanto, é de grande importância para o abastecimento local de indústrias, propriedades rurais e condomínios (Fernandes et al., 2005).

Campos (1993) observou que no sistema aquífero cristalino as águas subterrâneas com temperaturas que variam de 16 a 21°C,

apresentam pH de 5,61 a 8,96 e teores salinos inferiores a 250 mg L⁻¹ para 79% das amostras analisadas. As águas bicarbonatadas cálcicas perfazem um total de 33%, seguido das bicarbonatadas cálcicas-sódicas (24%) e bicarbonatadas sódicas (11%).

Em Amparo, o abastecimento de água é responsabilidade do Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) com 15.175 ligações de água. O manancial primário utilizado para captação é o rio Camanducaia e, como complemento, o córrego do Mosquito. Nos

bairros distantes do centro faz-se uso de poços tubulares profundos e parte da população utiliza ainda água de fontes naturais e água engarrafada. A água do rio Camanducaia e do córrego do Mosquito recebem tratamento convencional nas estações de tratamento. A fluoretação das águas está implantada desde fevereiro de 1997, excetuando as fontes e poços que recebem apenas cloração. Estima-se que 90% das residências urbanas são abastecidas pelas Estações de Tratamento (ETAs).

MÉTODOS E TÉCNICAS

Foram coletadas amostras de água superficial, em três pontos de captação das estações de tratamento (ETAs), sendo dois no rio Camanducaia e um no córrego do Mosquito. Amostras de água tratada também foram coletadas em seis pontos, sendo quatro em ETAs (ETAs I e II na área urbana, ETA III em Três Pontes e ETA IV em Arcadas) e duas em Unidades de Saúde da Família (USFs), uma localizada na área urbana e outra no distrito de Três Pontes. Foram amostradas águas de sete poços tubulares profundos utilizados para abastecimento público, distribuídos na área urbana e nos dois distritos. As coletas dessas amostras foram realizadas nos meses de março, junho e dezembro de 2007. Adicionalmente, foram coletadas amostras de água de três fontes naturais, todas localizadas na área urbana, e de uma marca de água engarrafada adquirida no comércio local. Essas últimas coletas de água foram realizadas nos meses de dezembro de 2007 e janeiro de 2008.

Os parâmetros físico-químicos da água (pH, Eh, condutividade, temperatura e total de sólidos dissolvidos) foram medidos *in situ*, em todos os pontos, com o auxílio de medidor multiparâmetro (Horiba-U22XD) e em cada ponto foram colhidas duas alíquotas de 50 mL de água filtrada (0,45 µm) que foram conservadas em aproximadamente 4°C até a realização das análises no laboratório. Também

foram coletados 150 ml de água não filtrada para determinação da alcalinidade, no mesmo dia da coleta, pelo método da titulação. A determinação das concentrações de flúor e dos íons maiores (Cl⁻, NO₂⁻, SO₄⁻, Br⁻, NO₃⁻ e PO₄³⁻, Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺) foi realizada em cromatógrafo de íons da marca Dionex (model ICS 2500) na Universidade Estadual de Campinas. Para controle dos resultados foram utilizados materiais de referência, *DIONEX Seven Anion Standard* diluído 20 vezes e *DIONEX Six Cation-II Standard (pH 3.0 ± 0.3)* diluído 50 vezes, os quais foram analisados entre as leituras das amostras, sendo desconsiderados os valores que apresentaram variações superiores a 10%. A análise da base de dados químicos obtida incluiu a classificação das amostras mediante a utilização do programa GW-CHART, o qual tem por princípio o cruzamento das quantidades percentuais dos teores em miliequivalente/grama dos cátions e ânions principais e sua representação no diagrama Piper.

O levantamento de dados sobre prevalência de fluorose em Amparo foi realizado mediante consulta de fontes de dados documentais, envolvendo busca nos portais www.bireme.br (Biblioteca Virtual de Saúde-BIREME) e www.capes.gov.br (banco de teses), além de outros sites de busca da internet.

RESULTADOS

Química das Águas em Amparo

As concentrações de íons maiores em água superficial, água tratada, água subterrânea,

fontes naturais e água engarrafada, incluindo os teores de fluoreto, são exibidas nas tabelas 1, 2 e 3.

Concentrações inferiores aos limites de detecção foram encontradas para o brometo em todas as amostras, para o lítio em água superficial, fontes naturais e água engarrafada, para o fosfato em água superficial e para o amônio nas amostras de água tratada, subterrânea, fontes naturais e água engarrafada. O balanço de carga iônica ($\Sigma\text{cations}-\Sigma\text{anions}$) revelou para a maioria das amostras incerteza em torno de -10% o que é considerado aceitável (Radojević & Bashkin, 1999). Algumas

amostras apresentaram déficit de ânions em torno de +20% o que, provavelmente, se deve à não determinação de ânions orgânicos.

As concentrações médias para todas as coletas, representadas no diagrama de Piper (Figura 2) indicam a água superficial, água de poços artesianos e água engarrafada como águas bicarbonatadas mistas enquanto as águas de fontes naturais foram classificadas como águas mistas, mais ricas em cloro e sulfato que as anteriores.

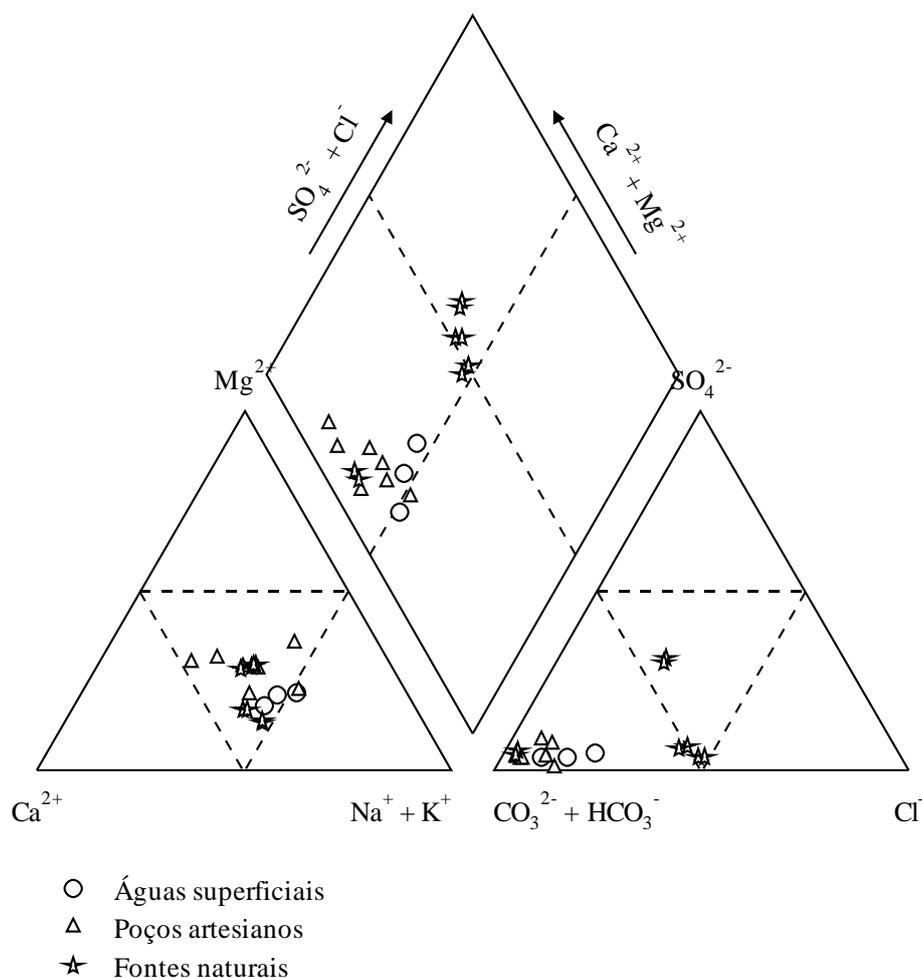


Figura 2. Diagrama de Piper de classificação das águas superficiais, poços artesianos, fontes naturais e água engarrafada de Amparo (SP).

A água superficial é levemente ácida e oxidante com pH em torno de 6 e Eh em torno de 650 mV. Estes e os demais parâmetros medidos indicam normalidade em relação à Resolução CONAMA 357/2005. Como indicado na tabela 1, a água apresentou na

média das três coletas, alcalinidade de 27 a 46 mg L^{-1} e as concentrações médias de cátions e ânions variaram, respectivamente, em ordem decrescente, como segue: $\text{Na}^{+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^{+} > \text{Li}^{+}$ e $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^{-} > \text{Cl}^{-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^{-} > \text{NO}_2^{-} > \text{F}^{-} > \text{PO}_4^{3-}$.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos e composição química de água superficial e de estação de tratamento e unidades de saúde da família em Amparo (SP). Os valores se referem a médias e desvio padrão de três coletas de amostras no período de março a dezembro de 2007.

	Rio Camanducaia		Córrego do Mosquito	CONAMA 357/2005	ETA II	ETA I	USF Jardim Brasil	USF Três Pontes	ETA IV	ETA III	LD	ANVISA 2.914/2011
	P05	P06	P07		P01	P02	P03	P04	P08	P16		
pH	6,27 ± 0,15	5,70 ± 0,36	5,73 ± 0,40	---	6,0 ± 0,1	6,1 ± 0,4	6,10 ± 0,53	6,33 ± 0,58	5,83 ± 0,11	5,90 ± 0,42	---	---
Cond (mS/m)	5,30 ± 0,58	7,00 ± 1,73	8,00	---	10,33 ± 1,15	10,33 ± 0,58	10,33 ± 1,53	9,33 ± 1,15	10,67 ± 0,58	9,00 ± 1,41	---	---
T °C	20,40 ± 3,33	20,27 ± 3,62	21,97 ± 3,26	---	21,20 ± 3,03	21,36 ± 3,35	22,50 ± 3,25	22,63 ± 3,19	21,30 ± 2,88	19,80 ± 4,24	---	---
TDS(g/L)	0,04	0,04 ± 0,01	0,05	0,5	0,067 ± 0,005	0,067 ± 0,005	0,07 ± 0,01	0,057 ± 0,006	0,07	0,055 ± 0,007	---	1
Eh(mV)	645 ± 17	679 ± 37	634 ± 119	---	966 ± 3	979 ± 12	948 ± 22	979 ± 36	1033 ± 56	1001 ± 1	---	---
mgL⁻¹												
CO ₃ ²⁻ -HCO ₃ ⁻	26,68 ± 2,98	29,28 ± 1,95	45,55 ± 7,89	---	28,63 ± 2,98	24,07 ± 2,98	24,73 ± 2,98	24,08 ± 9,63	26,02 ± 10,75	19,5	---	---
F ⁻	0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,03	1,4	0,84 ± 0,13	1,01 ± 0,07	0,81 ± 0,03	1,06 ± 0,30	0,62 ± 0,17	0,84 ± 0,08	0,01	1,5
Cl ⁻	3,13 ± 0,50	5,13 ± 2,11	2,80 ± 0,82	250	12,03 ± 2,08	11,77 ± 1,98	12,80 ± 3,48	9,67 ± 2,37	8,37 ± 2,35	10,25 ± 3,04	0,03	250
NO ₂ ⁻ -N	0,27 ± 0,46	0,25 ± 0,42	0,33 ± 0,56	1	0,23 ± 0,40	0,27 ± 0,46	0,24 ± 0,41	LD	0,17 ± 0,30	LD	0,002	1
SO ₄ ²⁻	1,02 ± 0,24	1,56 ± 0,59	1,63 ± 0,71	250	12,9 ± 4,9	15,17 ± 5,03	13,40 ± 4,13	13,23 ± 6,25	18,53 ± 4,66	13,35 ± 8,70	0,02	250
NO ₃ ⁻ -N	0,46 ± 0,16	0,43 ± 0,08	0,51 ± 0,22	1,0	0,46 ± 0,06	0,42 ± 0,04	0,49 ± 0,05	0,54 ± 0,12	0,52 ± 0,22	0,60 ± 0,13	0,01	10
PO ₄ ³⁻ -P	LD	LD	LD	0,025	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,05 ± 0,06	LD	LD	LD	0,02	---
Li ⁺	LD	LD	LD	---	0,02 ± 0,04	0,03 ± 0,05	LD	LD	LD	LD	0,01	---
Na ⁺	4,47 ± 2,03	5,93 ± 2,75	8,57 ± 4,52	---	6,00 ± 2,49	6,27 ± 2,51	5,30 ± 1,57	11,77 ± 1,96	8,10 ± 3,35	11,00 ± 1,27	0,02	200
NH ₄ ⁺	0,26 ± 0,22	0,31 ± 0,29	0,16 ± 0,27	10	LD	LD	LD	LD	LD	LD	0,05	---
K ⁺	3,40 ± 0,65	3,77 ± 0,70	6,00 ± 2,19	---	3,93 ± 1,05	3,73 ± 1,17	3,50 ± 0,43	3,33 ± 0,42	4,37 ± 0,91	3,65 ± 0,49	0,05	---
Mg ²⁺	1,50 ± 0,43	1,73 ± 0,49	2,77 ± 1,12	---	1,63 ± 0,35	1,63 ± 0,42	1,53 ± 0,45	1,47 ± 0,38	2,93 ± 1,14	1,65 ± 0,49	0,03	---
Ca ²⁺	3,80 ± 0,72	5,57 ± 1,90	5,47 ± 1,56	---	9,87 ± 1,10	10,87 ± 1,30	11,17 ± 1,50	3,93 ± 0,65	8,20 ± 1,38	4,25 ± 0,35	0,05	---

LD – valor inferior ao limite de detecção

As concentrações de fluoreto apresentaram pouca variação entre as coletas, situando-se os teores no intervalo 0,09 a 0,14 mg L⁻¹ com a maior concentração obtida no mês de março e a menor concentração observada em junho.

Para as amostras de água tratada com pH de 5,6 a 7,0 e de Eh de 934 a 1092 mV os parâmetros de qualidade medidos atendem o padrão de potabilidade estabelecidos pela ANVISA e órgãos estaduais. Na tabela 1 estão indicadas as médias de alcalinidade e concentrações de cátions e anions revelando as alterações introduzidas pelo tratamento convencional nas Estações de Tratamento de

Água de Amparo. Em relação ao fluoreto foram observadas oscilações nos teores medidos nas amostras com um mínimo de 0,48 mg L⁻¹ e máximo de 1,4 mg L⁻¹ F⁻. Cerca de 30% das amostras apresentaram concentrações de flúor no intervalo considerado ideal para água de abastecimento no Estado de São Paulo (0,6-0,8 mg L⁻¹ F⁻) e aproximadamente 60% das amostras apresentaram teores excedendo levemente a concentração máxima recomendada.

A água subterrânea em Amparo, coletada em 7 poços de abastecimento público, também é levemente ácida e oxidante com pH em torno

de 5,7 e Eh médio variando de 500 a 1000 mV. Os demais parâmetros e teores de íons maiores (Tabela 2) estão de acordo com as resoluções CONAMA 396/2008 e ANVISA exceto em um poço (Loteamento Beira Rio) onde a concentração de nitrito em água foi superior ao

limite estabelecido nessas resoluções. As concentrações médias de cátions e ânions variaram, respectivamente, em ordem decrescente, como segue: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ e $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-}$.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos e composição química de água subterrânea em Amparo (SP). Os valores se referem a médias e desvio padrão de três coletas de amostras no período de março a dezembro de 2007.

	Loteamento Beira Rio	Estância Seabra	Parque do Sol	Jardim Vale Verde	Chácara Flor da Porcelana	Fazenda do Túnel	Jardim Ancona	CONAMA 396/2008
	P09	P10	P11	P12	P13	P14	P15	
pH	5,70 ± 0,3	5,67 ± 0,32	5,70 ± 0,26	5,63 ± 0,25	5,70 ± 0,36	5,40 ± 0,3	5,67 ± 0,32	
Cond.(m S/m)	23,70 ± 3,05	16,5 ± 1,5	20,70 ± 2,19	17,30 ± 1,15	12,70 ± 0,58	6,0 ± 1,0	10,70 ± 0,58	
Temp.(°C)	22,87 ± 0,23	22,97 ± 0,58	23,20 ± 1,47	22,33 ± 0,11	22,97 ± 0,25	23,40 ± 0,87	23,40 ± 0,53	
TDS (g/L)	0,17 ± 0,21	0,11 ± 0,01	0,145 ± 0,007	0,11	0,08	0,04 ± 0,01	0,07	1,0
Eh (mV)	571 ± 100,41	777,5 ± 161,9	993,50 ± 4,95	863,7 ± 113,0	534,00 ± 102,68	721,0 ± 288,5	747,0 ± 215,3	
mgL⁻¹								
CO ₃ ²⁻ -HCO ₃ ⁻	155,51 ± 14,39	91,42 ± 18,0	138,57 ± 23,67	106,38 ± 12,91	76,60 ± 9,77	33,51 ± 6,64	60,84 ± 12,05	
F ⁻	0,52 ± 0,05	0,18 ± 0,07	0,12 ± 0,05	0,06 ± 0,03	0,09 ± 0,04	0,04 ± 0,05	0,15 ± 0,01	1,5
Cl ⁻	7,83 ± 1,59	6,73 ± 3,6	9,90 ± 0,95	2,20 ± 0,35	2,27 ± 0,4	3,23 ± 2,24	2,03 ± 0,32	250
NO ₂ -N	2,33 ± 2,03	0,80 ± 1,38	0,80 ± 1,38	0,77 ± 1,32	0,6 ± 1,1	0,50 ± 0,87	0,50 ± 0,87	1,0
SO ₄ ²⁻	12,00 ± 1,25	6,47 ± 0,15	4,47 ± 0,21	3,10 ± 0,43	1,87 ± 0,06	0,13 ± 0,03	1,47 ± 0,15	250
NO ₃ ⁻ -N	0,41 ± 0,08	2,53 ± 0,15	1,37 ± 0,15	3,60 ± 0,26	1,30 ± 0,34	0,68 ± 0,05	1,53 ± 0,06	10
PO ₄ ³⁻ -P	LD	0,09 ± 0,02	0,01 ± 0,02	0,02 ± 0,02	LD	0,01 ± 0,02	0,01 ± 0,02	
Li ⁺	0,05 ± 0,02	0,023 ± 0,005	0,01 ± 0,005	0,023 ± 0,006	0,05 ± 0,09	0,13 ± 0,22	0,22 ± 0,24	
Na ⁺	26,90 ± 11,22	23,93 ± 12,27	20,67 ± 7,45	17,80 ± 6,63	8,33 ± 2,87	6,23 ± 2,65	5,03 ± 3,01	200
K ⁺	5,53 ± 1,64	3,47 ± 0,72	4,43 ± 1,54	3,17 ± 0,76	2,80 ± 0,78	3,37 ± 2,37	3,13 ± 1,79	
Mg ²⁺	8,17 ± 3,41	5,90 ± 1,48	10,07 ± 4,28	7,53 ± 2,92	5,90 ± 2,18	3,50 ± 2,25	4,93 ± 1,96	
Ca ²⁺	24,70 ± 7,55	11,17 ± 1,50	20,60 ± 5,82	14,20 ± 3,90	12,63 ± 3,50	3,27 ± 1,76	12,67 ± 3,24	

Os teores de fluoreto em água subterrânea variaram de <0,01 a 0,58 mg L⁻¹, com a totalidade das amostras apresentando concentração de flúor inferior ao recomendado para água de consumo no Estado de São Paulo.

As amostras de água de fontes apresentaram pH e Eh médios ligeiramente inferiores às de poços de abastecimento, variando, respectivamente, entre 4,7 e 5,7 e entre 575 e 823 mV. Como mencionado anteriormente são águas mistas com as concentrações de Cl⁻ e SO₄²⁻ superiores aos demais tipos de água analisados. As concentrações médias de cátions

e ânions variaram, respectivamente, em ordem decrescente, como segue: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ e $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{PO}_4^{3-}$.

Nas amostras coletadas em dezembro de 2007, todas as amostras exibiram concentrações de nitrito superiores ao limite máximo de 1,0 mg L⁻¹ estabelecido na Portaria ANVISA nº 2194, o que pode indicar contaminação por efluentes domésticos, em áreas sem rede de esgotos, ou por aplicação de fertilizantes nitrogenados, conforme argumenta Campos (1993). Efeito de contaminação pontual pode

ser aventado para a água da Fonte Clube da Floresta que apresentou teores de sulfato e magnésio superiores às demais. As amostras de água engarrafada (bicarbonatada mista), levemente ácida e oxidante, apresentaram a assinatura geoquímica semelhante às de água de poço, porém também com leve excesso de nitrito.

	Fonte São Benedito P17	Fonte Clube Floresta P18	Nossa Senhora do Amparo P19	Água engarrafada P20
pH	5,3-4,8	5,6-5,0	5,7-4,7	5,7-5,0
Cond. (mS/m)	18-19	21-20	16-16	10-9
Temp. (°C)	23-22	23-23	22-22	23-23
TDS (g/L)	0,12-0,12	0,14-0,13	0,1-0,1	0,06-0,06
Eh (mV)	823-575	791-561	695-608	563-540
	mgL⁻¹			
CO ₃ ²⁻ -HCO ₃ ⁻	35,1-35,1	49,8-42,9	23,4-23,4	57,6-52,7
F ⁻	LD-0,06	0,12-0,15	0,14-0,03	0,23-0,19
Cl ⁻	17,7-16,2	17,9-14,9	13,3-14,0	1,0-1,1
NO ₂ -N	2,4-LD	1,9-LD	1,2-LD	1,4-LD

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos e composição química de água de fontes naturais e água engarrafada de Amparo (SP) em dezembro de 2007 e janeiro de 2008.

SO ₄ ²⁻	3,8-3,1	28,5-22,9	1,3-1,3	2,6-2,0
NO ₃ ⁻ -N	11,4-10,5	8,4-7,3	8,9-9,5	1,0-1,2
PO ₄ ³⁻ -P	0,04-LD	LD	0,03-LD	0,03-0,03
Na ⁺	16,8-15,9	14,4-15,4	10,7-11,2	6,5-6,4
K ⁺	3,9-3,6	2,7-2,7	2,6-3,1	2,9-3,0
Mg ²⁺	2,8-2,8	6,5-7,0	2,6-2,7	3,5-3,4
Ca ²⁺	13,5-12,8	12,7-12,8	11,0-11,0	7,5-6,3

Os teores de fluoreto nas águas de fontes naturais e em água engarrafada são muito baixos, nos mesmos níveis encontrados nas águas dos poços, o que se traduz em ausência de proteção contra cáries para os consumidores dessas águas.

Matrizes de correlação foram calculadas para os diversos tipos de águas naturais analisadas. Embora o número de amostras de água superficial seja pequeno, para essas amostras foram obtidas altas correlações positivas entre Na, Ca e Mg e nitrato; para água de poços, foram obtidas altas correlações positivas para Na, K, Ca e Mg e alta correlação positiva com cloreto e sulfato para o sódio; finalmente para as águas de fonte e água engarrafada observa-se altas correlações positivas de Na e Ca com cloreto e de Mg com sulfato. Essas correlações reforçam a idéia de que as águas naturais de Amparo não se encontram, em geral, alteradas e apresentam assinaturas geoquímicas compatíveis com as rochas que predominam na região.

Dado provavelmente ao número pequeno de amostras, não foi possível detectar índices de correlações significativos entre o flúor e os demais íons maiores com exceção da correlação positiva entre flúor e o cálcio encontrada nas amostras de água subterrânea.

Prevalência de fluorose em Amparo

A consulta às bases de dados sobre fluorose dental em Amparo revelou entre as fontes documentais, um estudo realizado pela Secretaria de Saúde do município em cooperação com a Faculdade de Odontologia de Piracicaba (UNICAMP), na qual foi aplicada metodologia recomendada pela Organização Mundial de Saúde.

A prevalência de fluorose dental em escolares de 12 anos de idade da rede pública e privada de ensino, nos anos de 1999, 2002 e 2004 foi, respectivamente, 10,80%, 7,41% e 34,00% (Tabela 4). Os graus de fluorose moderada e severa não foram observados nos dois primeiros estudos, 1999 e 2002, porém, o estudo de 2004 revelou 0,60% de casos de fluorose moderada. Segundo essa fonte de dados, para o universo de municípios que usam fluoretação da água de abastecimento, o Estado de São Paulo apresenta uma média de 11,8% de fluorose dental em escolares aos 12 anos de idade (9,3% na forma muito leve, 1,9% leve, 0,5% moderada e 0,1% severa). A prevalência encontrada de 34% no município de Amparo em 2004 encontra-se acima da média do Estado e esse aumento em relação aos anos anteriores correspondeu aos tipos muito leve e leve.

Tabela 4. Prevalência de fluorose dentária entre escolares aos 12 anos de idade no município de Amparo (SP)

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

Fonte: Secretaria Municipal de Saúde de Amparo 2005.

Embora sejam extensos os relatos sobre os benefícios da fluoretação no combate e prevenção da cárie dentária, considera-se que a exposição das crianças a múltiplas fontes de flúor induzindo ampla variação na dose de flúor ingerida, pode contribuir para o aumento da prevalência de fluorose dental. Contudo, no que

corresponde a este estudo em particular, observa-se que a população de Amparo pode também estar sujeita ao consumo de água tratada com pequeno excesso de flúor, o que é consistente com o aumento da prevalência de fluorose nas suas formas mais brandas.

CONCLUSÕES

A avaliação parcial da qualidade química das águas naturais e de abastecimento público de Amparo, embora baseada em amostragem realizada em apenas um ano e somente na análise de componentes inorgânicos maiores, revela um quadro particular confortável para a população do município. As águas superficiais e subterrâneas não apresentam anormalidades em relação aos parâmetros de qualidade estabelecidos pelo CONAMA e ANVISA.

O foco desta pesquisa foi a determinação do conteúdo de flúor em água mediante a utilização da técnica, internacionalmente aceita, da cromatografia iônica. A base de dados aqui apresentada revela concentrações de fluoreto em água de rio dentro da média para água superficial. As águas de poços, fontes naturais e água engarrafada apresentaram teores de flúor dentro dos limites recomendados nacionalmente, porém, em se tratando de água para consumo da população, os teores de flúor são sistematicamente mais baixos que o recomendado para o Estado de São Paulo (mínimo $0,6 \text{ mgL}^{-1}$). Em se tratando de uma cidade do circuito das águas, o consumo de água de fontes naturais, de água engarrafada e de poços deve ser significativo na região o que atinge uma parte da população desprotegida do efeito preventivo do flúor contra a incidência de cáries.

Contudo, não foi constatada em água de poços utilizados para abastecimento público, a alta concentração de flúor exibida em poço de monitoramento da CETESB que deve estar restrito a fonte pontual de poluição.

A água subterrânea utilizada para abastecimento público em Amparo é proveniente do sistema aquífero Cristalino do tipo fraturado. Mesmo considerando que as rochas percoladas possam conter minerais com flúor em sua composição, não há indicações de risco de contaminação por flúor das águas de

poços e fontes naturais.

Foram encontradas concentrações de nitrito superiores ao permitido em águas de poços, fontes naturais e água engarrafada. Níveis elevados de compostos nitrogenados, nos seus diferentes estados de oxidação, podem constituir risco a saúde humana devido ao seu caráter indutor à formação de substâncias potencialmente carcinogênicas.

Localmente foram também detectadas anormalidades nos teores de sulfato e magnésio em água de fonte natural. A ocorrência de emissões pontuais de poluição com efeitos negativos na qualidade das águas das fontes usadas para uso doméstico em Amparo sugere a necessidade de monitoramento periódico da água nesses locais.

O estudo divulgado pela Secretaria Municipal de Amparo revelou aumento da prevalência de fluorose dental em Amparo nos últimos anos. Em 2004, a prevalência de fluorose dental foi de 34,00% entre escolares, superior à média dos municípios que utilizam fluoretação da água no Estado de São Paulo. Admite-se que 90% da população de Amparo consomem água proveniente das estações de tratamento, que apresentaram, neste estudo, concentrações oscilantes de flúor com predominância de níveis de fluoreto acima do recomendado (máximo $0,8 \text{ mgL}^{-1}$), o que é consistente com o aumento da prevalência de fluorose nas suas formas mais brandas e impõe a necessidade de um contínuo monitoramento. Porém, não pode ser desconsiderado o fato de que as crianças são expostas a múltiplas fontes de flúor (creme dental, alimentos etc) o que induz a ampla variação na dose de flúor ingerida, podendo contribuir para o aumento da prevalência de fluorose dental e/ou seu agravamento entre crianças. Portanto é indicada a necessidade de estudos adicionais com o intuito de avaliar mais precisamente a taxa de

consumo das diferentes fontes de água e outras fontes de flúor, tanto para o controle e

prevenção da cárie dentária quanto da fluorose dental.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Grant nº 300323/93-0), à Prefeitura Municipal e aos funcionários do Serviço Autônomo de Águas e Esgoto (SAAE) de Amparo. Agradecimentos são devidos à assistência recebida dos técnicos do Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências (UNICAMP) e do geógrafo Alexandre Pavia Júnior.

REFERÊNCIAS

1. Alarcón-Herrera, M.T.; Martín-Domínguez, I.R.; Trejo-Vázquez, R.; Rodríguez-Dozal, S. Well water fluoride, dental fluorosis, and bone fractures in the Guadiana Valley of Mexico. **Fluorine**, v. 34, n. 2, p. 139-149, 2001.
2. Ampabire, W.B.; Boyle, D.R.; Michel, F.A. Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. **Environ. Geology**, v. 33, n. 1, p. 13-24, 1997.
3. ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Panorama da Qualidade das Águas Subterrâneas no Brasil**. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/bibliotecavirtual/arquivos/Cadernos%20de%20recursos%20h%EDdricos%20-%20volume%205.pdf>. Acessado em: 09jan2008, 2007
4. ANVISA- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acessado em: 06ago2013.
5. Bell, F.G. **Environmental geology: principles and practice**. Malden: Blackwell Science, 594p., 1998.
6. Campos, H.C.N.S. **Caracterização e cartografia das províncias hidrogeológicas do Estado de São Paulo**. São Paulo, 1993. 177p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
7. Campos Neto, M.C.; Perrotta, M.M.; Peggia, A.U.G. A porção ocidental da Faixa Alto Rio Grande (SP-MG). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36, 1990, Natal (RN). **Trabalho completo publicado em anais de congressos**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1990, v. 6, p. 2615-2630.
8. Cangussu, M.C.T.; Narvai, P.C.; Fernandez, R.C.; Djehizian, V. A fluorose dentária no Brasil: uma revisão crítica. **Cad. Saúde Pública**, v. 18, n. 1, p. 7-15, 2002.
9. CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE DE SÃO PAULO. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo triênio 2001-2003**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>. Acessado em: 13abr2007.
10. CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE DE SÃO PAULO. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo triênio 2004-2006**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>. Acessado em: 13abr2007.
11. CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE DE SÃO PAULO. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo triênio 2007-2009**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>. Acessado em: 12mar2012.
12. CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acessado em: 11ago2013.
13. Díaz Barriga, F.; Navarro-Quezada, A.; Grijalva, M.I.; Grimaldo, M.; Loyola-Rodríguez, J.P.; Ortiz, M.D. Endemic fluorosis in México. **Fluoride**, v. 30, p. 233-239, 1997.
14. Fernandes, A.J.; Perrotta, M.M.; Salvador, E.D.; Azevedo, S.G.; Gimenez Filho, A.; Stefani, F.L.; Paulon, N. **Aquíferos fraturados**. In: **Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo: escala 1:1.000.000 – Nota Explicativa**. Governo do Estado de São Paulo/Conselho Estadual de Recursos Hídricos. 2005; p. 66-84. Disponível em: http://www.daee.sp.gov.br/images/documentos/MAPA_AS.pdf. Acessado em: 13abr2007.
15. Finkelman, R.B.; Belkin, H.E.; Zheng, B. Health impacts of domestic coal use in China. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 96, p. 3427-3431, 1999.
16. Fordyce, F.M.; Vrana, K.; Zhovinsky, E.; Povoroznuk, V.; Toth, G.; Hope, B.C.; Iljinsky, U.; Baker, J. A health risk assessment for fluoride in Central Europe. **Environ Geochemistry and Health**, v. 29, n. 2, p. 83-102, 2007.
17. Goldschmidt, V.M. **Geochemistry**. Oxford: Clarendon Press, 730 p., 1970.
18. IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO. **Censo demográfico 2010**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/calendario.shtm>. Acessado em: 12mar2012, 2010.
19. IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO. **Atlas de saneamento 2011**. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtm. Acessado em: 12mar2012, 2011.

20. Indermitte, E.; Saava, A.; Karro, E. Exposure to high fluoride drinking water and risk of dental fluorosis in Estonia. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 6, p. 710-721, 2009.
21. Kurttio P, Gustavsson N, Vartiainen T, Pekkanen J. Exposure to natural fluoride in well water and hip fracture: A cohort analysis in Finland. **Am. J. Epidemiol**, v. 150, n. 8, p. 817-824, 1999.
22. Licht, O.A.B.; Morita, M.C.; Tarvainen, T. A utilização de dados de prospecção geoquímica da fluorita no primeiro planalto paranaense na identificação de áreas de interesse para a saúde pública: Uma abordagem preliminar. **Geochim. Brasil**, v. 10, n. 1, p. 57-69, 1996.
23. Loyola-Rodríguez, J.P.; Pozos-Guillén, A.J.; Hernández_Guerrero, J.C.; Hernández_Sierra, J.F. Fluorosis en dentición temporal en un área con hidrofluorosis endêmica. **Salud Pública de México**, v. 42, n. 3, p. 194-200, 2000.
24. Marimon, M.P.C.; Knöller, K.; Roisenberg, A. Anomalous fluoride concentration in groundwater – is it natural or pollution? A stable isotope approach. **Isotopes Environ. Health Stud**, v. 43, n. 2, p. 165-75, 2007.
25. Mirlean, N.; Casartelli, M.R.; Garcia, M.R.D. Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS). **Quím. Nova**, v. 25, n. 2, p. 191-195, 2002.
26. Panagoulas, T.I. & Silva Filho, E.V. Estudo hidrogeoquímico do flúor nas águas subterrâneas das bacias dos rios Casseribú, Macacú e São João, Estado do Rio de Janeiro. In: da Silva, C.R.; Figueiredo, B.R.; De Capitani, E.M.; da Cunha, F.G. **Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente**. São Paulo: CPRM-Serviço Geológico do Brasil, p. 126-129, 2006
27. Paoloni, J.D.; Fiorentino, C.E.; Serqueira, M.E. Fluorine contamination of aquifers in the southeast subhumid pampa, Argentina. **Environ Toxicol**, v. 18, n. 5, p. 317-320, 2003.
28. Qin, X.; Wang, S.; Yu, M.; Zhang, L.; Li, X.; Zuo, Z.; Zhang, X.; Wang, L. Clinical Study: Child skeletal fluorosis from indoor burning of coal in Southwestern China. **J. of Environ. and Public Health**, doi:10.1155/2009/969764, 2009.
29. Radojević, M. & Bashkin, V.N. **Practical Environmental Analysis**. The Royal Society of Chemistry; MPG Books Ltd, 469p., 1999.
30. Rodríguez Dozal, S.; Alarcón Herrera, M.T.; Cifuentes, E.; Barraza, A.; Loyola Rodríguez, J.P.; Sanin, L.H. Dental fluorosis in rural communities of Chichuahua, Mexico. **Fluoride**, v.38, n. 2, p. 143-150, 2005.
31. SECRETARIA DE ESTADO DA SAÚDE DE SÃO PAULO. **Resolução SS-250/95 e Resolução SS-65/05**. Disponível em: <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/>. Acessado em 12ago2006.
32. SECRETARIA MUNICIPAL DE SAÚDE DE AMPARO. **Plano municipal de saúde de Amparo 2005 a 2008**. Disponível em: http://www.amparo.sp.gov.br/saiba_mais/saude/plano_sms_2005_2008.doc. Acessado em: 12ago2006, 2005.
33. Smith, K.S. & Huyck, H.L.O. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: Plumlee, G.S. & Logsdon, M.J. (Coordenadores), **The environmental geochemistry of mineral deposits**. USA: Society of economic geologists, Inc. Littleton, p. 29-69, 1999.
34. Toassi, R.F.C. & Abegg, A. Fluorose dentária em escolares de um município da Serra Gaúcha, Rio Grande do Sul, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, v. 21, n. 2, p. 652-5, 2005.
35. UNICEF – UNITED NATIONS CHILDREN’S FUND – UNITED NATIONS ORGANIZATION. **Water, environmental and sanitation (WES) China**. Disponível em: <http://www.unicef.cn/en/>. Acessado em: 23set2007, 2005.
36. Velásquez, L.N.M.; Fantiel, L.M.; Ferreira, E.F.; Castilho, L.S.; Uhlein, A.; Vargas, A.M.D.; Aranha, P.R.A. Fluorose dentária e anomalias de flúor em água subterrânea no município de São Francisco-Minas Gerais, Brasil. In: da Silva, C.R.; Figueiredo, B.R.; De Capitani, E.M.; da Cunha, F.G. (Coordenadores). **Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Naturais – Serviço Geológico do Brasil, p. 110-117, 2006.
37. WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Fluoride in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality**. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/fluoride.pdf. Acessado em: 15mai2006.

*Manuscrito recebido em: 25 de Abril de 2012
Revisado e Aceito em: 25 de Setembro de 2013*