

## 4 | Considerações gerais sobre o flúor na natureza

### 4.1. Caracterização físico-química do flúor

O flúor é um constituinte de ampla distribuição não só encontrado em todos os tipos de rochas e em águas, em diferentes quantidades, mas também em inúmeros organismos vivos. A concentração de fluoreto em águas naturais resulta do equilíbrio entre estas e os minerais das rochas que as reservam, da capacidade destes minerais em liberar flúor para a solução ou, ao contrário, de absorver este elemento da solução.

O flúor é o elemento mais leve do grupo dos halogênios, porém seu comportamento químico é distinto do grupo, sendo que algumas destas características são aparentes nas águas naturais (Lucas, 1988). É o mais eletronegativo dos elementos químicos, formando íons fluoreto em soluções. Não são conhecidos outros estados de oxidação, no entanto, variedades como a forma HF em águas de baixo pH são detectadas. Pode, ainda, ocorrer na forma de complexos formando ácido silícico, também em condições de baixo pH. Há a formação de estruturas de coordenação quatro ou seis, como  $\text{SiF}_6^{-2}$  ou  $\text{SiF}_4^{\circ}$ , sendo que a primeira predomina em ambientes vulcânicos (Roberson & Barnes, 1978). Em condições ambientais de superfície é mais freqüente encontrar formando complexos com alumínio, ferro e boro, em meios ácidos (Pitter, 1985). Ocorre naturalmente como um único isótopo com número de massa 18,998. O flúor é um elemento tipicamente litófilo e em suas mais altas concentrações, 850 - 1200 ppm, é encontrado em rochas ígneas alcalinas, ácidas e intermediárias. Quase nunca ocorre no estado elementar; a única ocorrência conhecida é em Wolsendorf, Bavária, e está associado a depósitos de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), onde o elemento ocorre no retículo cristalino daquele mineral como produto do bombardeamento radioativo de minerais paragenéticos de urânio. Então, a quase totalidade do flúor natural ocorre de forma combinada e, principalmente, em fase sólida, formando compostos por ligações iônicas.

Como características físicas, o flúor ( $\text{F}_2$ ), elemento livre, apresenta cor amarelo-claro e é altamente corrosivo, reagindo com praticamente todas substâncias orgânicas e inorgânicas. Além de ter características de odor pungente, detectável em concentrações de 20  $\mu\text{g/L}$ , que é abaixo da concentração prejudicial à saúde. Seu ponto de ebulição é  $-188,13^{\circ}\text{C}$  e o de fusão é  $-219,61^{\circ}\text{C}$ ; a densidade no estado líquido é de 1,512 e a entalpia

de dissociação é de 37,7 Kcal.

#### 4.2. O ciclo do flúor

O flúor é liberado das rochas por meio do intemperismo e migra para as águas. Neste processo, a solubilidade e a hidrólise dos minerais são importantes. Os minerais de maior solubilidade ou alterabilidade disponibilizam maiores quantidades de flúor para as soluções percolantes. Se a solubilidade ou alterabilidade dos minerais é baixa, o fluoreto é liberado lentamente para a solução e, neste caminho, pode ficar retido temporariamente nos minerais de argila.

Por esta razão, as águas continentais têm baixas concentrações do elemento e o transporte dos continentes aos oceanos é mais eficiente através de partículas em suspensão nos rios do que em solução. Nos oceanos, o íon fluoreto é trazido pelas chuvas e rios e removido pela incorporação nos organismos carbonáticos ou fixado nas argilas. A formação de fosforitos em ambiente marinho constitui-se em importante depósito sedimentar composto predominantemente de flúor-apatita. O ciclo do fluoreto é apresentado na Figura 4.1.

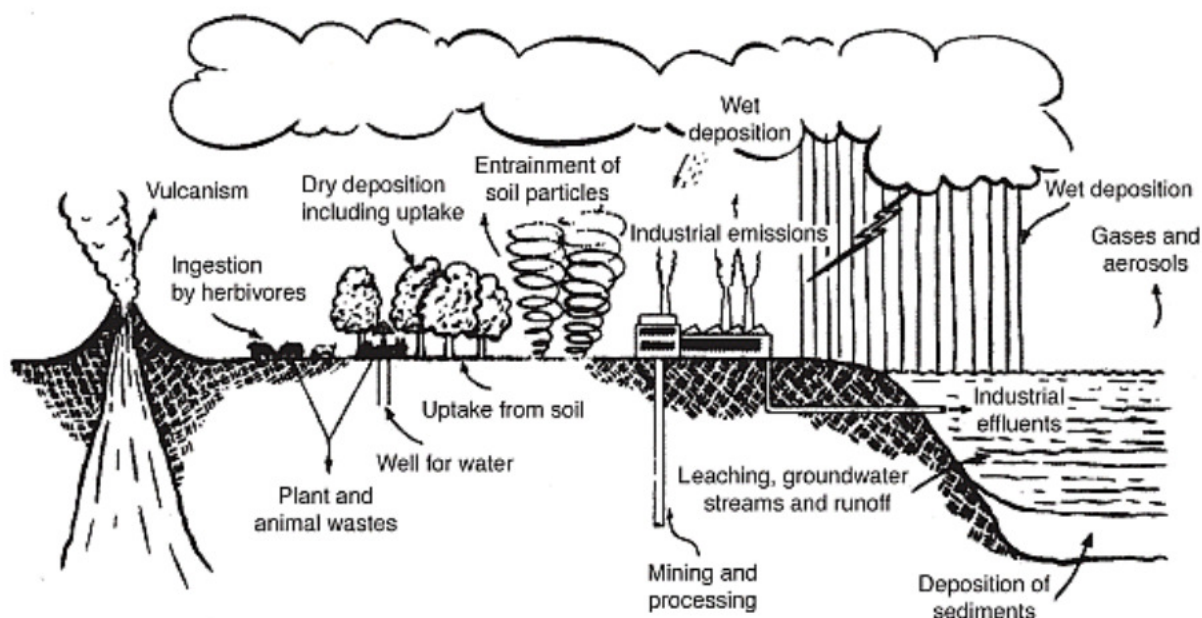


Figura 4.1. Trajetórias do fluoreto no ambiente (Weinstein & Davison, 2004).

#### 4.3. O Flúor nos ambientes naturais

O Flúor ocorre nos mais diversos ambientes e participa em distintos processos, como

destacamos a seguir.

#### 4.3.1. O flúor em rochas e minerais.

Nos minerais, os íons fluoreto e  $\text{OH}^-$  tem raio iônico muito similar, permitindo substituições isomórficas nas posições da oxidrila. O flúor também pode ser o ânion, maior em alguns minerais como fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), e topázio ( $\text{Al}_2\text{F}_2(\text{Si})_4$ ). Apatita, micas, e anfibólios nas rochas ígneas são freqüentes e respondem pelos teores de flúor encontrados.

Concentrações de flúor determinadas em rochas comuns variam de <100 a >1000 ppm. Foram registrados teores de 180 ppm para em arenitos, 180, 210 ppm em andesitos, 220 ppm em calcários, 260 ppm em dolomitas, 360 ppm em basaltos e 800 ppm em xistos (Weinstein & Davison, 2004).

Em minerais (Tabela 4.1) como fluorita, micas, apatitas e anfibólios, o flúor pode trocar com o radical hidroxila na estrutura cristalina durante a sua cristalização. A alteração por hidrólise pode aumentar a concentração de fluoreto nas águas sub-superficiais. Da mesma forma, ao longo do curso de migração destas águas, novos minerais de flúor podem precipitar, como fluorita -  $\text{CaF}_2$ , sellaita -  $\text{MgF}_2$  e fluorapatita -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

*Tabela 4.1. Minerais que contém flúor em sua composição, principal ocorrência e concentração média de flúor (Deer et al., 1997).*

Mineral	Ocorrência	Concentração de flúor (%)
Anfibólio (eckermanita)	Nefelina-sienito	2,69
Anfibólio (hornblenda)	Rocha ultrabásica	0,50
Anfibólio (oxi- hornblenda)	Latito	0,35
Anfibólio (pargasita)	Calcário metamorfizado	1,90
Anfibólio (riebeckita)	Aegerina-riebeckita sienito	0,30
Biotita	Quartzo latito	1,11
Biotita	Granito	0,85
Clorapatita	Quartzo-diorito	1,15
Criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )	Filão e Granito	30
Esfeno	Areia de praia	0,67
Flogopita	Mármore	0,62
Fluorapatita	Veio hidrotermal	3,73
Fluorita ( $\text{CaF}_2$ )	Veio e granito	49
Francolita (flúor-carbonatoapatita)	Lava alterada	5,60
Hidroxi-apatita	Terraço hidrotermal	0,16

Mineral	Ocorrência	Concentração de flúor (%)
Hidroxi-fluorapatita	Piroxênio-granulito	1,63
Lepidolita	Pegmatito	6,85
Manganoapatita	Pegmatito	3,41
Muscovita rósea	Pegmatito	0,91
Topázio	Riolito e veio hidrotermal	13,23 - 20,37
Turmalina (schorlita e rubelita)	Pegmatito	0,98

Estudos realizados com os complexos de alumínio, boro e ferro (Pitter, 1985) demonstraram serem estas as formas de flúor menos biologicamente ativas, pois formam ligações muito fortes em solução e não se dissociam para gerar o íon fluoreto.

Estimativas anuais de emissões de HF oriundas de vulcões mostram resultados na faixa de 7000 a 8600 kt (Halmer et al., 2002 em Weinstein & Davison, 2004). Entretanto, as concentrações decrescem rapidamente com a distância a partir do ponto de emissão, ficando restritas a poucos quilômetros.

O HF é a principal forma de flúor emitida por vulcões, mas outras formas como fluoreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), tetrafluoreto de sílica ( $\text{SiF}_4$ ), fluorsilicato de amônia ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ), fluorsilicato de sódio ( $\text{NaSiF}_6$ ), fluorsilicato de potássio ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ), e fluorborato de potássio ( $\text{KBF}_4$ ) são também verificadas. Ainda são reportadas a presença de fluoretos de sódio ( $\text{NaF}$ ), fluoreto de potássio ( $\text{KF}$ ), fluoreto de magnésio ( $\text{MgF}_2$ ) e fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ; Roholm, 1937 em Weinstein & Davison, 2004).

Em regiões de vulcanismo recente (Indonésia, Vesúvio, Katmai, Islândia, Havaí, México e Cordilheira dos Andes) são registrados altos teores de HF, sobretudo restritos a fumarolas ácidas e após eventos eruptivos, como uma significativa fonte de flúor da atmosfera (Vinogradov, 1959 em Licht, 2001) e conseqüente transferência para outros meios, como águas e solos.

A Tabela 4.2 apresenta faixas de concentrações de fluoreto nos principais tipos de rochas ígneas. A fluorita, como produto de cristalização tardia associada à calcita, piritita, apatita, barita, esfalerita, galena, calcedônia e quartzo, ocorre em rochas ígneas, como granitos, sienitos, pegmatitos e *graisens* (Deer et al., 1997). Pode também ser encontrada em drusas e cavidades de rochas vulcânicas. Nestas, foram registradas

concentrações de até 400 ppm em obsidianas no ambiente geologicamente ativo do *Rift* do Leste Africano (Macdonald & Gibson, 1969 em Gizaw, 1996). Nos pegmatitos graníticos foi determinada a temperatura de cristalização entre 45<sup>o</sup>-55<sup>o</sup>C. Em rochas alcalinas, a fluorita ocorre sob forma de veios ou disseminada em rochas do tipo nefelina-sienitos e carbonatitos. Em rochas metamórficas, a fluorita foi reconhecida dispersa na matriz de mica xistos silicificados

Em rochas sedimentares, o flúor é reportado por Hem (1985) para os tipos litológicos a seguir: arenitos – 220 ppm; folhelhos – 560 ppm; rochas carbonáticas – 112 ppm; carvão – de 40 a 480 ppm, e fosforitos de 22.400 a 41.000 ppm de flúor.

Em arenitos, foi relatada a presença de fluorita como constituinte do cimento, possuindo origem epigenética e temperaturas de formação entre 83<sup>o</sup> e 115<sup>o</sup>C. Ainda nas rochas sedimentares é encontrada em sedimentos calcários ricos em óleo.

Tabela 4.2. Faixas de concentração de flúor em rochas. Fonte: Gaciri & Davis (1993).

Teor de SiO <sub>2</sub>	Ácidas	Intermediárias	Básicas	Outros litotipos
Valor médio em ppm	790	210	360	Ultrabásicas 100
Litotipos mín. – máx.	Riolitos 260-1080	Andesitos 180-505	Basaltos 180-540	Carbonatitos 2,8 – 4,4%
	Ignimbritos 2750	-	Basaltos picríticos 820	Fonolitos 1100-1950

#### 4.3.2. O flúor em águas

Em decorrência do intemperismo, a interação rocha-solo-água pode favorecer ao enriquecimento em fluoreto nas águas subterrâneas, em muitos casos constituindo um problema de saúde pública. Em águas subterrâneas de gnaisses e granitos da Índia foram encontradas concentrações da ordem de 3,5 mg/L. Estas concentrações refletem uma proporção média de 0,8% do total de flúor determinado em rocha (Jacks et al., 2005). Adicionalmente, fontes antropogênicas, tais como a agricultura, através da aplicação de fertilizantes, fontes industriais, como a da indústria de alumínio e da fabricação de fertilizantes, podem aumentar substancialmente o teor de fluoreto.

Águas de fontes hidrotermais freqüentemente apresentam altas concentrações deste elemento.

A Tabela 4.3 apresenta concentrações médias deste elemento em ambientes aquáticos.

Tabela 4.3. Concentrações médias de fluoreto nos principais ambientes aquáticos. Fonte: Hem (1985).

Águas não poluídas	Concentrações médias – mg/L
Águas superficiais	0,1 - 0,4
Maioria dos rios do mundo	0,01 – 0,02
Águas subterrâneas	0,1 – 3,0
Oceanos	0.3 - 1.3

A grande variação de concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas vem sendo há muito tema de discussões sobre sua origem. Os estudos procuram relacionar esta questão a diferentes hipóteses: filiação litoquímica, controle tectônico e também a contribuição antrópica. O registro de fluoreto em águas subterrâneas é reflexo de inúmeros fatores. Dentre estes podem ser destacados:

- quimismo da rocha fonte;
- hidrotermalismo;
- tempo de residência;
- profundidade da captação;
- trajetórias de fluxo;
- condições hidrológicas das trajetórias.