

# O doseamento do flúor — Aplicações a águas minerais portuguesas<sup>(\*)</sup>

PELO

*Eng.º A. Herculano de Carvalho*

Professor do Instituto Superior Técnico de Lisboa

## RESUMO

Mencionam-se os métodos mais importantes de análise quantitativa do ião  $F^-$  e faz-se referência especial aos métodos recentes de Willard e Winter e aos colorimétricos baseados na reacção de de Boer. Descreve-se a técnica seguida na aplicação destes processos a algumas águas minerais e dá-se conta dos resultados assim obtidos.

De entre os metaloides mais comuns, se exceptuarmos talvez o boro, é sem dúvida o flúor aquêle cujo doseamento maiores dificuldades cria ao analista, exigindo-lhe cuidados e primores de técnica que só uma prática de laboratório bastante longa pode ensinar.

Referimo-nos evidentemente à dosagem que compreende separação quantitativa ou que se pode fazer directamente sobre uma mistura salina, pois que a determinação de iões em sais puros, se não oferece dificuldades, também não é problema de grande interesse prático.

Dosear o flúor numa rocha, num produto industrial complexo ou no resíduo duma água é tarefa sempre espinhosa — sabem-no bem todos aquêles que alguma vez dela se ocuparam. Mas últimamente alguma coisa se tem progredido neste campo e, por isso, o problema já se apresenta com maior simplicidade.

---

(\*) Comunicação apresentada ao Núcleo de Lisboa da Sociedade Portuguesa de Química e Física, em sessão de 26 de Março de 1936.

### Métodos de análise conhecidos até há pouco

Há que citar primeiramente o método clássico de precipitação no estado de  $F^2Ca$  inicialmente devido a Berzelius (1816) e ainda hoje universalmente aplicado para a separação do flúor e sua dosagem quando em quantidades apreciáveis. Leva-se a efeito essa precipitação em meio neutro ou alcalino, com  $Cl^2Ca$  e lava-se o precipitado de fluoreto com ácido acético diluído.

Numerosas modificações deste método foram indicadas com o fim de facilitar a filtração de  $F^2Ca$  e de diminuir a solubilidade deste sal (16 mmgr. por litro, em água destilada à temperatura normal). Citaremos a modificação de Rose (1849), de uso corrente nos laboratórios, e as mais modernas de Starck e Thorin (1), de W. D. Treadwell e Kohl (2) e a de Carrière e Rouanet (3).

Muito menos empregados têm sido os métodos de precipitação no estado de:  $(F^6Si)^3Th$ ,  $F^4Th$ ,  $FLi$ , todos indicados por Deladrier (4);  $F^6SiK^2$  (Stalba-1863),  $FCIPb$ ,  $F^6SiBa$  (Rose e Finkener-1871),  $F^3La$  (Meyer e Schulz (5)).

Um outro grupo importante de métodos filia-se na facilidade de obter compostos voláteis a partir do flúor ( $FH$  ou  $F^4Si$ ).

1) *Volatilização no estado de FH.*

a) Ataque do vidro. — Tratando um fluoreto por  $SO^4H^2$  todo o flúor se liberta no estado de  $FH$  que vai atacar um objecto de vidro previamente tarado; por diferença ter-se-á o pêso de  $F$ .

As aplicações quantitativas do método são devidas a Wilson (1852) e a Nicklès (1857).

b) Met. de Jannasch e Röttgen (1895) — O  $FH$  pôsto em liberdade por  $SO^4H^2$  é arrastado por uma corrente de  $CO^2$  para uma solução de  $OHNa$  onde depois se precipita o ião  $F^-$  pelo método de Berzelius-Rose.

c) Met. de Gautier e Clausmann (6) — É processo moroso e delicadíssimo mas bastante preciso e susceptível de ser aplicado ao resíduo das águas (quantidades mínimas de flúor).

Consiste resumidamente em precipitar o ião  $F^-$  no estado de  $F^2Ba$  tratando depois este sal com  $SO^4H^2$  em cadinho especial de ouro. O flúor volatiliza-se no estado de  $FH$  (e no de  $F^4Si$ , se houver sílica), sendo fixado por uma gôta de solução de  $OHK$  colocada sobre uma tampa falsa do cadinho. Desta solução elimina-se  $SiO^2$

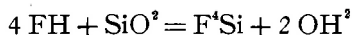
com  $\text{CO}^3\text{Am}^2$ , junta-se ao filtrado  $\text{SO}^4\text{Na}^2 + (\text{NO}^3)^2\text{Ba}$  e lava-se o precipitado resultante com álcool (primeiro a 95 % e depois a 65 %) de forma a eliminar  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}^3^-$  ficando só uma mistura de  $\text{F}^2\text{Ba}$  e  $\text{SO}^4\text{Ba}$ . A mistura é tratada mais uma vez com  $\text{SO}^4\text{H}^2$  por aquecimento a  $140^\circ$  durante 5 horas. O ácido fluorídrico que se liberta vai então atacar uma pequena quantidade de «flint-glass» pulverizado formando com o chumbo do vidro  $\text{F}^2\text{Pb}$ .

Eliminados os vestígios de  $\text{Cl}^2\text{Pb}$  por lavagem com álcool a 85 %, seca-se o vidro lavando-o seguidamente com um soluto de  $\text{ClO}^3\text{K}$  que dissolve todo o  $\text{F}^2\text{Pb}$ . Doseia-se então colorimetricamente o chumbo pelo  $\text{SH}^2$  e daqui se deduz a quantidade de flúor.

O processo foi pela primeira vez aplicado a uma água portuguesa (Gerez-Bica) por Clausmann, a pedido de Ferreira da Silva (v. «As águas termais do Gerez» por Ferreira da Silva e Pereira Salgado -- Pôrto, 1921).

2) *Volatilização no estado de  $\text{F}^4\text{Si}$ .*

A reacção base do processo é:



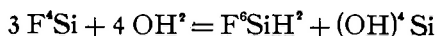
Determinando a perda de pêso da mistura: amostra +  $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{SiO}^2$  pode calcular-se a quantidade existente de flúor (Wöhler-1839).

O processo de Wöhler enferma porém de várias causas de erro.

— Fresenius (1866) foi o primeiro a indicar o caminho para conseguir uma determinação rigorosa utilizando a volatilização do flúor no estado de tetrafluoreto de silício.

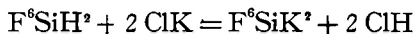
Foram muitas as modificações do mét. de Fresenius mas faremos referência unicamente a dois processos que são hoje clássicos e se encontram descritos com minúcia em qualquer bom tratado de Química Analítica (v. por ex. os tratados de Treadwell, Chesnau e o de Hilebrand e Lundell). São êles 1.º) o mét. de Fresenius-Carnot e 2.º) o de Penfield-Treadwell. Em qualquer deles o resíduo contendo o flúor é atacado a cêrca de  $140^\circ$  por  $\text{SO}^4\text{H}^2$  em presença dum excesso de  $\text{SiO}^2$  (quartzo, sílica precipitada, areia, vidro, etc). Produz-se  $\text{F}^4\text{Si}$  que se evola e é arrastado para uma solução de  $\text{ClK}$ .

É indispensável para uma recuperação total do flúor que toda a aparelhagem, a amostra e os reagentes sejam prèviamente desidratados, a-fim-de evitar a reacção:



que só deve ter lugar no vaso de absorção contendo o ClK.

O ácido hidrofluossilícico assim formado reage com o sal de potássio :



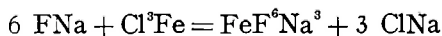
No mét. de Fresenius-Carnot filtra-se a solução absorvente (sol. alcoólica) e do pêso de  $\text{F}^6\text{SiK}^2$  se deduz o do flúor.

O mét. de Penfield-Treadwell é volumétrico; na solução alcoólica absorvente titula-se ClH libertado com soluto aferido de OHNa, em presença da cochenilha como indicador.

Adiante citaremos alguns aperfeiçoamentos recentes dêstes métodos; o met. de Penfield-Treadwell é correntemente empregado por Lepierre na análise das águas minerais.

— Como processos volumétricos citaremos ainda o de Offermann (1890) que se aplica às soluções de  $\text{F}^6\text{SiH}^2$  obtidas, por ex. pelo mét. de Fresenius. Trata-se duma titulação com OHK em presença da cochenilha.

— O mét. de Greef (7) baseia-se na reacção estudada por Guyot (1870):



Na modificação de Uebel (8) o mét. consiste em titular o fluoreto dissolvido em soluto de ClNa com  $\text{Cl}^3\text{Fe}$ , em presença de  $\text{SCN}^-$  como indicador.

Treadwell e Kohl (9) descrevem um processo potenciométrico baseado nesta reacção e utilizando o eléctrodo de referência «ferro-férrico».

— Norris e Scott precipitam o flúor, em presença da sílica, com excesso de solução aferida de  $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Ca}$ ; depois de filtrar e lavar com ácido acético, tratam o líquido com  $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$  para precipitar o excesso de  $\text{Ca}^{++}$  e avaliam êste excesso por diferença, titulando com permanganato (10).

— Resta referir o mét. gasométrico de Hempel e Oettel (1886), modificado por Scheffler (1899) e outros e, finalmente, vários processos calorimétricos.

Entre estes merece distinção o de de Boer e Basart (11) que

os seus autores apresentaram como mét. volumétrico mas que é base dos mét. colorimétricos modernos. A reacção fundamental (reacção de de Boer) consiste na descoloração da laca de zircónio-alizarina pelo flúor. A laca é vermelho-púrpura e as soluções contendo  $F^-$  ou  $F^+Si^{--}$  fazem virá-la para um tom amarelo esverdeado.

### Métodos mais recentes

Como catiões precipitantes do flúor utilizáveis volumetricamente foram indicados, além do tório, o ítrio (F. J. Frere) (12) e o cério (Kurtenacker e W. Jurenka (13), G. Batchelder e V. W. Meloche (14), Allen e Furman (15).

O mét. de Allen e Furman é potenciométrico e estes mesmos autores descreveram ainda um outro método de dosagem do flúor no estado de  $F(C^6H^5)_3Sn$  (16).

Os processos colorimétricos ultimamente propostos são muito numerosos e derivam na sua maioria da reacção de de Boer; outros baseiam-se na acção descorante do flúor sobre vários sais ou iões corados:  $(SCN)^+Fe$ ,  $TiO^{4--}$ , etc. Citaremos os de Margaret D. Forster (17, 18), Kolthoff e Stansby (19), Smith e Dutcher (20), Thompson e Taylor (21), Pavelka (22), Feigl (23), Alimarin (24), Szegoe e B. Cassoni (25), etc. Alguns não são mais que simples adaptações.

— Entre os aperfeiçoamentos do mét. de volatilização no estado de  $F^+Si$  há que preferir especialmente o de Casares (26) que pôs em evidência a importância que tem a natureza da sílica empregada. Depois de um exaustivo estudo experimental, Casares verificou a vantagem de usar vidro moído em vez de quartzo ou de sílica precipitada, o que torna a recuperação do flúor integral e permite abreviar muito a operação. O mesmo A. descreve com Salinas (27) um mét. clorimétrico fundado na reacção de de Boer.

Ainda sobre o método de volatilização citaremos as contribuições de W. D. Armstrong (28) e de Herlemont e Delabre (29).

### Mét. de Willard e Winter

De entre os métodos ponderais e volumétricos que mencionámos, aqueles que são aplicáveis à determinação rigorosa de pequenas quantidades de flúor teem o inconveniente de serem delicados

ou muito trabalhosos. Em especial a volatização no estado de  $F^4Si$  — que conduz sem dúvida a resultados precisos — *exige sempre a secagem perfeita da vidraria e dos reagentes.*

O inconveniente desaparece completamente no mét. de volatização no estado de  $F^6SiH^2$  que, por outro lado, se executa com aparelhagem muito simples.

Se não estamos em erro, o processo foi aconselhado pela primeira vez por I. Tananaeff (30), mas tornou-se conhecido através do trabalho de Willard e Winter (31) que o estudaram cuidadosamente e o completam com a escolha dum excelente método volumétrico: titulação com soluto aferido de  $Th^{++++}$  em presença do complexo de zircónio-alizarina como indicador. O método dos autores engloba pois a separação e a dosagem; é relativamente simples, rigoroso e duma grande sensibilidade.

Amstrong (32) propõe que se empregue como indicador simplesmente o vermelho de alizarina que dá também com o tório uma laca cor de rosa.

No nosso trabalho adoptamos esta modificação que achamos cómoda. Serviu-nos ainda de guia a adaptação do mét. de Willard e Winter ao caso das águas, feita por Boruff e Abbot (33).

### Método colorimétrico

Querendo comparar os resultados do mét. de Willard e Winter com os que se obtêm directamente por um processo colorimétrico, decidimo-nos, quanto a este último, pela técnica de Sanchis (34) modificada como adiante diremos,

Sanchis parte do processo de Thompson e Taylor já citado (que por sua vez se baseia na reacção de de Boer) e aperfeiçoa-o com felicidade.

A dificuldade da aplicação quantitativa desta reacção às águas reside no facto destas conterem geralmente certos iões ( $SO_4^{--}$ ,  $SH^-$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ , etc.) que interferem na acção descórante do flúor sobre a laca.

Ora, em vez de usar padrões cuja fabricação exige o prévio conhecimento da composição da água a analisar (Thompson e Taylor), Sanchis resolve o problema juntando a esta e a cada padrão quantidades iguais de  $ClH$  e  $SO_4H^2$ .

Nestas condições o Autor verificou que as percentagens normalmente existentes nas águas dos referidos iões não chegam para produzir interferência.

A escala de padrões de Sanchis convém para as águas potáveis e para águas minerais não muito ricas em flúor; para águas minerais muito ricas tivemos de escolher outra escala. Por outro lado, desejando atingir maior rigor, usámos colorímetros para a apreciação dos tons finais da reacção.

### Prática dos processos usados

#### 1) MÉT. VOLUMÉTRICO

Os reagentes necessários são os seguintes:

a) Solução de vermelho de alizarina (alizarina-sulfonato de sódio) a 0,05 ‰ em água.

b) Sol. de nitrato de tório com uma concentração tal que 1 c. c., corresponda aproximadamente a 1 mmgr. de flúor, aferida como adiante se dirá.

c) Sol. aferida de FNa : 1 c. c. = 1 mgr de F. Partimos do sal puríssimo Merck previamente doseado pelo método do fluoreto de cálcio e pesamos a quantidade correspondente a 1 gr. de F, prefazendo o volume de 1 litro com água destilada.

d) Álcool *neutro* a 95°.

e) Sol. de ClH diluído a 1:50.

— A aferição da solução de tório faz-se rigorosamente pelo método condutimétrico por nós descrito (35). Mas como convém trabalhar com solutos titulantes mais diluídos (1 c. c. = 0,2 mgr. de F) e neste caso se torna mais delicada a operação condutimétrica, proceder-se-á assim: Deita-se num pequeno copo de Boémia de forma alta 1 ou 2 c. c. da sol. de FNa c), 20 c. c. de água destilada e 20 c. c. de álcool neutro; juntam-se 3 gotas de a) e gotas de ácido e) até viragem para amarelo e depois disto mais uma única gota de e). Num balão graduado de 100 c. c. faz-se a diluição exacta a 1/5 do sol. b) e enche-se com este líquido uma microbureta. A titulação do líquido hidro-alcoólico contendo o flúor faz-se então lentamente e agitando sempre até obter um tom róseo fraco.

Deve fazer-se um ensaio testemunha com 20 c. c. de água destilada e igual volume de álcool contendo também 3 gotas de *a*) virado a amarelo com gotas de *e*) e mais uma gota do mesmo ácido; tal ensaio indica-nos a correcção a fazer em qualquer titulação, isto é o volume da solução de tório que é necessário para conseguir o tom róseo (cerca de 0,03 c. c.). Obtém-se assim o título exacto do soluto.

Com qualquer líquido a analisar procede-se semelhantemente. Aconselhamos fazer sempre um ensaio em triplicado reservando uma das amostras para uma titulação orientadora e titulando depois as outras em presença duma testemunha contendo uma quantidade conhecida de flúor da mesma ordem de grandeza que a das amostras a dosear e que se titulou previamente até à equivalência. Este artifício presta grandes serviços a princípio quando se não tem ainda bem presente a intensidade do tom róseo que corresponde ao fim da reacção; por outro lado eliminam-se assim os erros provenientes da adsorção da laca pelo precipitado de  $F^4Th$ , que para quantidades grandes de flúor são de considerar. Por esta mesma circunstância convém ainda não escolher amostras com mais de 1 mgr. de F.

— Para obter as amostras que são directamente tituladas é preciso primeiro volatilizar o flúor existente na água a analisar. Seguimos aqui quasi à risca a técnica de Buroff e Abbot.

Emprega-se um balão de destilação de 250-300 c. c. de capacidade com a rôlha atravessada por dois furos, um para o termómetro, que deve mergulhar no líquido e outro para um tubo terminando em ponta capilar que vai até ao fundo do balão. Este tubo está ligado a um reservatório munido de torneira (balão ou funil de decantação) que contém água destilada. O tubo abdutor do balão (fig. 1) liga-se a um refrigerante e recebe-se o destilado num pequeno balão de colo largo.

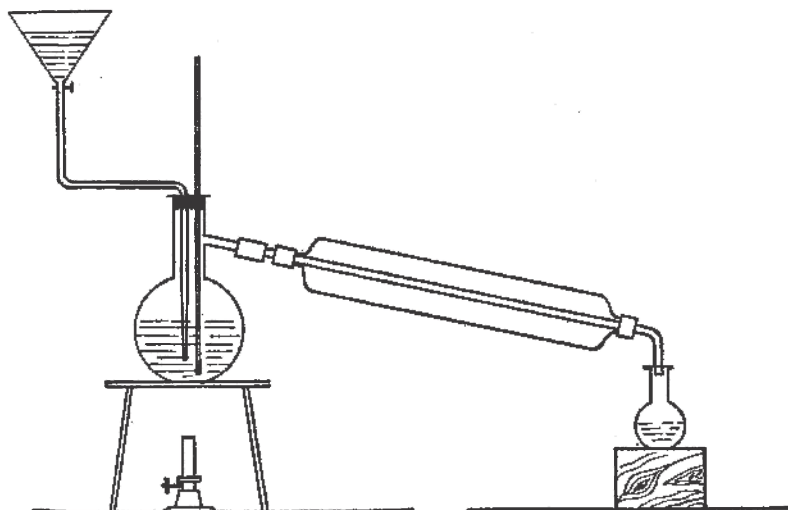
Se a água contiver de 4 a 10 mgr. de F por litro empregam-se 50 c. c.; para águas mais ricas é conveniente partir de 25 c. c. e adicionar igual volume de água destilada; se a água tem menos de 4 mgr., é necessário partir dum volume convenientemente escolhido e concentrar primeiro até 50 c. c., no próprio balão de destilação, depois de ter alcalinizado francamente com soda N/5 (em presença da fenolftaleína, por exemplo). Aos 50 c. c., iniciais



ou resultantes da concentração, adiciona-se 20 c.c. de ácido sulfúrico concentrado puro (ou de ácido perclórico a 60 %), alguns fragmentos de vareta de vidro e um pedaço de fio ou lâmina de platina (para regularizar a ebulição).

O balão assenta sobre um quadrado de amianto com um furo circular de diâmetro adequado por onde incide a chama dum bico de gás.

O líquido deve começar a ferver a 110° (se assim não fôr, juntar um pouco de água destilada); deixa-se em seguida ir subindo a temperatura até 135° e nessa altura conserva-se a temperatura de



*Fig. 1*

ebulição entre 130-140° constantemente, por adições periódicas de água através do tubo capilar. A operação dá-se por terminada quando tenham destilado cerca de 100 c.c. de líquido.

Tira-se então o balão com o destilado, alcaliniza-se este com soda e concentra-se até cerca de 10 c.c. Depois de arrefecer, filtra-se sobre um filtro muito pequeno para o copo de titulação e lava-se por três vezes com água destilada o balão e o filtro (o líquido total deverá ter o volume de 20 c.c.). Junta-se então 20 c.c. de álcool neutro, etc., procedendo-se como se disse atrás para a

aferição do soluto de tório. Faz-se o cálculo em relação ao título deste soluto e ao volume da água donde se partiu.

A evaporação do líquido destilado é ainda um defeito do método; certos aniões, como  $\text{CO}_3^{3-}$  e  $\text{Cl}^-$ , são deslocados pelo  $\text{SO}_4\text{H}^2$  ou pelo  $\text{ClO}_4\text{H}$  e passam para o destilado; e quando neutralizamos este pela  $\text{OHNa}$  formam-se soluções de salinidade e de poder também variáveis o que pode dificultar a apreciação do tom de viragem do vermelho de alizarina. A questão do pH da amostra a titular tem importância nesta viragem, como tivemos ocasião de verificar. Posteriormente apareceu um estudo interessante sobre o assunto onde os autores, W. M. Hoskin e Ferris (36), propõem que se tamponizem sempre os líquidos alcoólicos que se usam na titulação. Julgamos porém que, no nosso caso, apenas haverá que considerar este ponto para os destilados de águas que contenham grande quantidade de aniões deslocáveis pelos ácidos fixos.

## 2) MÉT. COLORIMÉTRICO DIRECTO.

As vantagens dos mét. colorimétricos são evidentes: se fôr possível, como no mét. de Sanchis, eliminar de modo simples a interferência de certos iões (pelo menos quando o teor destes não ultrapasse certos limites), não haverá que fazer separação prévia, trabalhando-se sobre a água tal e qual.

Já referimos as dificuldades da utilização da reacção de de Boer como base dum método quantitativo seguro. Acrescentamos agora que, se o tom resultante da descoloração é função da quantidade inicial da laca, também é verdade que para cada valor dessa concentração se nota uma diminuição de sensibilidade na região dos teores mais elevados de flúor.

Assim, verificamos que da escala usada por Sanchis (de 0 a 0,3 mg. de  $\text{F}^-$  em 100 c. c.) só é aconselhável que se utilize a zona que vai até 0,2 mg. ou, melhor até 0,15. Nesta região a sensibilidade é excelente. Para águas que conteem mais de 3,0 mg. de  $\text{F}^-$  por litro há que empregar menores volumes ou — o que é preferível em águas muito ricas — adotar outras escalas construídas com maiores quantidades de zircónio-alizarina.

Em tais condições pudémos fazer doseamentos bastante precisos examinando os solutos corados no fotómetro gradual de Pulfrich-Zeiss ou no colorímetro fotoeléctrico de Lange-Altman.

Indicamos a seguir a técnica seguida por nós.

I — *Águas contendo até 5 mgr. de  $F^-/L$ .*

Reagentes: *a)* Soluta aferido de FNa tal que 1 c. c. = 1 mg. de F.

*b)* Sol. de alizarina-sulfonato de sódio a 0,17 % em água.

*c)* Sol. de  $(NO_3)_2Zr.5 OH^2$  a 0,87 %.

*d)* Juntar *b)* e *c)* pouco a pouco e agitando. Deixar repousar umas horas e diluir exactamente a 1/5 com água.

*e)* CIH aproximadamente 3 N.

*f)*  $SO_4H^2$  aproximadamente 3 N.

Preparação da escala: A cada um de 7 balões de Erlenmeyer de 250 c. c. de capacidade juntar respectivamente 0, — 0,25 — 0,5 — 0,75 — 1,0 — 1,25 — 1,50 c. c. do sol. *a)* previamente diluído com rigor a 1/10. Prefazer em cada balão o volume aproximado de 90 c. c. com água destilada. Tratar depois cada termo da escala como as amostras a dosear.

Prática — Para um balão igual aos da escala medem-se rigorosamente 50 ou 25 c. c. da água a analisar que deve ser perfeitamente límpida (filtrar se fôr preciso). Prefaz-se o volume aproximado de 90 c. c. com água destilada e junta-se 2 c. c. de *e)*, 2 c. c. de *f)* e 2 c. c. de *d)*. Aquece-se rapidamente até à ebulição e retira-se logo que esta comece. No dia seguinte passa-se o líquido para um balão graduado de 100 c. c. e completa-se este volume com as águas de lavagem.

Procede-se análogamente com os vários termos da escala e examina-se a cor no fotómetro de Pulfrich em câmaras de 150 mm. e com o filtro corado *S 50*. As percentagens de absorção dos termos da escala (em relação, por ex., à da água destilada contida em câmara de 150 mm.), ou os coeficientes de extinção respectivos, servem para construir uma curva, função das quantidades de flúor, que nos dá facilmente o teor dêsse ião nas águas ensaiadas.

Convém fazer determinações em série e verificar de cada vez a constância da curva padrão.

II — *Águas com mais de 5 mg. de  $F/L$ .*

Os solutos são aqui os mesmos que anteriormente com excepção de *d)* que é agora:

*d*) Juntar volumes iguais de *b*) e *c*) pouco a pouco e agitando. Deixar repousar umas horas e diluir exactamente a 1/2.

Preparação da escala: Em cada um de 6 balões de Erlenmeyer de 250 c. c. deitar respectivamente 0—2,5—5,0—7,5—10,0—12,5 c. c., do sol. *a*) diluído exactamente a 1/10. Juntar água distilada até cerca de 90 c. c.

Prática: Medir 50 c. c. da água a analisar que deve ser límpida.

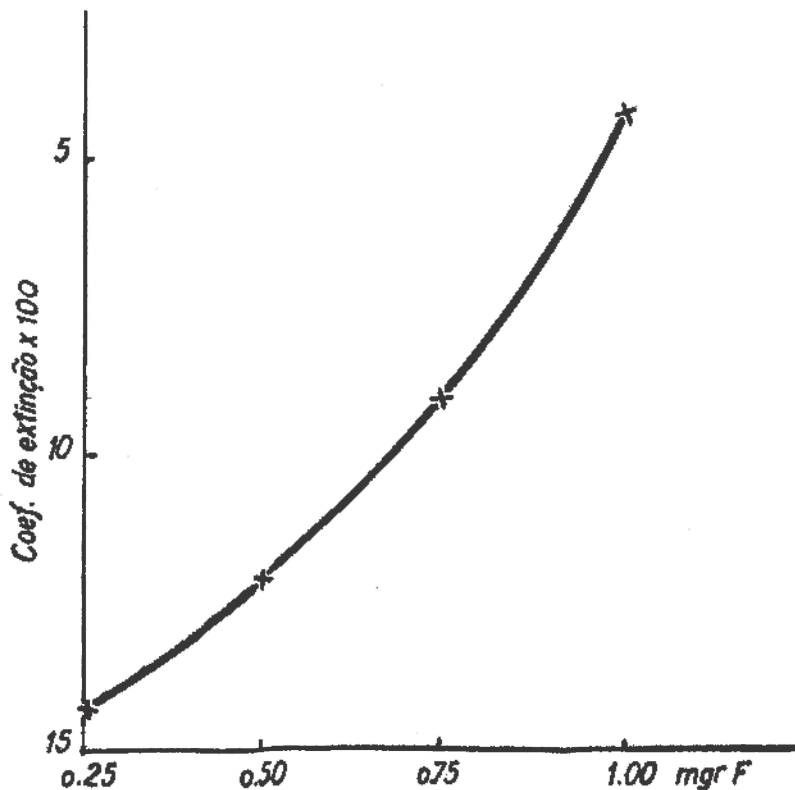


Fig. 2

Fazer 90 c. c. com água distilada e adicionar 2 c. c. de *e*), 2 c. c. de *f*) e 3 c. c. de *d*). Proceder em seguida como no caso anterior.

O exame colorimétrico pode fazer-se no fotómetro gradual sob espessura menor que a indicada. Nós empregámos o colorímetro de Lange, trabalhando com a sensibilidade normal e sem filtro; a curva obtida está representada na fig. 2.

\*

\* \*

### Resultados obtidos com águas minerais portuguesas

No caso das *águas sulfúreas sódicas*, as quais se mostraram excepcionalmente ricas de flúor, comparámos os métodos volumétrico e colorimétrico.

Para eliminar a hipótese da interferência do ião  $\text{SH}^-$  trabalhamos sempre com amostras suficientemente arejadas ou tratadas previamente com  $\text{O}^2\text{H}^2 + \text{OH}$  Am. Em qualquer das amostras submetidas à análise não era já possível pôr em evidência a presença daquele ião pela reacção do nitroprussiato.

Só a princípio empregámos o tratamento pela água oxigenada que depois reconhecemos ser dispensável e que tinha o inconveniente de exigir uma correcção final em virtude de existir flúor naquele reagente (3 mg. em 100 c. c. na amostra de que dispúnhamos).

Pelo que diz respeito aos reagentes do mét. de volatilização, os ensaios testemunhas que fizemos mostraram a necessidade duma correcção de 0,06 c. c. do sol. de tório, o que dava uma dedução total de 0,09 c. c. entrando em linha de conta com a viragem.

— A princípio obtivemos com o mét. de volatilização valores bastante discordantes e em regra elevados; isto deu-se enquanto não conseguimos regularizar a ebulição evitando o arrastamento accidental de ácido.

Para as águas carbonatadas muito mineralizadas e carbogassas os resultados mantiveram-se porém menos concordantes a despeito de várias tentativas nossas para averiguar as causas dos erros (eliminação prévia de  $\text{CO}^2$  pelo vácuo, por ex.). O assunto merece estudo especial se bem que não seja difícil prever aquelas causas. Assim no mét. de volatilização há que concentrar as águas no próprio balão de destilação para evitar perdas (o que nós não fizemos); por outro lado há que considerar a salinidade e o poder tampão do destilado. No mét. colorimétrico é necessário não esquecer a elevada taxa salina das águas em questão que repõe a hipótese da interferência de iões, mesmo para o processo de Sanchis. O certo é, porém, que para a água de Salus encontramos sempre números muito próximos (v. tab. III).

— Depois de estarmos senhor da técnica respectiva, verificámos por várias vezes o rigor do met. de Willard e Winter.

Assim, por ex.

50 c. c. de água bidistilada + 0,5 mg. de F (0,5 c. c. do sol. padrão) deram por esse método 0,48 mg. de F

50 c. c. da água de Lisboa com a mesma quantidade deram 0,51 mg. de F

Para cada água mineral examinada por esse método fazíamos pelo menos 3 ensaios de destilação seguida de titulação.

Para dar ideia do afastamento dos valores de vários ensaios citamos os números referentes à água do Gerez sobre a qual realizámos 8 determinações.

TABELA I

	mgr./litro de F	
1.º ensaio . . . .	16,7	} (Ebulição tumultuosa; arrasamento de ácido)
2.º » . . . .	17,2	
3.º » . . . .	14,6	
4.º » . . . .	14,3	
5.º » . . . .	14,4	
6.º » . . . .	14,4	
7.º » . . . .	14,9	
8.º » . . . .	14,6	
Média . . . .	14,5	

— Por curiosidade praticámos em algumas águas a titulação directa pelo soluto de tório sem prévia separação dos outros iões; encontrámos, como era de esperar, números diferentes, se bem que, em alguns casos, bastante aproximados dos números reais. Assim, para Entre-os-Rios, achamos directamente 20 mgr./L; para Gerez (Bica) 16 mgr., valor elevado.

— Os resultados expressos na tabela II e parte dos da tabela III foram já apresentados em nota à Academia (37). Na coluna «Vol» veem os valores do método de volatilização e na outra «Col» os do método colorimétrico. Os números referem-se a mgr. de F por litro.

TABELA II

Nascente	Vol.	Col.
Aregos. . . . .	19,3	19,6
Entre-os-Rios . . . .	20,1	19,8
Felgueira . . . . .	16,4	16,2
Moledo. . . . .	17,2	17,6
S. Pedro do Sul . . .	17,8	—
C. da Saúde . . . . .	18,8	19,4
S. Vicente. . . . .	18,3	19,0
Vizela . . . . .	22,4	22,8
.....		
Caldas da Rainha . .	—	1,5
Monte Real . . . . .	—	1,2

TABELA III

Nascente	Vol.	Col.
Vidago 1 . . . . .	3,8	3,0
Vidago 2 . . . . .	3,7	—
P. Salgadas: D. Fer-		
nando . . . . .	2,8	2,4
G. Alcalina . . . . .	3,0	2,3
Penedo . . . . .	3,8	2,4
Sálus . . . . .	7,6	7,9
Sabroso . . . . .	—	2,2
Gerez . . . . .	14,5	14,2
Chaves . . . . .	8,0	8,3
Monção . . . . .	11,0	11,6

OBS. — Quando não se indica o nome da fonte, entende-se que se trata da nascente principal. As águas da tabela II são *sulfúreas*, as 8 primeiras sulfúreas *sódicas* e as 2 últimas *cálcicas*.

— Uma vez averiguado que, com excepção de certas águas carbonatadas muito mineralizadas, os números obtidos pelo mét. de volatilização eram muito próximos dos números do processo colorimétrico, empregamos exclusivamente este último para as outras águas, muito menos fluoretadas.

TABELA IV

Nascente	Flúor (mgr./litro)
Cucos . . . . .	1,8
Curia . . . . .	1,1
Moura . . . . .	0,35
Pizões . . . . .	0,40
Estoril . . . . .	0,54
Melgaço . . . . .	0,53
Foz da Certa. . . . .	0,42
Caramulo (Barreiro) . . . .	0,50
Luso. . . . .	0,42
Caria . . . . .	0,72
Cambres . . . . .	0,40
Monfortinho . . . . .	0,42
Abrunhosa . . . . .	0,19

— Examinada pelo mét. colorimétrico, a água de Lisboa apresentou um tom muito próximo do 0 da escala padrão de Sanchis.

#### APRECIAÇÃO DOS RESULTADOS.

Pelo exame das tabelas II e III verifica-se que, à parte a excepção acima referida, a concordância entre os métodos de volatilização e colorimétrico é muito satisfatória. Para águas hipo — ou mèsò — salinas de outros tipos é de prever uma conclusão idêntica; simplesmente estas águas, se não fôrem ricas em flúor, terão de ser concentradas com precaução quando as quisermos analisar pelo mét. de Willard e Winter.

— Confessamos a nossa surpresa ao determinarmos os valores da tab. II que mostram a excepcional riqueza de flúor das nossas águas sulfúreas primitivas. Apenas para uma única água dèste tipo (T. de S. António-Celorico) se tinha verificado o facto, empregando primeiro o mét. de Gautier e Clausmann executado, a pedido de Lepierre, pelos próprios autores, que a acharam muito rica (v. 2.<sup>a</sup> cit. de (6)).

Lepierre mais tarde repetiu a análise servindo-se do proc. de Treadwell-Penfield e encontrou 10 mg. de F/L. Vemos agora que se não trata dum caso espúrio mas da regra geral.



A associação dos iões  $\text{SH}^-$  e  $\text{F}^-$  demonstra, segundo a conhecida teoria de Gautier, a origem profunda das águas. Veja-se a grande diferença nas respectivas percentagens de flúor das águas sulfúreas sódicas e das águas sulfúreas cálcicas (tab. II). Estas últimas (Caldas da Rainha e Monte Real) são quimicamente análogas às primeiras quanto ao anião característico; mas a sua génese é inteiramente outra.

— Na tab. II destaca-se a água de Vizela com 22,6 mg./L (média dos dois métodos) o que corresponde a 49 mg. de FNa ou sejam 14,3 % do resíduo sêco e qualquer das outras águas dêste tipo apresenta-se com mais de 16 mg. F/L. Também se nota que Entre-os-Rios, Aregos, Caldas da Saúde e S. Vicente teem quasi o mesmo teor de flúor.

— A água do Gerez (Bica) continua a ser, entre as águas portuguesas não sulfúreas, aquela que possui a cota mais alta do elemento em questão: 14,3 mg. (Clausmann encontrara 12,1 e Sousa Reis, em 1885, 10,3 mg.).

Logo a seguir vem Monção com 11,3 e depois Chaves com 8,2.

— No tipo das águas bicarbonatadas sódicas, carbogasosas, aparece Sálus como muito rica e tôdas as restantes podem considerar-se como bastante ricas.

— Da tab. IV notamos Cucos e Curia, com mais de 1 mg., e ainda a água de Caria que é muito pouco mineralizada. Em tôdas as outras, excepto a de Abrunhosa, a percentagem de flúor é praticamente a mesma.

Antes de terminar, queremos agradecer ao Sr. Prof. Ch. Lepierre, presidente do I. de Hidrologia de Lisboa, por intermédio de quem conseguimos as várias amostras de águas. Algumas omissões involuntárias houve da nossa parte, mas raras foram as empresas concessionárias que deixaram de corresponder ao nosso pedido.

Faremos notar que a classificação «por teores de flúor» é uma classificação estritamente de ordem química e nada tem que ver, em regra, com a excelência terapêutica das águas.

## CONCLUSÕES

1.º — O método de doseamento do flúor por volatilização no estado de ácido hidrofluossilícico seguida de titulação com sal de tório, devido a Willard e Winter, presta-se geralmente muito bem, na adaptação de Boruff e Abbot, ao caso das águas minerais e tem incontestáveis vantagens sobre os outros métodos até hoje conhecidos.

2.º — Também o processo colorimétrico adaptado por Sanchis se pode aplicar ao mesmo caso, sendo os resultados concordantes com os do método anterior.

3.º — Faz-se uma restrição para certas águas muito mineralizadas que devem ser estudadas especialmente.

4.º — A aplicação desses métodos a algumas águas portuguesas, revelou a existência de elevadas percentagens de fluoreto-ião nas nossas águas sulfúreas não degeneradas.

Lisboa, 26 de Março de 1936.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Z. anal. Chem. 51 (1912) pg. 14 (G).
- (2) Helv. chim. Acta 9 (1926), pg. 478 (G).
- (3) C. R. 189 (1929) pg. 1281 — V. também Carrière e Janssen C. R. 190 (1930) pg. 1127.
- (4) Chem. Weekbl. 1, (1904) pg. 324 (G).
- (5) Z. ang. Chem., 38 (1925) pg. 203 (G).
- (6) Bull. Soc. Chim. 11 (1912) pg. 872; C. R. 158 (1914) pg. 1389.
- (7) Ber. 46 (1913) pg. 2510 (G).
- (8) Chem. Ztg. 49 (1925) pg. 701 (G).
- (9) Helv. Chim. Acta 9 (1926) pg. 476 (G).
- (10) Ind. Eng. Chem. 16 (1924) pg. 703 (G).
- (11) Z. anorg. Chem. 152 (1926) pg. 203 (G).
- (12) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed. 5, (1933) pg. 17.
- (13) Z. Anal. Chem. 82 (1930) pg. 215 (Z).
- (14) J. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) pg. 2131.
- (15) Ibidem, 55 (1933) pg. 90.
- (16) Ibid. 54 (1932) pg. 4625.
- (17) Ibid. 54 (1932) pg. 4464.
- (18) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed. 5 (1933) pg. 234.
- (19) Ibid. 6 (1934) pg. 118.

- (20) Ibid. pg. 61.
- (21) Ibid. 5 (1933) pg. 87.
- (22) Mikrochemie, 6 (1928) pg. 149 (Z).
- (23) Ibid. 7, (1929) pg. 13 (Z).
- (24) Z. anal. Chem. 81, (1930) pg. 8 (Z).
- (25) Gion. Ch. Ind. Applic. (1933) pg. 599.
- (26) An. Soc. Esp. Ch. Fis. 27 (1929) pg. 141.
- (27) Rev. Acad. Sc. Madrid 32 pg. 88.
- (28) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed. 5 (1933) pg. 315.
- (29) C. R. 196 (1933) pg. 1502.
- (30) Chem. J. Ser. B. J. angew-Chem. (russo) 5 (1932) pg. 834 (Z).
- (31) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed. 5 (1933) pg. 7.
- (32) J. Amer. Chem. Soc. (1933) pg. 1741.
- (33) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed., 5 (1933) pg. 236.
- (34) Ibid. 6 (1934) pg. 134.
- (35) Comunicação à Academia das Ciências, 1934.
- (36) Ind. Eng. Chem.-Anal. Ed. 8 (1936) pg. 6.
- (37) Sessão de 5-3-1936. V. «Técnica» 73 pg. 335.

— As referências marcadas (G) foram tiradas de «Gmelins Handb. d. anorg. Chem.» Syst. n. 5: Fluor.

— (Z) indica que a referência se encontrou na «Zeitschr. f. anal. Chem.» nos artigos de Frommes, fasc. 5.º e 6.º, vol. 96, pg. 211 e fasc. 7.º e 8.º, vol. 99, pg. 301 (1934).

— O resto da bibliografia consultou-se directamente.