

Físico-química das águas

POR

A. Herculano de Carvalho

Cálculo dos teores dos ácidos fracos e de suas bases conjugadas ⁽¹⁾

Em artigo publicado no ano passado (1), mostrámos como o cálculo da concentração de «CO₂ livre» duma água feito a partir dos valores do pH e da alcalinidade de titulação e com base nas expressões das «actividades relativas», conduzia a resultados idênticos aos da determinação neutrimétrica de CO₃H₂, com a vantagem de nos pôr ao abrigo dalguns erros experimentais a que esta titulação directa está sujeita.

Limitámo-nos a considerar o caso mais corrente nas águas «potáveis» ou para fins industriais, isto é, quando $\text{pH} < 8,35$, que é também a região onde o teor do ácido carbónico tem valor numérico apreciável.

Interessa-nos agora generalizar o processo de cálculo, estendendo-o à zona alcalina e aproveitar o ensejo para melhor sistematizar o assunto e tornar o cálculo mais fácil de aplicar na prática vulgar da análise de águas.

A presente nota tem este objectivo e é completada com alguns exemplos de aplicação a águas minerais portuguesas.

(1) Trabalho realizado pelo Instituto de Hidrologia de Lisboa, no Laboratório de Química Analítica do Instituto Superior Técnico.

Para estas, qualquer que seja a zona da sua acidez «actual», é preferível sempre partir do valor, dado pela análise, da concentração de «CO₂ total», reservando a alcalinidade de titulação para verificar a legitimidade dos resultados obtidos pelo cálculo ou a justeza dos outros dados analíticos.

Determinações experimentais. — A acidez actual deve determinar-se electrometricamente com o eléctrodo de vidro, a $\pm 0,02$ pH.

Os outros eléctrodos usuais e o método colorimétrico dão valores por vezes bastante afastados (2) sobretudo em águas pouco tamponizadas. O emprego do próprio eléctrodo de hidrogénio exige técnica sempre delicada e é por isso de pôr de parte mesmo nos casos em que não seja de recear o seu «envenenamento».

A medida deve fazer-se junto à nascente, na vizinhança de 25°, recebendo a água directamente no vaso de medida ou em ampola de Pyrex que se enche completamente e se veda com rolha esmerilhada, arrefecendo (ou aquecendo) exteriormente até que a água atinja aquela zona de temperatura (entre 18 — 32°) (1).

Quando se trata de água muito quente, far-se-á passar directamente da nascente através duma serpentina arrefecida exteriormente, recebendo-a, sem contacto com o ar, na ampola.

É de admitir ainda o transporte da amostra dentro da ampola até ao laboratório onde se fará então a medida do pH. Se a ampola estiver munida de tubo de escoamento curto e largo e a torneira, esmerilhada, tiver orifício de passagem de igual calibre, não haverá praticamente perda de CO₂ ao passar para o vaso de medida (3). Para certas águas julgamos até que há vantagem em fazer a medida algumas horas depois da colheita a fim de deixar estabelecer um estado de equilíbrio que não existiria na emergência. Adiante, nos exemplos de aplicação, faz-se referência a esta hipótese.

(1) Se bem que o assunto não tenha sido investigado, é de supor, dada a baixa concentração salina da maior parte das nossas águas minerais, que o coeficiente de temperatura do pH seja muito pequeno.

(2) Ver art. citado (1).

O doseamento de CO_2 total efectiva-se pelo método corrente, recebendo a água da fonte, tal qual ou arrefecida previamente, em balão ou frasco tarado contendo solução de $\text{Cl}_2\text{Ba} + \text{OHNH}_4$. Passados alguns dias, filtra-se rapidamente, passando todo o precipitado para o filtro e lava-se com água quente isenta de CO_2 . No precipitado doseia-se então esta substância, deslocando-a com ClH e fixando-a em «ascarite», pela técnica conhecida.

Há precauções essenciais a tomar, a que não aludimos pois o assunto se encontra suficientemente esclarecido em qualquer bom compêndio de Química Analítica.

Finalmente, a alcalinidade de titulação determina-se, como também é sobejamente conhecido, titulando 250 ou 500 ml da água com ClH N/10 (ou N/1) em presença do alaranjado de metilo.

Como esta titulação se faz muitas vezes junto à nascente ⁽¹⁾ ou pelo menos sobre a amostra guardada na ampola, é fácil e é de aconselhar a verificação do tom final da viragem (entre o início do alaranjado e o tom vermelho puro) pelo potenciómetro. *Nos casos vulgares* bastará fixar um ponto próximo de $\text{pH} \cong 4$. Para estes casos, um pouco de prática dispensa até a verificação pela medida do pH.

Quando a água tem $\text{pH} > 8,35$, pode conseguir-se uma distribuição aproximada da alcalinidade por CO_3H^- e $\text{CO}_3^{=}$, fazendo primeiro a titulação em presença da fenolftaleína mas, por motivos conhecidos, o método não é rigoroso e é de difícil interpretação quando a água contenha outras bases conjugadas de ácidos fracos. A própria titulação potenciométrica é de resultados discutíveis. Por isso também para as águas da zona alcalina preferimos recorrer ao cálculo.

(1) Para as águas sulfúreas, esta prática é essencial, visto que SH^- , que é uma base forte, se oxida ao contacto com o ar, dando $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ e $\text{SO}_4^{=}$, que já não são bases fortes.

I

Fundamentos do cálculo e expressões usadas**Símbolos e fórmulas fundamentais:**

$$\mu - \text{Força iónica} = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (\text{I}).$$

C_i — Concentração molal ou molar ⁽¹⁾ do ião i .

Z_i — Valência do ião i .

$$f_i - \text{Coeficiente de actividade de } i: \log f_i = - \frac{0,506 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (\text{II}).$$

f_1 — » » » dos iões monovalentes.

f_2 — » » » » » divalentes.

$[x]$ — Concentração de x em mmol/l.

$\{x\}$ — » » » » mval/l.

(x) — Actividade de x : $(x) = f_x \cdot x$ (III).

A — Alcalinidade de titulação total, em mval/l.

A' — » » » devida só a $\text{CO}_3\text{H}^- + \text{CO}_3^- + \text{SiO}_3\text{H}^-$ (2).

No caso mais geral das águas, temos: $A - A' = \text{BO}_2^- + \text{PO}_4\text{H}^- + \text{SH}^- + \text{OH}^-$ (3).

C — Concentração de CO_2 total, em mmol/l.

S — Sulfuração: $[\text{SH}_2] + [\text{SH}^-] = S$.

$$\text{pH} - \text{pH} = \log \frac{10^3}{(\text{H}^+)} = \frac{10^3}{f_{\text{H}^+} [\text{H}^+]} \quad (\text{IV}).$$

(1) Como temos na quase totalidade das águas minerais portuguesas $\mu < 0,5$, a confusão das duas escalas não introduz erro apreciável. Usamos, dentro da nossa tradição hidrológica, a escala molar.

(2) Desconhece-se a verdadeira natureza do anião (ou aniões) derivados de SiO_2 em solução nas águas. Supõe-se aqui a mais simples.

(3) Até $\text{pH} = 9,5$ o valor de $[\text{OH}^-]$ cai dentro dos erros experimentais inerentes à determinação da alcalinidade e pode portanto desprezar-se.

Bases do cálculo. — A partir dos valores das duas constantes de acidez de CO_3H_2 , calcula-se, para cada valor do pH da solução (água natural), os valores das seguintes funções, que podem chamar-se «actividades relativas»:

$$\frac{(\text{CO}_3\text{H}_2)}{D}, \quad \frac{(\text{CO}_3\text{H}^-)}{D}, \quad \frac{(\text{CO}_3^{--})}{D}$$

sendo $D = (\text{CO}_3\text{H}_2) + (\text{CO}_3\text{H}^-) + (\text{CO}_3^{--})$.

Os respectivos valores dessas funções são dados adiante nas tabelas II e III, para a elaboração das quais nos servimos dos números em tempo apresentados por Mc Kinney (3), referentes à temperatura de 25° . Para obter a sensibilidade desejada para o nosso caso, houve que interpolar os dados desse Autor, nos intervalos de grandeza $\text{pH} = 0,1$, para os intervalos $\text{pH} = 0,02$. As duas tabelas abrangem a região onde se situam quase todas as águas minerais portuguesas e, por maioria de razão, as águas usuais: de $\text{pH} = 5$ a $\text{pH} = 10,5$.

Simplificações introduzidas. — Rigorosamente dever-se-iam considerar 3 zonas:

- $a_1)$ $\text{pH} < 8,2$
- $a_2)$ $8,2 < \text{pH} < 8,6$
- $b_1)$ $\text{pH} > 8,6$.

O tratamento rigoroso do caso $a_2)$ deduz-se facilmente do que vai dizer-se adiante. Mas como as quantidades de CO_3H_2 e de CO_3^{--} , que nesta zona coexistem com a forma dominante CO_3H^- , são na prática muito pequenas, tem valor mínimo o erro que se comete supondo:

$$\begin{array}{ll} \text{para } \text{pH} < 8,35 & (\text{CO}_3^{--}) = 0 \\ \text{» » } > 8,35 & (\text{CO}_3\text{H}_2) = 0. \end{array}$$

As curvas que se podem construir com os números das tabelas II e III mostram, pelo afastamento na zona $a_2)$ da linearidade, qual a ordem de grandeza do erro devido à simplificação.

Consideramos pois só duas zonas:

a) $\text{pH} < 8,35$

b) $\text{pH} > 8,35$.

Fórmulas a usar na zona a). — Temos então aqui $(\text{CO}_3^{--}) = 0$ e em qualquer das zonas é também justificável supor: $(\text{CO}_3\text{H}_2) = [\text{CO}_3\text{H}_2]$, isto é, $f_{\text{CO}_3\text{H}_2} = 1$ (1).

Façamos então:

$$R = \frac{(\text{CO}_3\text{H}^-)}{(\text{CO}_3\text{H}_2) + (\text{CO}_3\text{H}^-)} = \frac{f_1 [\text{CO}_3\text{H}^-]}{[\text{CO}_3\text{H}_2] + f_1 [\text{CO}_3\text{H}^-]} \quad (\text{V}).$$

A função que, por mais simples, resolvemos adoptar é:

$$\alpha = \frac{R}{1 - R} = \frac{f_1 [\text{CO}_3\text{H}^-]}{[\text{CO}_3\text{H}_2]} \quad (2) \quad (\text{VI}).$$

Desta expressão imediatamente se deduzem as fórmulas que aconselhamos para determinar $[\text{CO}_3\text{H}_2]$.

1.º — A partir da alcalinidade:

$$[\text{CO}_3\text{H}_2] = \frac{f_1}{\alpha} \cdot A \quad (\text{VII}).$$

2.º — A partir de CO_2 total:

$$[\text{CO}_3\text{H}_2] = \frac{f_1}{\alpha + f_1} \cdot C \quad (\text{VIII}).$$

(1) Mesmo para águas muito gaso-carbónicas, como as de Vidago e Pedras Salgadas, a hipótese — aliás geralmente aceite, é de admitir. As razões da falência de cálculo que temos verificado neste tipo hidrológico são de índole diversa, como adiante se dirá.

(2) Usamos no artigo anterior (1), que só se referia a águas de $\text{pH} < 8,35$, a função inversa: $\frac{1-R}{R}$. A função α é porém de preferir sempre.

A fórmula (VII) empregar-se-á na rotina da análise de águas pois evita as determinações de CO_2 total e de CO_2 livre.

A fórmula (VIII) servirá em qualquer caso para verificação dos resultados analíticos quando se tenha determinado C. E a que usamos para as águas minerais.

Querendo uma fórmula de simples confirmação, tem-se:

$$\frac{A}{C} = \frac{a}{a + f_1} \quad (\text{VIH}').$$

Aplicação das fórmulas (VII) ou (VIII). — Estabelecidos os quadros da composição iónica, calcula-se a força iónica, μ , pela fórmula (I).

Nos casos correntes, teremos os aniões:



e os catiões: Na^+ (+ K^+), Ca^{++} , Mg^{++} e Fe^{++} e obrigatoriamente se verificaram as somas dos milival respectivos, que devem ser iguais.

Então, sendo V essa soma ($V = V^- = V^+$), é fácil ver que temos:

$$10^3 \cdot \mu = \frac{1}{2} (2V + \{\text{SO}_4^-\} + \{\text{Ca}^{++}\} + \{\text{Mg}^{++}\} + \{\text{Fe}^{++}\}) \quad (\text{IX}).$$

Todos os valores entre parêntesis se encontram nos quadros iónicos dados pela análise, de modo que é mais rápida a aplicação de (IX) em vez de (I).

Para achar os coeficientes de actividade, f_1 (e f_2) entra-se então com aquele valor de μ (ou de $\sqrt{\mu}$) na tabela I, que elaborámos para dispensar o cálculo pela lei limite de Debye-Hückel (II).

(1) Como se sabe, a concentração do ião bicarbonato é determinada pela alcalinidade, quando estão ausentes quantidades apreciáveis doutros aniões de ácidos fracos: $A = [\text{CO}_3\text{H}^-]$.

Como por vezes há necessidade de conhecer a concentração de H^+ , figuram também na tabela os valores de f_{H^+} que diferem apreciavelmente de f_1 (1). Esses valores são tirados da curva apresentada por Neuss, Rieman e Naiman (4).

As duas últimas colunas da tabela I dão os valores, na maior parte obtidos por interpolação, dos coeficientes de actividade individuais de CO_3H^- e $CO_3^{=}$ que Walker, Bray e Johnston (5) determinaram em soluções de bicarbonato e carbonato de sódio e que em certa zona da força iónica se afastam apreciavelmente de f_1 e f_2 .

Este afastamento não tem porém grande influência nos resultados do cálculo e, por outro lado, essa zona em que ele se verifica já corresponde a salinidade relativamente elevada, que se encontra em poucas águas portuguesas.

No entretanto sempre que μ se situe entre 0,1 e 0,5 pode dar-se preferência aos valores de $f_{CO_3H^-}$ (em vez de f_1) e de $f_{CO_3^{=}}$ (em vez de f_2) quando a predominância do ião sódio entre os catiões seja nítida. Por isso na tabela I incluímos esses valores experimentais.

Lido então na tabela o valor de f_1 (ou de $f_{CO_3H^-}$) que corresponde à força iónica da água, procura-se na tabela II o de α que corresponde ao pH da água.

A aplicação de qualquer das expressões (VII), (VIII) ou (VIII') é então imediata, dando-nos a primeira a concentração de « CO_2 livre» e podendo qualquer delas servir de confirmação.

É este o caso das águas «potáveis» ou «para fins industriais» nas quais não existem outras bases conjugadas de ácidos fracos e assim se justifica o tratamento especial que fizemos deste caso (2).

Mas há certas águas minerais, as sulfúreas neutras (3), para as quais: $A = [CO_3H^-] + [SH^-]$. Então é a fórmula (VIII) que tem aplicação, servindo apenas como confirmação a fórmula (VIII) modificada, isto é, substituindo nela A por $A' = [CO_3H^-]$.

(1) A expressão (II) é uma aproximação legítima para as baixas concentrações mas não é aplicável ao ião H^+ .

(2) V. art. já citado (1).

(3) Na classificação oficial estas águas denominam-se: sulfúricas cálcicas e sulfidricadas.

Para calcular A' há primeiro que fazer a distribuição de S (sulfuração total, menos a que corresponde a $S_2O_3^{--}$) por SH_2 e SH^- .

Distribuição da sulfuração nas águas de $pH < 8,35$.

— Podíamos para SH_2 proceder semelhantemente ao que se expôs para CO_3H_2 . Mas atendendo ao valor muito baixo da 2.^a constante de acidez do ácido sulfídrico, podemos, sem erro sensível, supor este ácido como monoprótico, isto é: $(S^{--}) = 0$, hipótese perfeitamente aceitável na zona de pH considerada.

Então, usar-se-ão as equações:

$$\left. \begin{aligned} pH &= 7,24 + \log \frac{f_1 [SH^-]}{[SH_2]} \quad (1) \\ S &= [SH_2] + [SH^-] \end{aligned} \right\} \quad (X)$$

donde se tira:

$$\boxed{[SH_2] = \frac{S}{1 + 10^K}} \quad (XI),$$

onde:

$$K = pH - \log f_1 - 7,24 \quad (XII).$$

Então o caminho a seguir no caso destas águas é o seguinte: calcula-se μ como se sabe e tira-se f_1 da tabela I. Calcula-se K da fórmula (XII) e entra-se com o valor do seu antilogaritmo (10^K) na fórmula (XI), onde S nos é dado pela sulfidometria praticada, como é bem conhecido, junto à nascente.

Obteremos assim $[SH_2]$ e, por diferença, $[SH^-]$.

Estamos assim habilitados a calcular $A' = A - [SH^-]$ e portanto a aplicar as fórmulas de confirmação, (VII) ou (VIII) nas quais figura A' em vez de A .

A distribuição de CO_3H_2 faz-se, como já se descreveu, com a fórmula (VIII).

(1) Supõe-se aqui também $(SH_2) = [SH_2]$.

Se S tem um valor elevado, para o cálculo de μ e portanto de f_1 é preciso fazer duas aproximações, supondo na primeira $f_1 = 1$. Este caso é raríssimo na hidrologia portuguesa.

Fórmulas a usar na zona b). — Temos agora $(\text{CO}_3^{=}) > 0$, mas pode supor-se $(\text{CO}_3\text{H}_2) = 0$.

Com base nas expressões das actividades relativas, e escolhendo agora a função:

$$\beta = \frac{(\text{CO}_3\text{H}^-)}{(\text{CO}_3^-)} = \frac{f_1 [\text{CO}_3\text{H}^-]}{f_2 [\text{CO}_3^{=}]}$$
 (XIII)

vem:

$$[\text{CO}_3\text{H}^-] = \frac{\beta f_2}{f_1 + \beta f_2} \times C$$
 (XIV)

e

$$[\text{CO}_3^-] = C - [\text{CO}_3\text{H}^-]$$

ou

$$\{\text{CO}_3^{=}\} = 2 (C - [\text{CO}_3\text{H}^-])$$
 (XV)

Como as concentrações de CO_3H^- e $\text{CO}_3^{=}$ são de princípio desconhecidas, faz-se uma primeira aproximação, supondo no quadro dos aniões que essas concentrações são as que dá a expressão (XIV) quando $f_1 = f_2 = 1$, isto é:

$$[\text{CO}_3\text{H}^-]_1 = \frac{\beta}{1 + \beta} = \{\text{CO}_3\text{H}^-\}_1$$
 (1)

e

$$\{\text{CO}_3^{=}\}_1 = 2 [\text{CO}_3^{=}]_1 = 2 (C - [\text{CO}_3\text{H}^-]_1).$$

Com a força iónica deduzida desta composição, tiram-se valores de f_1 e f_2 na tabela I e calcula-se novamente, com (XIV) e (XV):

$$[\text{CO}_3\text{H}^-] \text{ e } [\text{CO}_3^{=}],$$

valores que se introduzem no quadro dos aniões e já pouco diferem dos que se obterão numa terceira aproximação, sempre dispensável.

(1) O valor de β tira-se da tabela III.

A existência de sulfuração não exige aqui o cálculo da distribuição de S pois que para $\text{pH} > 8,35$ não se comete erro apreciável supondo $S = [\text{SH}^-]$, isto é, não considerando a presença de ácido sulfídrico livre.

Quando se comparam os valores obtidos com as expressões (XIV) e (XV), com o valor de A' :

$$A' = A - \{\text{BO}_2^-\} - \{\text{SH}^-\} - \{\text{PO}_4\text{H}^-\} \quad (1) \quad (\text{XVI})$$

três casos podem dar-se.

Façamos:

$$A'' = \{\text{CO}_3\text{H}^-\} + \{\text{CO}_3^-\} = [\text{CO}_3\text{H}^-] + 2[\text{CO}_3^{--}] \quad (\text{XVIII}).$$

Podemos ter:

1.º — $A'' > A'$ — Cometeu-se qualquer erro na análise.

Este caso é raríssimo porquanto tal erro já se teria tornado evidente, por exemplo pela desigualdade do número de mval positivos e negativos.

2.º — $A'' = A' - E$ o caso habitual nas águas sulfúreas sódicas portuguesas.

Como definimos:

$$A' = \{\text{CO}_3\text{H}^-\} + \{\text{CO}_3^-\} + \{\text{SiO}_3\text{H}\},$$

este caso corresponde à ausência de ião silicato. Toda a sílica se comporta como indissociada.

3.º — $A'' < A'$ — Há neste caso ião silicato e será:

$$\{\text{SiO}_3\text{H}^-\} = A' - A'' \quad (\text{XIX}).$$

Introduzindo este valor no quadro dos aniões a soma dos respectivos mval deve coincidir com a dos mval dos catiões.

(1) Abstrai-se da concentração de OH^- , pelos motivos já expostos.

Até agora apenas encontrámos duas águas portuguesas, a de Vizela e a das Termas do Carvalhal, que estivessem neste caso. Adiante faremos algumas considerações a tal respeito.

Antes de apresentar os exemplos de aplicação destes cálculos, cuja execução é muito simples e rápida mercê da índole das fórmulas que propomos e das tabelas anexas, devemos notar que a confirmação dos resultados analíticos que essas fórmulas nos fornecem ou os dados novos que nos permitem obter merecem confiança não só pelas bases teóricas donde partimos mas ainda e principalmente porque os outros meios, alguns deles clássicos, que nos permitem verificar uma análise de água têm vindo sempre corroborar aquela confirmação ou a legitimidade desses dados.

Destacamos o princípio da neutralidade eléctrica das soluções ($V^+ = V^-$) que no estado actual da ciência química deve considerar-se quase um dogma.

Finalmente há que fazer referência à «qualidade» da concordância que se pode obter. Bastará um exemplo para esclarecer o assunto: digo que a alcalinidade calculada concorda com a alcalinidade experimental quando o afastamento entre os valores respectivos não excede sensivelmente o erro inerente à determinação experimental. Utilizando uma toma de água de 250 ml e ácido decinormal, o erro admissível é de $\pm 4 \times 0,10 \times 10^{-1} = 0,04$ mval.

Na realidade este erro absoluto pode ser ultrapassado na prática se não se tomarem precauções em certos casos especiais. Outras vezes não chega a atingir-se. Conservemo-lo, no entanto, como ponto de referência.

II

Exemplos de aplicação

No anterior artigo, já por várias vezes citado, fez-se a prova da justeza do cálculo em águas fabricadas artificialmente com composição predeterminada, todas elas pertencentes à zona α).

Apresentam-se agora outros exemplos de águas minero-medicinais portuguesas cuja análise suficientemente desenvolvida fizemos recentemente no Laboratório de Química Analítica do Instituto Superior Técnico. Pertencem elas a vários tipos e, por comodidade, agrupam-se assim:

- 1) Águas de $\text{pH} < 8,35$, não sulfúreas;
- 2) Águas de $\text{pH} < 8,35$, sulfúreas;
- 3) Águas de $\text{pH} > 8,35$, sulfúreas.

Em cada tipo começaremos por apresentar, num quadro, as constantes fundamentais determinadas pela análise; indica-se a seguir as expressões utilizadas no cálculo de acordo com o que ficou exposto e, num outro quadro, comparam-se os resultados deste cálculo com os números experimentais e fazem-se alguns comentários para cada uma das águas.

1) Águas não sulfúreas — $\text{pH} < 8,35$.

	pH	A	A' (1)	C	$\mu \cdot 10^3$	f_1	α
Estoril	6,88	4,70	4,65	5,98	86,1	0,77	2,65
Monfortinho	5,45	0,14	0,14	1,646	0,27	0,98	0,099
Cucos	7,52	5,92	5,90	6,325	61,3	0,79	11,3
Pedrógão	7,64	5,66	5,65	6,036	12,8	0,89	14,6
Vale de Mó	6,42	1,44	1,43	2,204	3,06	0,95	0,92
Castelo de Vide	7,16	6,00	6,00	6,989	25,9	0,85	5,05
Monção (N.ª Sr.ª da Saúde) .	7,55	4,98	4,96	5,338	7,53	0,91	12,2
Monção (S.ª Maria dos Anjos)	7,18	6,34	6,32	7,410	9,00	0,905	5,28

(1) As pequenas diferenças que por vezes se encontram entre A e A', são aqui devidas à presença do ião BO_2^- .

Usou-se a fórmula (VIII):

$$[\text{CO}_3\text{H}_2] = \frac{f_1}{\alpha + f_1} \cdot C$$

No quadro a seguir, compara-se esta alcalinidade calculada com a experimental (A'):

	ALCALINIDADE		Δ
	Achada	Calculada	
Estoril	4,65	4,63	— 0,02
Monfortinho	0,14	0,15	+ 0,01
Cucos	5,90	5,91	+ 0,01
Pedrogão.	5,65	5,69	+ 0,04
Vale de Mó	1,43	1,09	— 0,34
Castelo de Vide	6,00	5,98	— 0,02
Monção (N. ^a Sr. ^a da Saúde)	4,96	4,97	+ 0,01
Monção (S. ^{ta} Maria dos Anjos).	6,32	6,33	+ 0,01

Com excepção da água de Vale de Mó, a concordância é muito boa.

Devemos no entanto notar que os valores de pH indicados no 1.º quadro e que nos serviram para o cálculo das águas de Castelo de Vide e de Cucos foram determinados em amostras armazenadas durante algumas horas em ampolas nas condições atrás referidas.

Junto às nascentes obtiveram-se valores um pouco mais baixos que conduziriam também a menor alcalinidade. Como já tivemos ocasião de dizer, atribuímos o facto à não existência dum verdadeiro equilíbrio, que levaria depois certo tempo a estabelecer-se, na água ao emergir. A hipótese, um pouco estranha, parece confirmar-se pela circunstância de se obter perfeita concordância tomando por base o pH da amostra colhida em recipiente fechado e guardada algum tempo.

O caso de Vale de Mó tem bastante interesse.

Trata-se duma água férrea, onde se determinou: $[\text{Fe}^{++}] = 0,33$. Ora a diferença entre a alcalinidade achada e a que se calcula é: $1,43 - 1,09 = 0,34$; será que o ferro se encontra sob a forma de hidróxido coloidal e é titulado neutrimetricamente tam-

bém? Mais natural é que se trate dum sal básico e então haveria apenas que alterar a representação iónica habitual, o que não colidiria com o princípio da neutralidade eléctrica. A hipótese é, por outros motivos, bastante plausível e haveria interesse em esclarecer o caso. Ao contrário do que acontece na maioria das nossas águas férreas, a resistência de Fe^{II} à oxidação pelo ar na água de Vale de Mó é considerável.

2) Águas sulfúreas — $\text{pH} < 8,35$.

Conhecemos apenas quatro águas portuguesas nestas condições: Caldas da Rainha, Monte Real, Arsenal e Mouchão da Póvoa, tendo nós feito recentemente análise completa à 1.^a e à última. Não seria de estranhar que a concordância no caso de Mouchão da Póvoa fosse má, pois se trata de água muito mineralizada e cuja força iónica já ultrapassa os limites geralmente admitidos para a validade das expressões simplificadas que utilizamos. Obteve-se porém bom acordo, nas condições adiante expostas.

	pH	A	C	S	$\mu \cdot 10^3$	f_1	α
Caldas da Rainha	6,89	5,04	6,314	0,28	66,0	0,78	2,68
Mouchão da Póvoa	6,90	8,75	8,94	3,77	288,0	0,67	2,78

Na tabela a seguir indicam-se além dos valores, calculado e achado, da alcalinidade total, os teores que se obtiveram pelo cálculo do ião sulfidrato e de ácido sulfídrico livre.

As fórmulas utilizadas foram (VIII) e (XI).

	SH^-	SH_2	ALCALINIDADE (A)		Δ
			Achada	Calculada	
Caldas da Rainha	0,10	0,18	5,04	4,99	— 0,05
Mouchão da Póvoa	1,53	2,24	8,75	8,75	0,00

Em qualquer dos casos foi boa a concordância, mas o de Mouchão da Póvoa necessita de comentário.

Esta água, em análise recente (1951), mostrou conservar a composição determinada em 1913 (Dr. H. Mastbaum). Mas num dos dias da colheita, acusou forte sulfuração (a mais alta que se conhece em águas portuguesas) com subida concomitante da alcalinidade de titulação. Em poucas horas, porém, regressou à sua composição tradicional, onde só aparecem vestígios de enxofre «sulfúreo». O fenómeno tem-se repetido.

As constantes indicadas nas tabelas referem-se precisamente ao período de «erupção sulfúrea», pois aproveitámos as amostras colhidas nesse dia também para análise completa.

O valor do pH que se tomou por base foi o determinado no laboratório, cerca de 18 h. após a colheita, sobre amostra conservada ao abrigo do ar. No momento de abertura da ampola a água estava ainda límpida, mas «branqueou» intensamente passados poucos minutos.

O valor do pH na emergência variava de 7,01 a 7,08 e certamente não correspondia a um estado de equilíbrio, hipótese que aqui é muito provável.

3) Águas sulfúreas — pH > 8,35.

Com excepção da água de Monchique, no Algarve, todas as águas examinadas se situam ao norte do Mondego.

Além do valor alto do pH e da existência de sulfuração, todas apresentam elevada concentração de sílica e, com excepção também de Monchique, teor muito alto de fluoreto.

As características fundamentais indicam-se na tabela a seguir:

	pH	A	SH ⁻	$\mu \cdot 10^3$	f ₁	f ₂	β	C
Monchique (S. João) .	9,58	2,64	0,003	6,05	0,92	0,71	4,87	2,186
Vizela (Médico) . .	9,49	2,32	0,24	5,06	0,93	0,73	5,86	1,555
Aregos (Ribeiro) . .	9,19	2,06	0,16	4,30	0,93	0,74	11,56	1,677
Taipas (B. Velho) . .	9,03	1,44	0,096	3,34	0,94	0,77	16,45	1,250
Caldas da Saúde . .	8,75	2,00	0,37	9,26	0,90	0,67	28,5	1,478
Caldas de S. Paulo . .	8,57	4,16	0,17	7,00	0,91	0,69	36,15	4,01
Moledo (Piscina) . .	9,18	1,96	0,097	4,03	0,94	0,75	11,9	1,671
Carvalhal (S. Lázaro) .	9,22	2,22	0,118	4,59	0,93	0,74	10,9	1,114

Os valores de $A' = \{\text{CO}_3\text{H}^-\} + \{\text{CO}_3^-\} + \{\text{SiO}_3\text{H}^-\}$ achados obtêm-se da igualdade: $A' = A - \{\text{SH}^-\} - \{\text{BO}_2^-\} - \{\text{PO}_4\text{H}^-\}$ e serão mencionados adiante, quando os quisermos comparar com os valores *calculados* de $A'' = \{\text{CO}_3\text{H}^-\} + \{\text{CO}_3^-\}$ obtidos pelas fórmulas (XIV) e (XV).

Já vimos que consideramos, sem erro sensível nesta zona, $S = \{\text{SH}^-\}$, o que dispensa aqui o cálculo da distribuição da sulfuração: de facto, praticamente, $[\text{SH}_2] = 0$.

A propósito destas águas sulfúreas alcalinas publicou o malogrado Prof. EGAS PINTO BASTO, há cerca de 15 anos, uma série de artigos pelo Instituto de Hidrologia de Coimbra (6) onde se ocupava precisamente do nosso problema e indicava o caminho lógico para a sua solução que, na essência, é o que propomos hoje. Tratava-se porém duma primeira aproximação, pois a distribuição era feita pelas curvas de neutralização dos ácidos fracos em função das concentrações e não das actividades, isto é, supondo sempre $f_1 = f_2 = 0$.

Travou-se até uma polémica com o Prof. CHARLES LEPIERRE, discussão que ainda hoje merece ser lida e na qual ambos os arguentes conservaram, do princípio ao fim, a maior correcção. Mas a questão não podia nesse momento ser devidamente esclarecida por dois motivos que hoje conhecemos:

- 1) os valores do pH até então determinados, colorimetricamente ou com o eléctrodo de hidrogénio, diferem consideravelmente dos que temos medido com o eléctrodo de vidro, método que por via de regra dá números mais altos;
- 2) desconhecia-se a existência de concentração elevada de ião fluoreto nessas águas, facto que foi por nós revelado em 1935 (7).

Tal concentração é da ordem de 1 mval/l, o que tem importância decisiva para a elaboração do quadro dos aniões.

Parece-me que estamos actualmente em condições de resolver o assunto. Como se verá, a concordância a que as fórmulas propostas conduzem é geralmente muito boa; quando para esta concordância é necessário considerar sílica dissociada, o que sucede em dois dos exemplos apresentados, o valor de $\{\text{SiO}_3\text{H}^-\}$ necessário ao

acertamento da alcalinidade vai também acertar a soma dos mval dos aniões com as dos catiões achada pela análise, o que confirma a legitimidade daquela hipótese. Simplesmente não se encontra relação entre o valor do pH e a distribuição de SiO_2 , isto é, a experiência que temos não justifica para o equilíbrio:



a aplicação de fórmulas análogas às anteriores. Para a sílica o verdadeiro equilíbrio deve ser mais complicado, devendo provavelmente existir modificações estruturais condicionadas por factores que desconhecemos. A circunstância de se tratar de substância com tendência a apresentar-se no estado coloidal e a incerteza que hoje persiste sobre a verdadeira fórmula do ácido silícico em solução, não fazem estranhar a falência do cálculo. Noutra oportunidade tencionamos occuparmo-nos do assunto.

A tabela a seguir indica o resultado dos cálculos e compara os valores de A' (achado analiticamente) com os de A'' (calculados).

	$\{\text{CO}_3\text{H}^-\}$	$\{\text{CO}_3^=\}$	A'	A''	$\{\text{SiO}_3\text{H}^-\}$
Monchique (S. João) . .	1,74	0,90	2,63	2,64	0
Vizela (Médico) . . .	1,28	0,56	2,07	1,84	0,23
Aregos (Ribeiro) . . .	1,52	0,32	1,89	1,84	(0,05)
Taipas (Banho Velho). .	1,16	0,18	1,32	1,34	0
Caldas da Saúde . . .	1,41	0,14	1,56	1,55	(0,01)
Caldas de S. Paulo . . .	3,88	0,26	3,92	4,15	0
Moledo (Piscina) . . .	1,51	0,32	1,84	1,83	(0,01)
Carvalhal (S. Lázaro) . .	1,00	0,23	2,08	1,23	0,85

Para Monchique, Aregos, Taipas, Caldas da Saúde e Moledo há perfeita concordância e não existe sílica dissociada. Os números entre parêntesis na coluna de $\{\text{SiO}_3\text{H}^-\}$ são da ordem de grandeza dos erros e, portanto, não se lhes pode atribuir significação.

Apenas para a água de S. Paulo se encontra discordância. A diferença, $+0,22$, não pode ser atribuível a erros experimentais.

É certo que a acidez real desta água se situa na zona onde coexistem com CO_3H^- quantidades sensíveis de CO_3^- e de CO_3H_2 . Mas empregando aqui os denominadores completos das actividades relativas, encontra-se:

$$\{\text{CO}_3\text{H}_2\} = 0,03; \quad \{\text{CO}_3\text{H}^-\} = 3,85; \quad \{\text{CO}_3^-\} = 0,26,$$

o que não remove o desacordo, pois temos agora $A'' = 4,11$, persistindo um afastamento de $+0,19$, ainda exagerado. Como nesta água se não doseou $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$, pode admitir-se que parte da sulfuração corresponda a este ião e então a concordância seria melhor. O facto fica para averiguar, mas devemos dizer que para outra água ⁽¹⁾ da mesma zona ($\text{pH} = 8,20$) se encontrou, em tempos, idêntico desacordo.

Os exemplos que temos desta zona «intermédia» são pouco numerosos ainda.

Quanto a Vizela e Carvalhal, somos levados a considerar *silica dissociada* que, nesta última água, atinge elevada concentração. O tratamento com resina permutadora de catiões, seguido de titulação acidimétrica, mostrou-nos que ela se comporta realmente como base conjugada de ácido fraco.

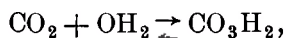
Caso das águas fortemente gaso-carbónicas. — Colaborámos em tempos com o Prof. LEPIERRE na análise das águas de Vidago e Pedras Salgadas (1937), cabendo-nos, entre outras, a determinação do pH na emergência.

Em 1944 procedemos às análises completas das águas de Melgaço e mais recentemente (1951) analisámos a da Fonte Campilho.

Em todas estas análises, só esporadicamente se encontrou acordo satisfatório entre os resultados analíticos e os do cálculo que se expôs. Os valores de $[\text{CO}_3\text{H}_2]$ calculados a partir da alcalinidade são, com excepção de CAMPILHO, *superiores* ao teor encontrado, sendo o afastamento máximo para a água de Vidago I, a mais mineralizada. A determinação mais aproximada dos coeficientes de actividade seguindo o caminho proposto por BETTI e BONINO (8) não faz melhorar o acordo.

(1) Água da nascente «Gruta» das Caldas da Felgueira.

Mas tal circunstância não é de estranhar, pois este género de cálculos exige como premissa o estado de equilíbrio e as águas acentuadamente gaso-carbónicas não estão certamente na emergência «em equilíbrio» mas serão antes sistemas em plena evolução. Supondo mesmo que o pH é determinado fazendo circular a água directamente da nascente através do vaso de medida, isolado da atmosfera (9), reproduzindo o seu estado tal como emerge, existe sempre nela uma fase gasosa «dispersa», constituída essencialmente por CO_2 , cuja pressão real nos é desconhecida. Ora o valor da primeira constante de dissociação de CO_3H_2 é, como se sabe, aparente, pois engloba a constante de equilíbrio do sistema:



a qual se o sistema tiver uma fase gasosa de CO_2 é certamente função da pressão nesta fase. Quer dizer, os valores de α da tabela I não são aplicáveis a tais sistemas.

Há ainda outra causa de erro de natureza diversa: a colheita tal como se faz na nascente para a determinação de CO_2 total dará, com bastante probabilidade, erros consideráveis por diferença. Não é difícil modificar a técnica corrente para adaptá-la ao caso em questão e julga-se que vale a pena fazê-lo. Mas, mesmo assim, persistirá a incerteza quanto às constantes de equilíbrio e até quanto à própria existência dum equilíbrio verdadeiro, no sentido físico-químico desta expressão.

Temos razões para supor que a mesma circunstância se dá em certas águas doutros tipos, mas aqui a técnica de colheita em ampolas, completamente cheias e sem contacto com a atmosfera, resolve o problema, dada a ausência da fase gasosa «dispersa», de pressão desconhecida: passado pouco tempo teremos um estado de equilíbrio verdadeiro que está o mais próximo *possível* do estado da água em emergência.

Para lá desta aproximação nada podemos fazer.

III

Conclusão e considerações finais

Não há dúvida de que o processo de cálculo exposto é de grande utilidade para o analista e permite ao físico-químico representar os resultados da análise das águas minerais de acordo com o que hoje sabemos sobre a teoria das soluções.

Na rotina de análise das águas potáveis, a sua aplicação dispensa a titulação directa de «CO₂ livre» e, em quase todos os casos, também a determinação de «CO₂ total».

Se a teoria de DEBYE e HÜCKEL não tivesse já os seus créditos firmados, os exemplos citados neste artigo e no anterior serviriam para confirmar a validade da sua «lei limite» (expressão II). Mesmo assim, os dados experimentais que se encontram vulgarmente na bibliografia a este respeito referem-se a sistemas muito mais simples do que o são as águas naturais. Por isso, mesmo sob este aspecto, parece ter interesse o que fica exposto.

Permanece em suspenso o problema da dissociação da sílica sobre o qual aparecem na literatura da especialidade afirmações que a nossa experiência não tem confirmado.

No presente trabalho julgamos ter conseguido indicar um processo de cálculo podendo prestar bons serviços ao analista de águas e que se apresenta com um carácter de rigor e de simplicidade que não temos encontrado em outros até hoje propostos.

Lisboa, 20 de Fevereiro de 1952.

TABELA I

$\mu \cdot 10^3$	$\sqrt{\mu}$	f_1 (a)	f_2 (b)	f_{H^+} (c)	$f_{CO_3 H^-}$ (d)	$f_{CO_3^{2-}}$ (e)
0,1	0,01	0,995	0,96	0,995		
0,4	0,02	0,98	0,91	0,99		
0,9	0,03	0,97	0,86	0,98		
1,6	0,04	0,96	0,83	0,97		
3,6	0,06	0,94	0,76	0,96		
6,4	0,08	0,92	0,70	0,94		
10,0	0,10	0,90	0,65	0,92	0,90	0,66
14,4	0,12	0,88	0,61	0,90	0,885	0,615
19,6	0,14	0,865	0,57	0,89	0,87	0,58
25,6	0,16	0,85	0,53	0,88	0,86	0,54
32,4	0,18	0,83	0,49	0,87	0,85	0,52
40,0	0,20	0,82	0,46	0,86	0,835	0,485
48,4	0,22	0,81	0,43	0,86	0,82	0,46
57,6	0,24	0,795	0,40	0,85	0,81	0,435
67,6	0,26	0,78	0,38	0,85	0,80	0,41
78,4	0,28	0,77	0,36	0,85	0,79	0,39
90,0	0,30	0,76	0,34	0,84	0,78	0,37
102	0,32	0,75	0,32	0,84	0,77	0,35
116	0,34	0,74	0,30	0,84	0,76	0,335
130	0,36	0,73	0,29	0,84	0,75	0,32
144	0,38	0,72	0,27	0,83	0,74	0,30
160	0,40	0,715	0,26	0,83	0,73	0,29
176	0,42	0,71	0,25	0,83	0,72	0,275
194	0,44	0,70	0,24	0,84	0,71	0,26
212	0,46	0,69	0,23	0,84	0,705	0,25
230	0,48	0,685	0,22	0,84	0,69	0,24
250	0,50	0,68	0,21	0,84	0,685	0,225

(a) e (b) — Lei limite de Debye.

(c) — Rieman, Neuss e Naiman (4).

(d) e (e) — Walker, Bray e Johnston (5).

TABELA II

pH	α	pH	α	pH	α
5,00	0,035	5,52	0,116	6,14	0,483
5,01	0,036	5,4	0,121	16	0,506
02	0,037	56	0,127	18	0,530
03	0,0375	58	0,133	6,20	0,555
04	0,038	5,60	0,139	22	0,581
5,05	0,039	62	0,146	24	0,603
06	0,040	64	0,152	26	0,637
07	0,041	66	0,160	28	0,667
08	0,042	68	0,167	6,30	0,699
09	0,043	5,70	0,175	32	0,731
5,10	0,044	72	0,183	34	0,765
12	0,046	74	0,192	36	0,802
14	0,048	76	0,201	38	0,841
16	0,051	78	0,210	6,40	0,879
18	0,053	5,80	0,221	42	0,920
5,20	0,055	82	0,231	44	0,964
22	0,058	84	0,242	46	1,01
24	0,061	86	0,253	48	1,06
26	0,064	88	0,266	6,50	1,11
28	0,067	5,90	0,278	52	1,16
5,30	0,070	92	0,291	54	1,21
32	0,073	94	0,305	56	1,27
34	0,077	96	0,319	58	1,33
36	0,080	98	0,335	6,60	1,39
38	0,084	6,00	0,350	62	1,46
5,40	0,088	02	0,366	64	1,52
42	0,092	04	0,384	66	1,60
44	0,095	06	0,402	68	1,67
46	0,101	08	0,422	6,70	1,75
48	0,106	6,10	0,440	72	1,83
5,50	0,111	12	0,461	74	1,92

pH	α	pH	α	pH	α
6,76	2,01	7,38	8,34	8,00	29,5
78	2,10	7,40	8,69	02	30,5
6,80	2,21	42	9,08	04	31,4
82	2,31	44	9,51	06	32,3
84	2,42	46	9,93	08	33,2
86	2,53	48	10,4	8,10	34,07
88	2,65	7,50	10,9		
6,90	2,78	52	11,3	12 ⁽¹⁾	34,8
92	2,91	54	11,8	14	35,6
94	3,05	56	12,4	16	36,3
96	3,19	58	12,9	18	37,0
98	3,35	7,60	13,5	8,20	37,6
7,00	3,50	62	14,3	22	38,2
02	3,66	64	14,6	24	38,9
04	3,84	66	15,3	26	39,6
06	4,02	68	16,0	28	40,2
08	4,22	7,70	16,7	8,30	40,8
7,10	4,30	72	17,4		
12	4,60	74	18,1		
14	4,82	76	18,9		
16	5,05	78	19,7		
18	5,28	7,80	20,5		
7,20	5,52	82	21,3		
22	5,80	84	22,1		
24	6,06	86	23,0		
26	6,35	88	23,9		
28	6,64	7,90	24,8		
7,30	6,93	92	25,7		
32	7,28	94	26,6		
34	7,62	96	27,5		
36	7,96	98	28,5		

(¹) A partir deste valor do pH e até pH=8,36, a função $\log \alpha$ afasta-se um pouco da linearidade. Entre 8,30 e 8,40 pode supor-se, para concentrações não muito altas de CO₂ total, que só existe *bicarbonato* (CO₃H⁻).

TABELA III

pH	β	pH	β	pH	β	pH	β
		9,00	17,6	9,60	4,64	10,20	1,17
		02	17,0	62	4,42	22	1,12
8,40 (1)	45,7	04	16,1	64	4,23	24	1,07
42	44,7	06	15,4	66	4,03	26	1,02
44	43,7	08	14,7	68	3,89	28	0,98
46	42,7	9,10	14,2	9,70	3,69	10,30	0,93
48	41,7	12	13,6	72	3,56	32	0,89
8,50	39,8	14	13,0	74	3,39	34	0,85
52	38,02	16	12,4	76	3,24	36	0,82
54	37,6	18	11,9	78	3,09	38	0,78
56	36,7	9,20	11,4	9,80	2,94	10,40	0,74
58	35,9	22	10,9	82	2,83	42	0,71
8,60	34,8	24	10,4	84	2,69	44	0,67
		26	9,9	86	2,57	46	0,64
62	34,3	28	9,5	88	2,45	48	0,62
64	33,5	9,30	9,2	9,90	2,34	10,50	0,59
66	32,7	32	8,8	92	2,24	52	0,56
68	31,8	34	8,4	94	2,15	54	0,54
8,70	30,6	36	8,0	96	2,07	56	0,51
72	29,9	38	7,6	98	1,97	58	0,49
74	29,0	9,40	7,30	10,00	1,86	10,60	0,47
76	28,0	42	7,00	02	1,80		
78	27,1	44	6,67	04	1,73		
8,80	26,0	46	6,38	06	1,66		
82	25,2	48	6,04	08	1,57		
84	24,3	9,50	5,83	10,10	1,48		
86	23,4	52	5,56	12	1,43		
88	22,5	54	5,31	14	1,36		
8,90	21,5	56	5,08	16	1,32		
		58	4,87	18	1,26		

(1) A partir deste valor e até $\text{pH} = 8,60$ a função $\log \beta$ afasta-se um pouco da linearidade.

RÉSUMÉ

La méthode de calcul des concentrations, dans les eaux naturelles, des acides faibles et de leurs bases conjuguées, méthode qui a été l'objet d'un article antérieur, est simplifiée et étendue au cas des eaux alcalines ($\text{pH} > 8,35$).

Des exemples d'eaux minérales portugaises, analysées complètement, démontrent la légitimité du calcul dans la plupart des cas.

Sous sa forme actuelle, la méthode est d'application très facile et rapide et son emploi paraît de conseiller dans la pratique courante d'analyse des eaux potables, industrielles et minérales.

SUMMARY

The method developed in a previous paper for calculating the concentration, in natural waters, of weak acids and its conjugate bases, is now generalised to alkaline waters ($\text{pH} > 8,35$) and presented in a way which renders easier its application in practice.

A few examples of portuguese mineral waters that have been fully analysed shows, generally, a fair agreement between the calculated and experimental values.

It is believed that this method of calculation, the theoretical ground of which is described, should be quite useful in the routine of water analysis.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. HERCULANO DE CARVALHO: «Um processo de cálculo de CO_2 livre nas águas». Rev. Q. Pura e Apl. — IV Série, 1 Ano, Vol. xxxiii.
- (2) A. PERES DE CARVALHO: «Le pH et les eaux minérales portugaises» — XIII Congresso Internacional de Hidrologia, de Climatologia e de Geologia Médicas. — Lisboa — Out. 1930.
- (3) MCKINNEY: Ind. Eng. Chem. — An. Ed. Vol. 3, p. 191 (1931).
- (4) W. RIEMAN, J. D. NEUSS e B. NAIMAN: «Quantitative Analysis» — N. Y., 1942.
- (5) WALKER, BRAY e JOHNSTON: J. A. C. S. Vol. 49, p. 1255 (1927).
- (6) EGAS F. PINTO BASTO: «Contribuição para o estudo das águas sulfúreas portuguesas». Separata da Rev. da Fac. de Ciências da Universidade de Coimbra. 1935.
- (7) A. HERCULANO DE CARVALHO: «O doseamento do flúor». Em separata da Rev. Q. Pura e Apl. 1936.
- (8) MARIO BETTI e G. B. BONINO: «Sopra un nuovo metodo de rappresentazione della composizione delle acque minerali». Separata das Atti della Società Ligustica di Scienze e Lettere. Génova, 1926.
- (9) R. COUGEIRO DA COSTA: Comunicação ao II Congresso Luso-Espanhol de Hidrologia Médica. Madrid, 1950.