



SOBRE O ENVELHECIMENTO, APÓS A COLHEITA, DA ÁGUA DO GERÊS (Nascente da Bica) — II

A. HERCULANO DE CARVALHO

Laboratório de Físico-Química
Instituto de Hidrologia de Lisboa
Instituto Superior Técnico
Lisboa

Estuda-se a evolução da água mineral do Gerês (Bica) durante um período de algumas dezenas de dias após a colheita. Trata-se de uma água termal ($t = 43,5^\circ$), hipossalina, silicatada, fluoretada e carbonatada muito alcalina. Em amostras ao abrigo do ar verificou-se diminuição progressiva de alcalinidade de titulação e de pH, o qual é, na emergência, após arrefecimento rápido a 25° , igual a 9,20, descendo finalmente para 8,36. A análise completa da água permitiu o estabelecimento de hipóteses sobre a natureza das alterações: transformação do CO_3^{2-} em HCO_3^- e de SiF_6^{2-} , que parece existir inicialmente, em F^- e H_3SiO_4^- e, finalmente, em SiO_2 .

Numa pequena nota recentemente publicada (1), demos conta de breve estudo prévio sobre as alterações da água do Gerês após a colheita. As medições respectivas tinham-se efectuado sobre um curto período e a circunstância de serem feitas *in loco* não nos permitiu estudo mais completo.

A publicação dessa nota reavivou-nos, porém, o desejo de examinar o assunto com outros meios e em circunstâncias mais favoráveis.

A oportunidade surgiu, há pouco, quando de duas viagens ao Norte do Dr. AMARO DE ALMEIDA, professor do Instituto de Hidrologia de Lisboa, que se prontificou a passar pelo Gerês e a colher as amostras que desejávamos. Essas amostras destinavam-se ainda a fazer o exame analítico da água da Bica, cuja única análise, da autoria dos saudosos Profs. FERREIRA DA SILVA e PEREIRA SALGADO, datava de 1916 (2).

Em tempos, por encargo da Empresa das Águas do Gerês e para subsídio de um estudo que, nessa altura (1944), estava a realizar o Prof. Dr. GOMES DA COSTA sobre a água da Bica, tivemos ocasião de determinar *in loco*, com suficiente precisão, algumas constantes da mesma água, entre elas o pH e a alcalinidade.

A primeira das duas séries de amostras que agora examinámos correspondia à colheita feita em Julho do ano passado. Sobre ela recaiu a análise química, servindo-nos outro garrafão para estudo do envelhecimento. Dele tirávamos, com intervalos de tempo variáveis, pequenas amostras onde se determinava pH e alcalinidade, esta obtida por titulação em presença do alaranjado de metilo.

A segunda série (colheita e medidas em Novembro de 1965) serviu exclusivamente para o estudo da evolução da água encerrada em três tipos de recipientes:

- a) 2 garrafões de plástico, com a capacidade de 5 l. As amostras para os ensaios tiraram-se primeiro de um dos garrafões e, a partir de certa «idade» da água, passou a usar-se a água do outro garrafão. Como já se fizera para as amostras de Julho, os garrafões só se destapavam o tempo indispensável para recolha das amostras, sobre as quais se determinavam as mesmas características, pelos mesmos métodos;
- b) 6 frascos de 0,5 l, de plástico, cheios na nascente, cuja vedação só era desfeita no momento

de iniciar as medidas. Este início correspondeu a 5 dias de «idade» para o primeiro frasco e a 35 dias para o último; mediu-se em cada amostra pH, alcalinidade (por potenciometria), condutividade eléctrica e índice interferométrico;

- c) pequenas ampolas de vidro neutro fechadas à lâmpada logo após o enchimento na nascente, idênticas às que habitualmente se usam para tratamento com a água fora da estância. Determinou-se nestas amostras apenas o pH, com o fim de comparar a eficácia desse acondicionamento na conservação das propriedades da água.

2 — LIMITAÇÕES EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS

Como a alcalinidade de titulação da água do Gerês é baixa (cerca de 2 mval) ⁽¹⁾, o erro que se pode cometer na determinação experimental desta característica é relativamente elevado, isto é, tem valor significativo em face dos objectivos que queríamos atingir. Nas condições que estabelecemos, e que serão indicadas adiante, computámos a grandeza desse erro em $\pm 2\%$ na titulação com indicador e $\pm 1\%$ na potenciometria.

A velocidade de evolução da água após a colheita é função não só do tempo (idade) mas ainda de numerosos factores nem sempre facilmente controláveis: variações de temperatura do ambiente, forma, dimensões e, possivelmente, natureza da superfície da parede interna das vasilhas, agitação eventual, grandeza da superfície livre (nas amostras da 1.^a série e nas da série 2.^a A), etc.

Isto torna quase impossível a reprodutibilidade das curvas de envelhecimento. Mas também mostra que, para o nosso objectivo, essa reprodutibilidade não tem interesse, apenas valendo a pena averiguar qual o *sentido* em que se dá a evolução e se ele é sempre o mesmo. Para tal interpretação é necessário formular hipóteses, cuja probabilidade se avalia principalmente comparando os resultados experimentais com as previsões teóricas. Mas a base destes cálculos é a lei de acção da massa, cuja aplicação pressupõe o estado de equilíbrio físico-químico dos sistemas em causa. Ora, numa água em evolução, será legítimo supor que, *em cada momento*, esse estado se verifica? A dúvida tem, evidentemente, razão de ser, mas a verdade é que não podemos abdicar daquela atitude, isto é, se quisermos recorrer à teoria, temos de supor que a evolução dos

componentes salinos da água se processa através de uma série de estados de equilíbrio, a cada um dos quais (amostra tirada num dado instante) é lícito aplicar a lei de acção da massa, utilizando nos cálculos os valores adequados das constantes de dissociação aparentes. O facto de a evolução ser lenta favorece tal hipótese sem, no entanto, demonstrar a sua inteira validade.

Uma outra incerteza resulta do facto de a água da Bica emergir à temperatura de 43° e as determinações do pH e da alcalinidade (assim como os valores dos vários pK) corresponderem a temperatura vizinha de 25°C. A este respeito fazemos, desde há muito, uma convenção: quando estudamos uma água mineral cuja temperatura é elevada, efectuamos *in loco* as medidas de pH e da alcalinidade na água rapidamente arrefecida a cerca de 25° por passagem em serpentina exteriormente mergulhada em água e gelo. Admitimos assim que os equilíbrios nos vários sistemas componentes foram, por assim dizer, «congelados». No presente trabalho, é esta água do Gerês que consideramos «na emergência», isto é, com a idade 0.

Destas várias considerações resulta que algumas das interpretações quantitativas que neste trabalho se apresentam são necessariamente hipotéticas.

Consideramo-las apenas como «prováveis». Só resulta indiscutível o *sentido da evolução* e ainda o seu ponto final, isto é, a água «morta».

3 — CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

O pH foi sempre determinado com eléctrodo de vidro, aferido com soluções-tampões. Usaram-se um potenciómetro Cambridge, com precisão de $\pm 0,02$ pH, e um Radiometer pH M4d ($\pm 0,003$ pH), o qual nos serviu também para as titulações potenciométricas. Estas fizeram-se à temperatura constante de 25°C, sem correcção da diluição por esta ser muito pequena. Os pontos de inflexão calcularam-se pelo processo de Gran (3). A alcalinidade por titulação com indicador determinou-a, sempre nas mesmas condições, o mesmo analista já com longa prática de análise de águas, o que lhe permite fixar, a $\pm 0,05$ cm³ de HCl 0,10 N, o mesmo tom para a viragem. Aqui não se justifica

(1) Usamos as abreviaturas «mval» e «mmol» como correspondentes a «mili-equivalentes por litro» e «milimoles por litro», respectivamente.

a preocupação de trabalhar a temperatura constante, visto ser pequena a variação com a temperatura do pK do alaranjado: $pK_{al. met.} = 3,46 - 0,014 (t - 20^\circ)$; na 1.^a série de amostras a temperatura pouco variou em volta dos 25° e na segunda oscilou entre 10 e 15° .

Nada há a dizer de especial quanto à técnica das medidas de condutividade eléctrica e do índice interferométrico, que é bem conhecida e muito simples.

Na análise completa da água seguimos os métodos habitualmente praticados no Laboratório do Instituto Superior Técnico (4). Apenas vale a pena fazer observações à dosagem de certos componentes.

A sílica determinou-se em triplicado pelo método colorimétrico do sílico-molibdato e em duplicado por insolubilização com HCl, após junção de um excesso de Al^{+3} , para impedir a volatilização de algum F_4Si . Este método conduziu-nos a valor um pouco mais alto em relação ao colorimétrico (cerca de 4,5 %) e foi o que adoptámos (1).

O doseamento do CO_2 total na emergência foi feito em quintuplicado sobre amostras colhidas em balão contendo cloreto de bário e excesso de amónia. Nos precipitados de duas dessas amostras doseou-se CO_2 pelo método da evolução (deslocamento por HCl e fixação em tubos de «ascarite», tarados); nos outros três empregou-se o método de Schaffgotzsch (perda de peso após fusão com bórax calcinado). A aplicação deste método nas amostras de água foi precedida de minucioso estudo prévio, com $BaCO_3$ puro e soluções artificiais aferidas de $CO_3^{2-} + HCO_3^- + HSiO_3^- + F^-$, o qual permitiu fixar as condições óptimas da sua execução, conforme nota a publicar oportunamente. O valor médio encontrado afasta-se muito do que vem indicado, certamente por lapso, na análise de 1916 (2).

O fluoreto doseou-se colorimetricamente pelo método do complexo zircónio-alizarina, coincidindo os resultados com o que obtivéramos em 1934 (5) e, depois, em 1944.

O lítio, magnésio, cálcio e o cézio determinaram-se por espectrofotometria de chama.

Todos os reagentes usados eram da qualidade *pro analysi*, cuja pureza nalguns casos se confirmou, e as soluções tituladas e as soluções artificiais aferiram-se quer por via química, quer potenciomêtricamente, com os cuidados da praxe.

A água que nos serviu para as soluções artificiais e para alguns dos licores titulados era bidestilada e depois desgaseificada quanto a CO_2 .

4 — CÁLCULOS DOS EQUILÍBRIOS

A distribuição de CO_2 total por HCO_3^- e CO_3^{2-} fez-se, a partir do valor do pH, por intermédio das fórmulas que costumamos usar e que justificámos em trabalho já publicado (6) e ainda por outro método, um pouco mais rigoroso, que tencionamos apresentar mais tarde. Para a fixação dos pontos teóricos de viragem em função da força iónica, calcularam-se os valores das constantes aparentes (ou formais) com base nos seguintes valores das constantes reais:

a) Para H_2CO_3 :

$$(25^\circ) \quad pK_1 = 6,35 ; pK_2 = 10,33$$

b) para H_2SiO_3 (2)

$$(25^\circ) \quad pK_1 = 9,7$$

Para examinar a influência da temperatura, usámos os números encontrados em bibliografia apropriada, nomeadamente nas tabelas *Stability Constants* (6) e no compêndio de MEITES (7).

Como mais adiante se verá, o cálculo da distribuição de CO_2 total, a partir da sua concentração e do pH em face da alcalinidade achada (valores na emergência) e da análise completa da água, forçou-nos a admitir a dissociação de uma parte da sílica e ainda a existência de uma certa concentração do ião SiF_6^{2-} (silico-fluoreto) (4).

Então, para o cálculo destas concentrações, usámos o seguinte caminho:

Em primeiro lugar, faz-se um quadro provisório da composição iónica da água, distribuindo CO_2 total de acordo com o valor do pH e segundo a curva de titulação de H_2CO_3 . Deste quadro se deduz a força iónica e, portanto, o valor dos coeficientes de actividade de CO_3^{2-} e HCO_3^- . Com estes valores e com o do pH calcula-se, em segunda aproximação, a distribuição de CO_2 , isto é: $[CO_3^{2-}]$ e $[HCO_3^-]$ (9).

(1) Considerando a diferença significativa, poderá concluir-se que nessas amostras existia uma fracção de SiO_2 «não reactiva», correspondendo a 0,06 milimol por litro.

(2) Modernamente admite-se que o ácido silícico em solução existe de preferência sob a forma de H_4SiO_4 , fornecendo o anião $H_3SiO_4^-$. Por simplicidade, continuamos, porém, a considerar a forma «meta», cuja primeira constante de dissociação é a mesma que a da forma «orto».

Adoptámos a seguinte simbologia:

- C_t = CO_2 total (mmol);
 a_i = somatório dos mval dos aniões, com excepção dos que derivam de CO_2 , SiO_2 e F ;
 c = somatório dos mval dos catiões;
 Si_t = sílica total (mmol);
 F_t = flúor total (mmol);
 A_t = alcalinidade de titulação (mval);
 $[\text{X}]$ = concentração de X em mmol;
 $\{\text{X}\}$ = concentração de X em mval;
 (X) = actividade de X.

As expressões finais a que se chega têm explicação óbvia e não faremos, portanto, a sua dedução.

$$A_t = \{\text{HCO}_3^-\} + \{\text{CO}_3^{2-}\} + \{\text{HSiO}_3^-\} \quad (1)$$

$$= [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HSiO}_3^-]$$

$$C_t = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \{\text{HCO}_3^-\} + 1/2 \{\text{CO}_3^{2-}\} \quad (2)$$

$$c = [\text{F}^-] + \{\text{SiF}_6^{2-}\} + A_t + a_i \quad (3)$$

$$\text{F}_t = [\text{F}^-] + 3 \{\text{SiF}_6^{2-}\} \quad (4)$$

$$(\text{de III e IV}) : \{\text{F}_6\text{Si}^{2-}\} = \frac{A_t + \text{F}_t + a_i - c}{2} \quad (5)$$

$$\{\text{HSiO}_3^{2-}\} = A_t - \{\text{CO}_3^{2-}\} - \{\text{HCO}_3^-\} \quad (6)$$

$$[\text{SiO}_2 \text{ (livre)}] = \text{Si}_t - \{\text{HSiO}_3^-\} - 1/2 \{\text{SiF}_6^{2-}\} \quad (7)$$

Temos, assim, todos os elementos para a elaboração da tabela definitiva de iões e substâncias não dissociadas.

A força iónica que dela se deduz, no caso da água do Gerês, não traz variação sensível nos valores dos coeficientes de actividade, o que dispensa outra aproximação.

5 — COMPOSIÇÃO SALINA DA ÁGUA DO GERÊS (BICA) NA EMERGÊNCIA

Os valores experimentais dos parâmetros fundamentais citados acima foram:

pH = 9,20 ; A_t = 2,18 ; C_t = 1,80 ; Si_t = 1,36 ; F_t = 0,75

Força iónica : μ = $3,63 \cdot 10^{-3}$

Coefficientes de actividade : f_1 = 0,94 ; f_2 = 0,76.

Resíduo seco (a 180°): 249,2 mg/l.

— Composição deduzida da análise química e do cálculo dos equilíbrios postulado:

Composição salina:

Por 1 litro		
Aniões	mg	mval
Cloreto (Cl^-)	12,3	0,348
Sulfato (SO_4^{2-})	8,5	0,178
Nitrato (NO_3^-)	1,5	0,024
Bicarbonato (HCO_3^-)	99,2	1,625
Carbonato (CO_3^{2-})	10,5	0,350
Silicato (HSiO_3^-)	15,8	0,205
Fluoreto (F^-)	7,8	0,410
Sílico-fluoreto (SiF_6^{2-})	8,2	0,115
	<hr/> 163,8	<hr/> 3,255
Catiões	mg	mval
Sódio (Na^+)	70,0	3,04
Potássio (K^+)	2,27	0,058
Lítio (Li^+)	0,34	0,049
Cálcio (Ca^{2+})	1,95	0,097
Magnésio (Mg^{2+})	0,13	0,011
	<hr/> 74,69	<hr/> 3,255

Boro (H_3BO_3)	1,0 mg
Manganês (Mn^{2+})	nulo
Ferro (Fe^{2+})	50 μg
Césio (Cs^{2+})	6,0 μg

Oxigénio dissolvido (O_2)	2,46 mg
Sílica (SiO_2)	66,0 mg

Verificação: O valor do resíduo calculado é:

$$163,8 + 74,7 + 66,0 - (50,4 + 3,5) = 250,6$$

valor que coincide, dentro dos erros experimentais, com o do resíduo achado (249,2).

6 — EVOLUÇÃO APÓS A COLHEITA

Já aludimos ao facto de esta evolução não ser somente função do tempo. Na primeira série de ensaios (Julho de 1965) achámos os valores do pH e da alcalinidade de titulação indicados na tabela I, mostrando que estas duas características vão diminuindo com o tempo.

Daqui parece deduzir-se que o ião carbonato, inicialmente presente na água, vai-se pouco a pouco transformando em bicarbonato. Ora não pode tratar-se de fixação de CO_2 do ambiente, pois que os garrafões contendo as amostras se mantinham bem vedados nos intervalos das tomas para as medidas.

Efectuaram-se titulações potenciométricas sobre as amostras 4) e 5), que também foram tituladas com

Tabela I

VALORES DETERMINADOS EM JULHO-AGOSTO DE 1965

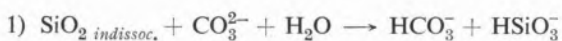
	pH	Alcalinidade (mval)
1) Na nascente	9,20	2,18
2) À chegada ao laboratório (6 dias de idade)	8,92	2,04
3) Idem (outra vasilha)	8,82	2,00
4) Cerca de 15 dias após a colheita	8,74	1,96
5) Após 40 dias	8,36	1,86

indicador⁽¹⁾, método este que exclusivamente usámos para as amostras 1), 2) e 3). Fazemos desde já notar que a amostra 5) se apresentava visivelmente alterada, pois existia nela um pequeno precipitado contendo praticamente todo o cálcio inicial, um pouco de sílica, ferro, matéria orgânica e apenas muito ténues vestígios de carbonato. As amostras 2) a 4) mantinham-se perfeitamente límpidas.

A 4) tinha precisamente a mesma alcalinidade total que FERREIRA DA SILVA e PEREIRA SALGADO indicam no relatório do seu trabalho analítico.

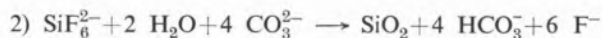
À data em que este foi feito, não era ainda determinado o pH. Aplicando o cálculo apresentado na secção 4 obtêm-se, para as amostras 1) a 4), os resultados apresentados na tabela II.

Para explicar o sentido da evolução pode admitir-se a seguinte reacção:



Há ainda outra possibilidade, que resulta da hipótese, a que fomos levados em face dos resultados analíticos e físico-químicos, da existência do ião sílico-fluoreto (SiF_6^{2-}) na água do Gerês, ião que, após a colheita e dada a sua fraca estabilidade, desaparece praticamente em pouco tempo.

Por exemplo:



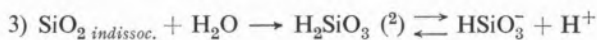
A contribuição desta reacção será provavelmente pequena, mas o processo parece mais de acordo com os resultados que obtivemos, visto que dele resulta diminuição do pH e da alcalinidade potencial, ao passo

Tabela II

VALORES CALCULADOS

Número da amostra	pH	A _t	$\{\text{CO}_3^{2-}\}$	$\{\text{HCO}_3^-\}$	$\{\text{HSiO}_3^-\}$	$\{\text{SiF}_6^{2-}\}$
1	9,20	2,18	0,35	1,625	0,205	0,115
2	8,92	2,04	0,20	1,70	0,140	0,04
3	8,82	2,00	0,17	1,71	0,115	0,02
4	8,74	1,96	0,15	1,725	0,080	0

que o processo 1) apenas dará lugar ao abaixamento do pH. Complicando este quadro, mas possivelmente dominando-o, há a evolução do estado da sílica, a que já aludimos no estudo preliminar:



Na amostra 5) da tabela I já não existiam em solução carbonato nem sílico-fluoreto e é de admitir apenas muito baixa concentração de silicato; quase toda a

⁽¹⁾ Como já verificámos em outros casos, os valores potenciométricos para a alcalinidade de u a água situam-se frequentemente 0,07 — 0,09 mval abaixo dos valores obtidos com o alaranjado de metilo. Por hábito, usamos nos cálculos os resultados deste último método. A potenciometria possui maior sensibilidade e precisão, mas, quanto à exactidão, há que fazer restrições (vd., por ex., 13).

⁽²⁾ Vd., a propósito do ferro e da matéria orgânica precipitados, o estudo preliminar (1) que publicámos sobre o envelhecimento da água da Bica.

Tabela III

VALORES DETERMINADOS EM NOVEMBRO-
-DEZEMBRO DE 1965(2.^a série - A)

Idade (dias)	pH	A _t (indic.) (mval)	Observações
5	9,07	2,00	1. ^o garrafão
10	8,94	2,00	» »
16	8,82	1,92 (?)	» »
20	8,55	2,00	» »
25	8,89	2,00	2. ^o garrafão
35	8,78	2,00	» »
45	8,52	2,00	» »

alcalinidade se deve ao ião bicarbonato. O respectivo precipitado, examinado por via analítica e, para alguns componentes, por absorção no infravermelho, revelou os componentes já acima indicados; deve, pois, ser formado essencialmente por silicato e carbonato de cálcio e ferro, com alguma matéria orgânica.

Na segunda série de ensaios (Novembro de 1965), as amostras nos garrafões (2.^a série-A) comportaram-se de maneira semelhante quanto ao pH, mas a alcalinidade manteve-se constante em quase todas elas. Verificou-se ainda, o que não é de estranhar, que a primeira amostra tirada do segundo garrafão, apesar de mais idosa, apresentava um pH mais alto que a última amostra do anterior (tabela III).

Dada a constância da alcalinidade observada nas restantes tomas, o valor de 1,92 no 16.^o dia é duvidoso. Portanto, nesta 2.^a série de amostras em garrafão, o processo predominante (dentro das restrições gerais

Tabela IV

VALORES DETERMINADOS EM NOVEMBRO-
-DEZEMBRO DE 1965(2.^a série - B)

Idade (dias)	(25°) pH	(25°) A _t (mval)	(25°) K (ohm.cm) ⁻¹		
				I _i	I _c
1) 5	9,00	1,94	3,75.10 ⁻⁴	42	89
2) 10	9,00	1,87	3,27 »	41	81
3) 16	8,96	1,88	3,29 »	40	82
4) 20	8,30	1,82	3,55 » ?	50 ?	71 ?
5) 25	9,06	1,92	3,33 »	41	81
6) 35	9,00	1,93	3,15 »	40	79

impostas de começo) parece ser o da reacção 1) atrás escrita.

Vejamos agora os resultados para as amostras da 2.^a série-B, isto é, da água contida em pequenos frascos de plástico, utilizadas, cada uma delas, uma só vez, quando da abertura do respectivo recipiente. Não só o pH mas também a alcalinidade se determinaram potenciomêtricamente. Conserva-se o sentido geral da evolução, mas vê-se também que há outros factores que intervêm na velocidade do processo, sem que, no entanto, se tenha podido averiguar a natureza desses factores.

A condutividade, o índice interferométrico (I_i) e ainda a função a que demos o nome de «índice caracterís-

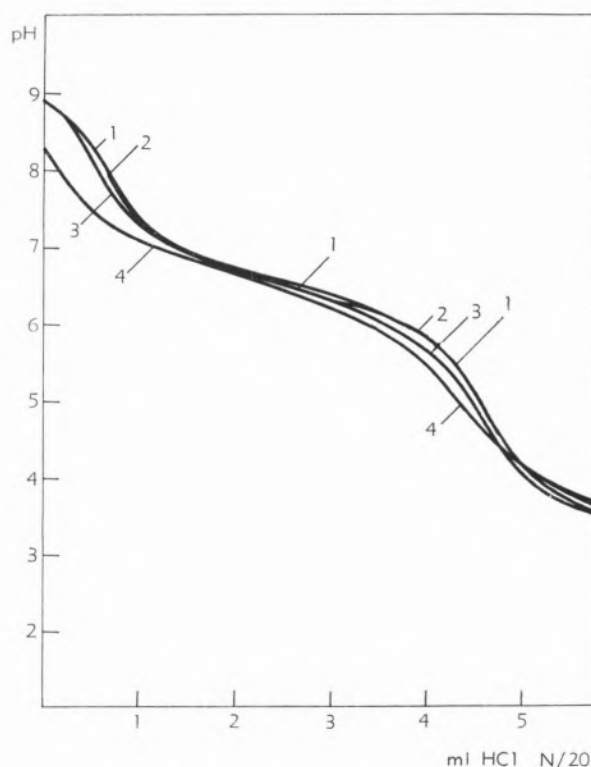


Fig. 1 — Curvas de neutralização das amostras 1 a 4.

tico» (I_c)⁽¹⁾ variam também no sentido de um decréscimo, mas com certos valores aberrantes.

Como já tínhamos dito, a cinética das reacções de alteração é, como aliás era de esperar, um pouco

(1) Quociente da conductividade eléctrica, a 25°, em ohm⁻¹. cm⁻¹. 10⁻⁷, pelo índice interferométrico (função do índice de refração) obtido no interferómetro portátil Zeiss, com cuvas de 2 cm e em referência à água pura (10).

aleatória. Assim, os dois frascos abertos depois do 25.º dia continham amostras melhor «conservadas». No entanto, a tendência é a mesma: decréscimo do pH e da alcalinidade. Com maior razão ainda do que para as amostras das tabelas II e III, é de excluir a hipótese da contaminação com CO_2 da atmosfera. A condutividade decresceu, o que está em contradição com os ensaios feitos *in loco*. As variações do índice interferométrico não são significativas.

A amostra com valores mais baixos do pH e da alcalinidade corresponde naturalmente à água «morta», donde desapareceu CO_3^{2-} .

Não se explicam facilmente os valores mais altos da condutividade e do índice interferométrico, tanto mais que já devia haver na amostra eliminação de pequena quantidade de certos iões, por precipitação.

A curva potenciométrica de neutralização dessa amostra (4-fig. 1) mostra ainda um primeiro ponto de inflexão, aliás difícil de localizar exactamente. Pode ser que se dê certa despolimerização da sílica⁽¹⁾, ainda que o sentido geral da evolução favoreça o fenómeno contrário.

A fig. 1 mostra as curvas de neutralização das amostras 1 a 4 da tabela III.

Os primeiros pontos de inflexão, que corresponderiam teoricamente a $1/2 \{\text{CO}_3^{2-}\}$, e os valores respectivos do pH vão indicados na tabela V.

Tabela V

PONTOS DE INFLEXÃO

Amostras Idade		1.ª inflexão		2.ª inflexão	
		mval	pH	mval	pH
1)	5 dias	0,31	7,90	1,94	4,65
2)	10 »	0,25	8,12	1,87	5,00
3)	16 »	0,23	8,05	1,88	5,10
4)	20 »	0,08	7,90	1,82	4,95

Vê-se também, quanto ao primeiro ponto de inflexão, que a água evoluía no sentido de um abaixamento de alcalinidade. Esse ponto deve ser afectado pela presença de HSiO_3^- , pois que, se correspondesse só a $1/2 \text{CO}_3^{2-}$, não haveria acordo simultâneo com os valores experimentais de A_t e C_t para nenhuma das amostras,

nem sequer a razão $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$ se aproximaria da que se deduz teoricamente dos valores de C_t e do pH. A fig. 2 refere-se à solução artificial, recente (curva 5)

e após um ano de envelhecimento (curva 6) respectivamente, com a seguinte composição inicial:

mval			
HSiO_3^-	0,60		
Cl^-	2,40		
CO_3^{2-}	0,40	Na^+	5,95
HCO_3^-	1,80		
F^-	0,75		

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu = 6,15 \cdot 10^{-3} \\ A_t = 2,80 \\ C_t = 2,00 \\ Si_t = 1,50 \end{array} \right. \quad \text{pH} = 9,30$$

Essas curvas têm andamento muito semelhante às das figs. 1 e 2, isto é, das amostras mais «novas» da

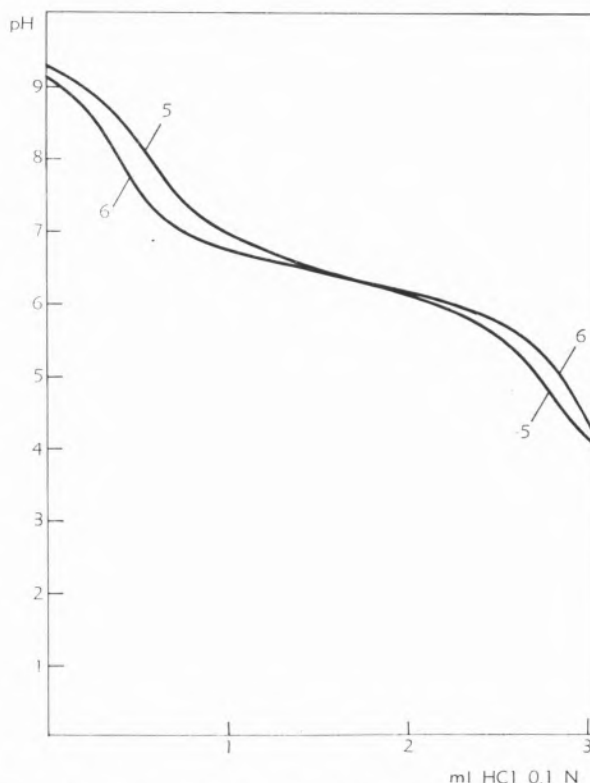


Fig. 2 — Curvas de neutralização de soluções artificiais, recente (5) e após um ano de envelhecimento (6).

⁽¹⁾ Com base no valor $\text{pK}_1=9,7$ para H_2SiO_3 , pode calcular-se, por exemplo, que para a água na emergência apenas cerca de 60 % da sílica livre estaria no estado H_2SiO_3 dissociável, ao passo que para uma amostra com 15 dias (análise em anexo, no fim deste artigo) estariam neste estado cerca de 77 % de SiO_2 livre.

água do Gerês, também se verificando diminuição de pH e A_t com a idade, ainda que menos pronunciada. O primeiro ponto de inflexão também aqui não pode corresponder só a $1/2 \{CO_3^{2-}\}$.

Consideremos a solução artificial recente (5—fig. 2). O cálculo a partir dos valores experimentais de pH e de C_t dá:

$$\{CO_3^{2-}\} = 0,44$$

$$\{HCO_3^-\} = \frac{1,78}{2,22}$$

Esta soma concorda satisfatoriamente com a composição que se quis impor à água artificial. O valor da alcalinidade, entrando em linha de conta com a base $HSiO_3^-$, será: $2,22 + 0,60 = 2,82$; aqui o erro é inferior a 1%.

A curva potenciométrica dá alcalinidade total de 2,86 mval e um primeiro ponto de inflexão que, em relação à composição imposta à solução, corresponderia a $1/2 \{CO_3^{2-}\} + 2/3 \{HSiO_3^-\}$, o que é de difícil interpretação teórica.

O potenciograma da solução envelhecida acusa, como já se disse, uma diminuição da alcalinidade de 0,40 mval, e de 0,27 mval para a 1.^a viragem. Houve, provavelmente, polimerização da sílica e transformação de algum CO_3^{2-} em HCO_3^- . Mas isto não basta para afirmar que a alteração da água do Gerês é apenas devida à natureza da sua composição salina, já porque esta água surge a 43° e a sua temperatura sofre logo modificação para a do ambiente, já porque o período de envelhecimento da solução artificial de composição análoga foi muito mais longo do que nas experiências com a água.

Finalmente, o exame das amostras encerradas em ampolas deu os resultados (estudou-se só a variação do pH) apresentados na tabela v.

Tabela V

AMOSTRAS ENCERRADAS EM AMPOLAS

Idade (dias)	16	35	40
pH	9,16	9,01	8,86

Comparando estes resultados com os valores correspondentes das amostras da 1.^a e da 2.^a séries (A e B), verifica-se que a alteração se dá aqui também no mesmo sentido, mas muito mais lentamente.

7 — CONCLUSÕES

1.º) A água do Gerês (nascente da Bica) sofre, após a colheita, uma evolução cuja velocidade depende não só do tempo, mas de outros factores afectando o aspecto cinético das reacções envolvidas no processo;

2.º) O sentido da evolução é o da diminuição da alcalinidade real (pH), acompanhada quase sempre de abaixamento simultâneo da alcalidade total;

3.º) Podem fazer-se várias hipóteses sobre a natureza das reacções de alteração. De certeza, há a diminuição progressiva do teor de CO_3^{2-} e também, muito provavelmente, a da concentração de HSO_3^- inicialmente presente. Em contrapartida, a concentração de HCO_3^- vai aumentado progressivamente. Por ser um facto conhecido, admite-se ainda uma variação do grau de polimerização de H_2SiO_3 (ou H_4SiO_4) ⁽¹⁾;

4.º) A hipótese da existência inicial do ião SiF_6^{2-} , se bem que também plausível, aventa-se com reservas. Tal hipótese tem de atraente o facto de se tratar de um ião fisiologicamente muito activo, o que explicaria a acção enérgica, reconhecida pelos médicos, da água da Bica administrada *in loco*. Os ensaios a que procedemos mostram o desaparecimento rápido, após a colheita, de SiF_6^{2-} . Ora são unânimes as opiniões sobre a perda acentuada das propriedades terapêuticas da água do Gerês transportada.

5.º) A este propósito, provou-se que o acondicionamento dessa água em pequenas ampolas de vidro neutro retarda sensivelmente a alteração, o que justifica a prática de há muito usada para tratamento fora da Estância.

6.º) O termo do envelhecimento da água é uma solução já sem CO_3^{2-} e apenas com vestígios, quando muito, de HCO_3^- . O pH, inicialmente igual a 9,20, é na água «morta» vizinho de 8,3. Simultaneamente é eliminado da água o ião Ca^{2+} sob a forma de precipitado (carbonato, silicato), que arrasta também o pequeno teor de Fe^{2+} e alguma matéria orgânica.

7.º) O nosso método de cálculo para distribuição do carbono inorgânico total por HCO_3^- e CO_3^{2-} serviu-nos de guia neste trabalho ⁽²⁾; mas a hipótese (necessária para a legitimidade desses cálculos) de que a evolução

⁽¹⁾ Sobre a questão da existência de silicato em certas águas minerais alcalinas, vd., por exemplo, *A Sílica nas Águas* (11) e *Preuves de l'Existence de SiO_2 dans les Eaux Naturelles* (12).

⁽²⁾ Aproveitámos o ensejo para simplificar e aperfeiçoar o método, que no seu estado actual será apresentado noutro lugar.

se processa através de uma série de estados de equilíbrio nem sempre aparece como plausível.

8.º) A primeira série de experiências, onde se encontrou uma das amostras com alcalinidade exactamente igual à que é indicada na análise de 1916 (2), permitiu-nos representar os resultados da respectiva análise química (também por nós refeita), de acordo com o nosso critério. A análise é apresentada no fim deste trabalho.

9.º) Finalmente, insiste-se num ponto abordado logo no princípio, quando falámos nas limitações deste trabalho. Não temos dúvidas sobre a precisão dos valores

relativos da «alcalinidade», que apresentamos quando determinada por titulação com indicador. Os valores absolutos já devem considerar-se como «muito prováveis». Quanto ao método potenciométrico, a nossa experiência aconselha maiores reservas, ainda que isto pareça um contra-senso. O assunto merece estudo mais aprofundado, mesmo para além do que foi feito por THOMAS e LYNCH (13).

Como já afirmámos, regra geral a potenciometria dá valores mais baixos da alcalinidade das águas que a titulação com alaranjado.

ANEXO

Composição
da
ÁGUA DO GERÊS
(amostra com 15 dias de idade)

pH (25º) = 8,74 CO₂ total: 1,80 mmol. Alcalinidade: 1,96 mval SiO₂ total: 1,36 mmol.

Por 1 litro

Aniões

	mg	mval	% mval
Cl ⁻	12,3	0,35	10,7
SO ₄ ²⁻	8,5	0,18	5,5
NO ₃ ⁻	1,5	0,024	0,7
HCO ₃ ⁻	106,1	1,74	53,4
CO ₃ ²⁻	3,6	0,12	3,7
HSiO ₃ ⁻	7,7	0,10	3,0
F ⁻	14,2	0,75	23,0
	153,9	3,26	100,0

Catiões

	mg	mval	% mval
Na ⁺	70,0	3,04	93,4
K ⁺	2,3	0,06	1,9
Li ⁺	0,34	0,05	1,6
Ca ²⁺	1,95	0,10	3,1
Mg ²⁺	0,13	0,01	—
	74,7	3,26	100,0

Silica indissociada:

75,6 mg/l ——— 1,26 mmol/l

Boro (H ₃ BO ₃)	1,0 mg/l
Césio (Cs ⁺)	6,0 µg/l
Ferro (Fe ²⁺)	50 µg/l
Manganês (Mn ²⁺)	nulo

Força iónica: 3,49.10⁻³

Coefficientes de actividade $\left\{ \begin{array}{l} f_1 = 0,94 \\ f_2 = 0,76 \end{array} \right.$

— À parte a ausência de S²⁻, a água tem composição duma sulfúrea sódica, não faltando o elevado teor de fluoreto, a predominância esmagadora dos iões alcalinos (cerca de 97 %) e concentração alta de sílica.

BIBLIOGRAFIA

1. Carvalho, A. H. de, «Homenagem ao Prof. Fernando Fonseca», Lisboa, 1965, p. 159.
2. Silva, A. J. F. da e Salgado, J. P., «As Águas Termais do Gerês. (Memória, Estudo Químico e Bacteriológico)», Porto, 1921.
3. Gran, R., *Analyst*, **77**, 661 (1952).
4. Carvalho, A. H. de, «Guia de Análise Química das Águas», Lisboa, 1961.
5. Carvalho, A. H. de, *Rev. Quím. Pura Apl.*, **2**, 99 (1936).
6. «Stability Constants», The Chemical Society Special Publication, n.º 17, London, 1964.
7. Meites, «Handbook of Analytical Chemistry», 5.^a ed., New York, 1963.
8. Greenberg, S. A., *J. Chem. Educ.*, **36**, 218 (1959).
9. Carvalho, A. H. de, *Rev. Quím. Pura Apl.*, **35**, 7 (1952).
10. Carvalho, A. H. de, «Actas XIII Congr. Intern. de Hidrologia», Lisboa, 1930.
11. Carvalho, A. H. de, *Rev. Fac. Ciênc. (Lisboa)*, 2.^a série B, **2**, 85 (1953).
12. Carvalho, A. H. de, «Actas XV Congr. Intern. Química Pura e Aplicada, Química Analítica», vol. 3, Lisboa, 1956, p. 338.
13. Thomas, J. F. e Lynch, J. J., *J. Am. Water Works Assoc.*, **52**, 259 (1960).

AGRADECIMENTOS

São devidos agradecimentos ao Ex.^{mo} Sr. Dr. AMARO DE ALMEIDA, que amavelmente procedeu à colheita de amostras, e aos bolsceiros do Centro de Química (I. S. T.), da Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.), em especial ao Eng.^o JORGE CALADO, Eng.^a D. MARIA CÂNDIDA TRIGO DE ABREU VAZ e Eng.^o ALBERTO ROMÃO DIAS, assim como ao Sr. MÁRIO LEGRAND MOURA, pelo auxílio que deram na parte experimental. Ao Dr. Eng.^o J. J. FRAÚSTO DA SILVA agradecem-se as úteis discussões.

ABSTRACT

The pH and the total alkalinity of a portuguese mineral water (Gerês-Bica) decrease, even in samples stored in well stopped bottles of plastics or neutral glass. The Gerês water is thermal ($t = 43,5^{\circ}$), weakly mineralised, with a relatively high concentration in SiO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} and F. Its pH (rapidly cooled at 25°) is 9,20 and the final value observed was 8,36. Our explanation involves the evolution of the following systems: $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{HSiO}_3^-$, $\text{SiF}_6^{2-} - \text{F}^-$.