

**Sobre a presença de notáveis quantidades de fluor,
em muitas aguas mineraes da cordilheira dos Pyreneus,
e na agua de um Geyser do parque de Yellowstone**

PELO

Prof. José Casares Gil

Lente de chimica analytica e de technica physica na Universidade Central de Madrid

No anno de 1896 ⁽¹⁾ publiquei uma nota relativa a duas aguas mineraes da Galliza (Hespanha), nas quaes havia encontrado uma notavel proporção de fluor. Estas duas aguas eram sulfurosas e pertenciam a dois balnearios muito conhecidos, Lugo e Guitiriz. A facilidade com que havia descoberto o fluor qualitativamente induziu-me a determiná-lo quantitativamente, usando para isso o methodo de FRESSENIUS descripto no seu tratado de analyse quantitativa, e que se funda na absorpção de fluoreto de silicio pela agua.

Posteriormente, PARMENTIER ⁽²⁾ poz em duvida a existencia do fluor nas aguas mineraes de Mont-Doré, e de Saint-Honorés-Bains, accrescentando que, nas suas numerosas analyses de aguas mineraes, jámais tinha podido descobrir a presença do fluor.

No mesmo anno, LEPIERRE ⁽³⁾, contestando a PARMENTIER, manifestava que o fluor era frequente nas aguas mineraes, ainda que são raras as que conteem grandes quantidades.

FERREIRA DA SILVA e ALBERTO D'AGUIAR publicaram pouco depois ⁽⁴⁾ uma nota sobre esta questão, fazendo referencia aos estudos sobre as aguas do Gerez, já em 1891 classificadas pelo DR. RICARDO JORGE como as mais fluoretadas da Europa ⁽⁵⁾, e aos meus. Por sua parte accrescentavam tambem que haviam encontrado o fluor nas aguas de Campilho, em Vidago (Portugal).

⁽¹⁾ *Zeitschrift f. analyt. Chemie*, t. 24, p. 546.

⁽²⁾ *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1899 (1.º mai).

⁽³⁾ *Bull. Soc. chimie*, t. XXI, p. 863.

⁽⁴⁾ » » » t. XXI, p. 887.

⁽⁵⁾ As analyses em que se basea a affirmativa do DR. RICARDO JORGE são as do chimico portuguez o snr. SOUZA REIS, como se vê na propria Monographia do DR. RICARDO JORGE—*As Caldas do Gerez*; Porto, 1888, p. 132 e 133. (*Nota da R.*)

Pouco depois de publicada a minha primeira nota, busquei qualitativamente o fluor nas aguas mineraes hespanholas de Arteijo (Corunha), Burgas de Orense (Orense), Caldas de Reyes (Pontevedra), Carballino (Orense), Carballo (Orense), Catoira (Pontevedra) e Cuntis (Pontevedra) e, tendo-o descoberto com grande facilidade, emprehendi, em collaboração com o meu discipulo, o snr. COMABELLA, a determinação quantitativa do dito elemento, empregando o aparelho de FRESSENIUS, com a modificação de BRANDEL e TAPPEINER (1).

Os resultados obtidos foram os seguintes:

<i>Nome dos mananciaes</i>	<i>Fluoreto sodico, por litro</i>
Arteijo	0,0115
Burgas de Orense	0,0200
Caldas de Reyes.	0,0173
Caldellas de Tuy (Pontevedra)	0,0145
Carballino	0,0143
Carballo	0,0301
Catoira	0,0095
Cuntis	0,0278
Molgas (Orense).	0,0139

Todas estas aguas pertencem a um mesmo typo; na sua maior parte são sulfurosas, umas frias e outras quentes, com muito pouco residuo (inferior na maioria a 1 gramma por litro), ricas em silica, pobres em chloretos e com minimas quantidades de cal e magnesia.

Tambem encontrei o fluor nas aguas mineraes de Verin, das quaes fiz uma analyse completa. Verin é um valle da provincia de Orense, immediato a Portugal. Os mananciaes analysados foram quatro:

<i>Nome do manancial</i>	<i>Residuo fixo a 160°, por litro</i>	<i>Fluoreto sodio, por litro</i>
Sousas	1,4661	0,01139
Caldellinas	1,2248	0,01050
Nueva Verin.	2,2050	0,02120
Cabreirôa	2,2589	0,00240

(1) *Zeitschrift f. Biologie*, t. XXVIII, p. 862.

Estas aguas são alcalinas; o seu principal elemento mineralizador é o bicarbonato de sodio, e são também ricas em silica e pobres em saes terrosos.

Relativamente á investigação do fluor nas aguas mineraes, existe um erro geralmente admittido, que é causa de se não ter descoberto o fluor em muitas aguas que, seguramente, o contem em notavel proporção.

Este erro encontra-se ainda nos melhores tratados d'analyse chimica.

CLASSEN no seu excellente livro—*Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie*, II vol., 1903, p. 192, recommenda, para investigar o fluor, concentrar grande quantidade d'agua e digerir o residuo insolúvel, varias vezes, com grandes quantidades de agua destillada. TREADWELL, no seu livro—*Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie*, II vol., 1905, p. 344, indica o mesmo processo. Suppõe-se, operando d'esta maneira, que todo o fluor se encontra no residuo insolúvel no estado de fluoreto calcico, e não é assim. Nas aguas anteriormente citadas, applicando este methodo, apenas se encontra o fluor, pois fica dissolvido na sua maior parte nas aguas de lavagem, no estado de sal sodico.

Contribuiu também a que a presença do fluor tenha passado despercebida, em algumas aguas, um erro de imprensa de algumas das edições antigas do tratado d'analyse qualitativa de FRESSENIUS, segundo o qual se recommendava investigar o fluor nas aguas mineraes pela reacção n.º 5, que se funda na producção do acido fluorhydrico, quando a que deve empregar-se é a do n.º 6, segundo a qual, se põe em evidencia a presença do fluor pela producção de fluoreto de silicio, pois o precipitado que fórma o fluoreto calcico nas aguas contém sempre silicato, e o fluoreto de silicio não corroe o vidro.

O ter encontrado grandes quantidades de fluor, em todas as aguas sulfurosas ou alcalinas hespanholas da cordilheira dos Pyreneus que analysei, e que pertencem ao typo acima mencionado, fez-me pensar que também deveria existir em aguas estrangeiras. Analysei com este fim as aguas mineraes francezas de Contrexéville (Vosges), Gazost (Pyreneus), Eaux-Bonnes (Pyreneus), La Preste (Pyreneus) e Cauterets (Pyreneus), que se encontram no commercio, e de todas ellas me bastaram proximamente 500 cc.

de agua para encontrar o fluor, o que prova que o contem em notavel proporção, apezar das analyses das mesmas não o indicarem.

Um interesse especial apresentavam, para as minhas investigações, as aguas dos geysers, aguas muito ricas em silica e de um typo analogo ao de algumas dos Pyreneus. A Islandia, Yellowstone Park e Nova-Zelandia são as principaes regiões em que se tem encontrado geysers. As aguas de Yellowstone Park, foram analysadas pelo notavel chimico F. A. GOOCH, que em colaboração com J. E. WHITFIELD, deu a conhecer a composição de tão interessantes mananciaes.

Na sua memoria ⁽¹⁾ descreve os methodos usados na analyse, buscando tambem o fluor no residuo insolavel das aguas concentradas.

Tendo tido occasião, n'uma viagem á America, de atravessar o Parque de Yellowstone, aproveitei a occasião para recolher a agua de dois mananciaes diferentes, levando duas garrafas de um litro proximamente de capacidade, uma com agua de um dos terraços da famosa Mammoth-Hot-Springs, e outra com agua do maravilhoso geysers Old Faithful.

As aguas de Mammoth-Hot-Springs são muito notaveis pelos depositos calcareos que produzem; as aguas de Old Faithful apenas tem saes terrosos, sendo muito ricas em silica. Nas primeiras não pude descobrir o fluor, encontrando-o, em compensação, em mui notavel proporção nas aguas do geysers.

A falta de maior quantidade de agua impediu-me de fazer determinações quantitativas e comprovar as qualitativas, como houvera sido meu desejo. Apesar d'isso, atrevo-me a affirmar que o fluor deve existir em notavel proporção nas aguas dos geysers de Yellowstone Park e nos seus preciosos mananciaes siliciosos.

O methodo que sigo para descobrir o fluor nas aguas é o methodo conhecido. Um ou quatro litros d'agua, addicionados préviamente com carbonato sodico, se fôr necessario, concentram-se em pequeno volume; precipita-se com o chloreto de calcico; eliminam-se os carbonatos com o acido acetico, e no re-

(1) *Bull. of the U. S. geological Survay*, n.º 47, 1888.

siduo insolúvel, depois de lavado e calcinado, busca-se directamente o fluor pela reacção de fluoreto de silício.

Todas as aguas do typo mencionado contem bastante silica, para que seja inutil accrescental-a ao residuo dos saes calcareos.

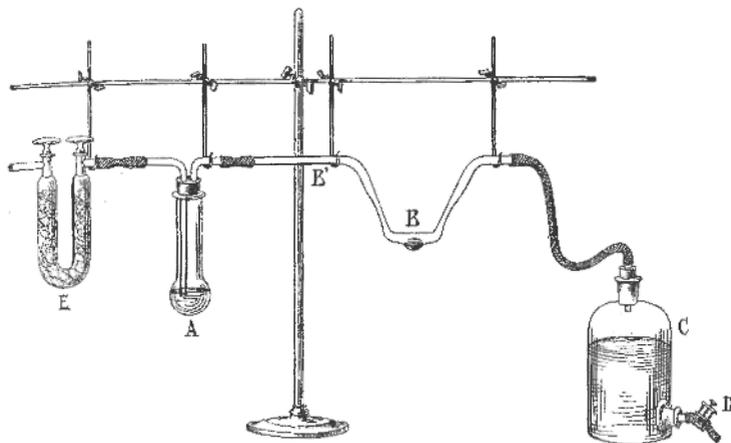


Fig. 1

Apparelho do prof. CASARES GIL, para a pesquisa de fluor

O aparelho que empreguei é o seguinte: *A* é um pequeno matraz em que se colloca a substancia, construido com um tubo d'ensaio no extremo da qual se soprou uma pequena esphera. O matraz fecha-se com uma rolha de borracha, a qual é atravessada por dois tubos abductores que a ligam com um tubo *E* em U que contém chloreto sodico calcico, e com um tubo *B'B* destinado á formação do anel de silica. Este tubo liga-se, por sua vez, com um frasco aspirador *C* que se enche d'agua, fechado tambem com uma rolha de borracha, e, mediante uma pinça de HOFMANN *D*, consegue-se regular a sahida da agua e graduar á vontade a corrente d'ar.

A fórma que adoptei, depois de varias experiencias, para observar o anel de silica, é a que está representada na figura, e que qualquer construe com a maior facilidade. O diametro do tubo *B'* é de uns 5^{mm}. Em *B* colloca-se uma gota d'agua, e, ao chegar o fluoreto de silício á região em que esta se encontra, deposita-se a silica gelatinosa. A quantidade d'agua contida no tubo deve encher a empola *B*, mas não obstruir a parte curva.

Para fazer uma experiencia, é necessario deseccar cuidadosamente o matraz, os tubos abductores e o ramo *B'* do tubo em que se deposita a silica. Unidas todas as partes do apparatus, e tendo collocado em *B* uma gotta d'agua, faz-se passar primeiro uma corrente d'ar aquecendo brandamente o matraz *A* e o ramo *B'*; no fim de um instante é completa a deseccação.

Separa-se do matraz *A*, introduz-se na esphera o residuo, em que se busca o fluor e mediante um funil pequeno junta-se um pouco d'acido sulfurico concentrado. Ajusta-se então rapidamente o matraz com uma rolha de borracha e faz-se passar uma corrente lenta d'ar.

No fim de um instante vê-se apparecer, se houver fluor, na região do tubo proximo á gotta d'agua uma mancha branca que se vae estendendo: é a silica.

Tendo feito passar a corrente d'ar durante algum tempo e descoberto a presença do fluor pela mancha de silica, investigo o acido hydrofluosilico dissolvido na agua da esphera *B*. Para isso inclina-se o tubo, e soprando pelo ramo *B'* deposita-se a gotta de agua n'um porta-objecto; junta-se uma gottasinha de dissolução de chloreto de bario e evapora-se suavemente até á secura. Sobre o residuo de evaporação colloca-se um cobre-objecto (lamella), fazendo passar depois por capillaridade uma gotta de acido chlorhydrico diluido, para dissolver o chloreto de bario. Examinando a preparação ao microscopio descobrem-se os crystaes caracteristicos do fluosilicato de bario.

A mistura do fluoreto e silicato calcicos, que se obtem ao buscar o fluor nas aguas, desprende o fluoreto de silicio rapidamente, não sendo necessario aquecer. Fiz alguns estudos n'este sentido, precipitando misturas de fluoretos e silicatos sodicos com chloreto calcico, e ensaiando o precipitado. Quando a quantidade de silicato fôr igual ou pouco superior á que é necessaria para transformar o fluor em fluoreto de silicio, a experiencia resulta muito bem; porém se a quantidade de silicato fôr muito grande prejudica extraordinariamente, até ao extremo de impedir a reacção.
