

1151

VOL: CXLVII
(194)

1904

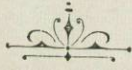
Subsidios para o estudo
DAS
AGUAS THERMAES E POTAVEIS DO GEREZ



117/1 EMC

ÆGRI SURGUNT SANI

FERNANDO SANTOS



N.º 1

Subsidios para o estudo

DAS

AGUAS THERMAES E POTAVEIS

DO

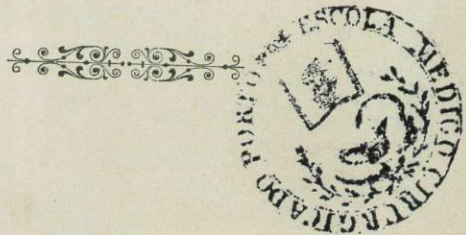
GEREZ

A SILICA E O FLUOR NAS AGUAS MINERAES

DISSERTAÇÃO INAUGURAL

APRESENTADA À

ESCÓLA MEDICO-CIRURGICA DO PORTO



PORTO

OFFICINAS DO «COMMERCIO DO PORTO»

108—Rua do «Commercio do Porto»—112

1903

117/1 ENC

ESCOLA MEDICO-CIRURGICA DO PORTO

DIRECTOR

Antonio Joaquim de Moraes Caldas

LENTE SECRETARIO INTERINO

ALFREDO DE MAGALHÃES

CORPO DOCENTE

LENTES CATHEDRATICOS

1. ^a Cadeira—Anatomia descriptiva e geral.....	Luiz de Freitas Viegas.
2. ^a Cadeira—Physiologia.....	Antonio Placido da Costa
3. ^a Cadeira—Historia natural dos medicamentos e materia medica.....	Illydio Ayres Pereira do Valle
4. ^a Cadeira—Pathologia externa e therapeutica externa.....	Antonio J. de Moraes Caldas. Clemente J. dos Santos Pinto.
5. ^a Cadeira—Medicina operatoria.....	Candido Augusto C. de Pinho.
6. ^a Cadeira—Partos, doenças das mulheres de parto e dos recém-nascidos.....	José Dias d'Almeida Junior.
7. ^a Cadeira—Pathologia interna e therapeutica interna.....	Antonio de Azevedo Maia.
8. ^a Cadeira—Clinica medica.....	Roberto B. do Rosario Frias.
9. ^a Cadeira—Clinica cirurgica.....	Augusto H. d'Almeida Brandão.
10. ^a Cadeira—Anatomia pathologica.....	Maximiano A. d'Oliveira Lemos.
11. ^a Cadeira—Medicina legal e toxicologia.....	Alberto Pereira Pinto d'Aguiar.
12. ^a Cadeira—Pathologia geral, semeiotica e historia da medicina.....	João Lopes da Silva M. Junior.
13. ^a Cadeira—Hygiene privada e publica.....	José Alfredo M. Magalhães.
14. ^a Cadeira—Histologia normal.....	Carlos Alberto de Lima.
15. ^a Cadeira—Anatomia topographica.....	

LENTES JUBILADOS

Secção medica.....	José de Andrade Gramaxo.
Secção cirurgica.....	{ Pedro Augusto Dias. Dr. Agostinho A. do Souto.

LENTES SUBSTITUTOS

Secção medica.....	{ Vaga. Vaga.
Secção cirurgica.....	{ Antonio J. de Souza Junior. Vaga.

LENTE DEMONSTRADOR

Secção cirurgica.....	Vaga.
-----------------------	-------

A Escóla não responde pelas doutrinas expendidas na dissertação e enunciadas nas proposições.

(Regulamento da Escóla, de 23 d'abril de 1840, art.º 155.º)

Á memoria de meus estremecidos irmãos

CARLOS, HENRIQUE e JOSÉ

De meu cunhado Rocha Soares

DE MEUS TIOS AVÓS

ANNA e JERONYMO

DE MINHA SANTA SOGRA

Nos momentos de maior alegria penso
sempre em vós.

A minha mulher e aos meus filhinhos

*As tuas caricias e os vossos candidos beijinhos
são a consoladora recompensa de todos os
meus sacrificios.*

A MEUS QUERIDOS PAES

*Não ha palavras para significar o amor
que vos dedico e quanto vos devo.*

Ao Augusto

*O respeito que vos tenho confunde-se com o
amor fraternal que vos dedico.*

ÀS MINHAS QUERIDAS IRMÃS

Laura, Lucinda, Maria Luiza, Helena e Aurelia

Sempre ao vosso lado.

A MINHAS CUNHADAS

Amelia, Anninhas, Amelinha e Micas

AOS MEUS CUNHADOS

Luiz e Amandia

Sabeis bem quanto vos estimo.

A meu sogro

*O vosso desejo da chegada d'este dia dá
perfeita ideia da estima que me ten-
des. O respeito e amor que vos dedico
é o de um filho agradecido.*

AOS EXC.^{mos} SNRS.

Francisca de Souza Carqueja
Bento de Souza Carqueja
Conselheira Antonia Joaquim Ferreira da Silva

Nunca esquecerei o que vos devo.

NUNCA ESQUEÇO O SAUDOSO

AMIGO

Dr. Henrique Carlos de Miranda

AOS MEUS AMIGOS

Dr. Antonio de Andrade Junior

Dr. José Pereira Salgado

Dr. Alvaro Furtado d'Antas

Domingos Pinto dos Santos Oliveira

Frank Gordon

Acacio Facea

Christiano Magalhães

José de Oliveira Pinto.

AOS MEUS CONDÍSCIPULOS E CONTEMPORÂNEOS

Aos societarios da Empreza das Aguas do Gerez

E EM ESPECIAL AOS EXC.^{mos} SNRS.

Manoel Francisco da Costa

Clemente Menéres

Antonio Marinho

José Marinho

Domingos Manoel Rodrigues de Sá

Joaquim Alves Moreira.

AO CORPO DOCENTE DA ESCÓLA MEDICA

E EM ESPECIAL AOS EXC.^{mos} SNRS.

Dr. Alberto Pereira Pinto de Aguiar

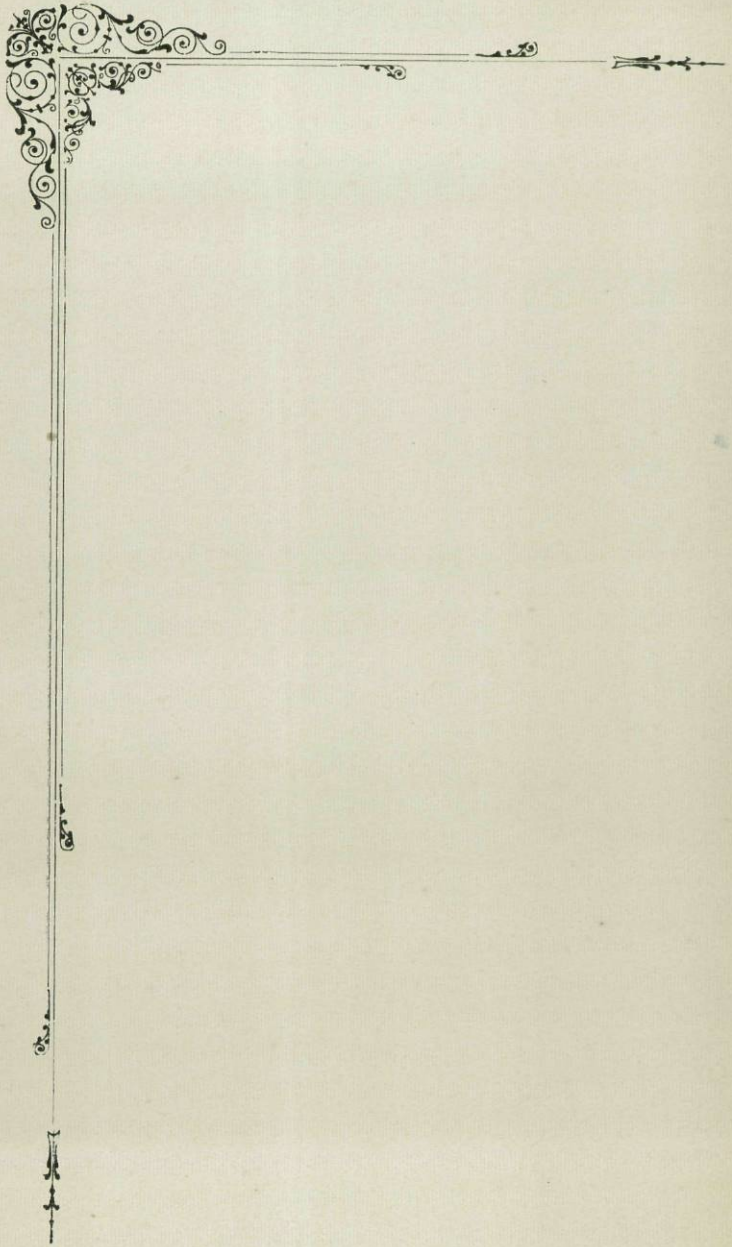
Dr. Antonio J. de Souza Junior

Dr. Candido Augusto Correia de Pinho

AO MEU PRESIDENTE

Dr. João Lopes da Silva Martins Junior

Admiro o vosso fulgurante talento.



PROLOGO

Ao meu jury:

Era tenção minha apresentar trabalho mais completo, muito extenso mesmo era o meu programma, mas difficuldades que me appareceram, os numerosos ensaios a que tive de proceder, obrigaram-me a reduzil-o a esta exigua parcella.

Fica portanto sendo o nucleo de uma série de trabalhos que sobre as aguas do Gerez ha tenção de publicar, uns de chimica applicada e outros de clinica thermal.

O programma que tinha pensado era nem mais nem menos que a analyse completa de todas as nascentes, trabalho meticoloso, cheio de espinhos, que só d'aqui por dous ou tres annos poderia apresentar.

Urgia o tempo e eis o que apresento á vossa benevolencia.

HISTORIA

A meio do profundo valle que de norte a sul fende a serra do Gerez, n'uma altitude de 468 metros, encontra-se a pequena mas importantissima povoação do Gerez, importancia que lhe vem das aguas que ahi brotam.

O nome toma-o, da serra sobranceira, onde serpeia em formosissimas quedas o pequeno rio Gerez, o qual reunido ao rio de Freitas, logo abaixo de Villar da Veiga, forma o rio Caldo, um dos affluentes do Cavado.

A povoação estende-se de um e outro lado do pequeno rio Gerez: na margem esquerda, a parte mais importante da povoação, encontram-se enfileirados ao longo da avenida os oito hotéis, alguns de primeira ordem, os estabelecimentos thermaes, copa, pharmacia e laboratório clinico e ainda algumas casas de habitação; na margem direita, de difficil accesso, a casaria pertencente ás classes menos favorecidas, formando assim um pequeno bairro completamente separado.

A historia da povoação corre parelhas com a das thermas, sendo demasiado extensa para ser reproduzida n'um pequeno trabalho como este.

Limitarei por isso, tanto quanto possivel a exposiçãõ, tratando de restringil-a á historia chimica das aguas, para assim poder confrontar a opiniãõ de todos os que versaram o assumpto.

Tudo o mais, encontra-se admiravelmente traçado nos soberbos trabalhos do eminente Prof. Snr. Ricardo Jorge (1) e n'um livro publicado pelo actual director clinico do estabelecimento thermal (2).

Julgava-se ainda ha pouco, que os romanos não tinham tido conhecimento d'estas aguas, por isso que, nenhum documento escripto havia para o attestar, mas por occasião dos trabalhos de captagem, fazendo-se a remoção de paredes e terras, no lugar dos antigos poços, foram encontradas muitas moedas antigas, que examinadas por competentes foram classificadas, pertencendo ao tempo dos imperadores Galienus e Constancius.

Appareceram ainda moedas de D. Affonso III ou IV, D. João I, D. Duarte, D. Affonso V e D. João II, o que prova que foram estas aguas usadas nos seculos XIII, XIV e XV. Documentos escriptos não os ha, por isso ficou-se na ignorancia quanto ao modo de utilização antes do seculo XVII.

A descoberta das nascentes attribue-se no emtanto a uns pastores de Villar da Veiga que apascentavam os seus rebanhos na serra, os quaes vendo fumegar no meio da penedia junto ao rio, isto repetidas vezes, trataram de investigar a causa, encontrando as quentissimas aguas.

A noticia da descoberta correu logo e em breve chegou ao conhecimento do cirurgião de Covide, Manoel Ferreira d'Azevedo que, em 1699, mandou os primeiros doentes como ensaio.

(1) «O Gerez Thermal», 1 vol., Porto, 1888, 182 pag. com um appendice — «Trabalhos experimentaes e clinicos sobre os fluoretos alcalinos» e «Guia thermal», 1 vol., Porto, 1891.

(2) «Caldas do Gerez — Aguas e thermas», 1 vol., Porto, 1901 — 128 pag.

Tal foi o resultado colhido, que o numero de doentes foi crescendo, formando-se a povoação do Gerez, embora os atalhos da serra offerecessem comunicação difficil com as povoações circumvizinhas.

O primeiro documento escripto, apparece com o «Aquilegio medicinal» (1) que n'um pequeno artigo, dá breve noticia historica, classificando as aguas como *sulfureas pertencentes ao grupo das sulfureas nitrosas*, e indicando finalmente as doenças para que eram mais applicaveis.

Em 1730 o antiquario de Braga Padre D. Jeronymo Contador d'Argote (2) na segunda edição do seu livro sobre antiguidades de Braga, accrescenta dois capitulos consagrados ao Gerez.

Fallando das aguas cita 3 fontes *a primeira mais abundante e quente, a segunda de menos calor e mais pobre em correnteza, a terceira cedendo as duas n'uma e n'outra cousa*, e dos lodos que se formam no trajecto da agua, diz: *o lodo das aguas é côr do ouro e luz como se o fosse e o mesmo succede á prata se depois de mettida n'elle a tiram para fóra.*

E' na verdade curiosa a interpretação dos factos e só a titulo de historia o cito.

(1) «Aquilegio medicinal» em que se dá noticia das aguas de Caldas, de Fontes, Rios, Poços, Lagos e Cisternas do Reino de Portugal e dos Algarves, que ou pelas suas virtudes medicinaes ou por outra alguma singularidade são dignas de particular memoria.

Escripto pelo Doutor Francisco da Fonseca Henriques, natural de Mirandella, medico do Augustissimo Rei de Portugal D. João v, 1726, 1 vol.

(2) Contador d'Argote. «De antiquitatibus conventus bracharaugustoni», secundo éditio — 1738, 338 pag.

Passam-se 30 annos, até ao apparecimento do *Methodo pratico para se tomarem as aguas do Gerez* do abbadé Martens Belleza. (1)

Descreve n'esse cadernozinho, como lhe chama o auctor, a serra do Gerez, sua flora e fauna e as aguas mineraes.

Seis poços ou tanques cobertos de abobada por cima das quaes são tres de agua quente que faz suar e se distinguem vulgarmente com os nomes de primeiro ou Forte, segundo e o da Bica e os outros tres são de agua tépida em que se não súa mas servem para temperar e refrescar, e se chamam vulgarmente terceiro, quarto e o que está ao pé da Bica. As differenças de temperaturas que se notavam nos poços attribua-as a maior ou menor quantidade d'agua que entrava nos differentes tanques.

Apenas tinham agua propria os banhos do Forte e Bica e os outros agua misturada.

Das propriedades physicas e organolepticas destaca-se o seguinte periodo: *E' a agua d'estas caldas muito delgada, crystallina e bem gostosa, sem cheiro nem sabor a enxofre d'onde se originou a duvida sobre o mineral que a aqueita, porque dizem uns ser caparrosa, outros salitre e outros o ouro, fundados em conjecturas que assim o persuadem; porém, é mais provavel a opinião dos que affirmam ser sempre o enxofre o primeiro agente que dá*

(1) «Methodo pratico para se tomarem os banhos das Caldas do Gerez e de outras quaesquer Caldas do Reino adquirido pela experiencia de vinte e tantos annos que as tomou, e viu tomar a muitos doentes de varios achaques o M. R. Antonio Martens Belleza Abbadé de S. Pedro Fins de Gominhões do Arcebisgado de Braga, que o compoz para o bem commum».—Porto, 1763—1 vol. de 154 pag.

calor a esta agua e que depois o enxofre passa por outro mineral, que absorvendo as qualidades sulfureas do cheiro e sabor, introduz as suas proprias e que este, e o caparrosa pelos limos verdes que cria esta agua e um certo amargo que se lhes percebe ao beber no fim.

A parte mais interessante do trabalho de Martens Belleza, é com certeza a que trata dos cuidados e cautellas necessarias para tomar os banhos do Gerez, a que se refere o Prof. Ricardo Jorge no seu Gerez Thermal, com a seguinte phrase: *o methodo do gereziano abbade é merecedor de resurreição.*

Segue-se na ordem chronologica Fr. Christovão dos Reis. ⁽¹⁾

Não se occupa unica e exclusivamente das aguas do Gerez, mas de todas as conhecidas que brotavam nas provincias do Minho, Traz-os-Montes e Beira, merecendo-lhe no entanto especial menção o Gerez.

Traça miudamente a parte historica, descreve a serra, fauna e flora, e os tanques que ahi figuram com os nomes das nascentes d'hoje, excepto o terceiro que não tinha o nome d'Agua Novas.

A parte chimica, desenvolve-a a seu modo, portandose como verdadeiro alchimista e seguindo um processo interessante de analyse pyrognostica, o qual consistia na projecção sobre uma barra de ferro candente de pequenas particulas do residuo da agua, avaliando assim a presença d'este ou d'aquelle sal pelas scentelhas que se

(1) «Reflexões experimentaes methodico botanicas muito uteis e necessarias por os professores de medecina e enfermos; seu auctor o Irm. Fr. Christovão dos Reis, Carmelita descalço, Pharmaceutico-Botanico e Administrador da Botica de N. S. do Carmo de Braga», Lisboa, 1779.

produziam, ou pela côr que esse residuo tomava pelo brusco aquecimento.

Como remate do seu trabalho analytico diz: *As aguas d'estas caldas do Gerez constam de uma congerie de particulas salinas de diversos mineraes, conjunctos com terra subtil cretacea marcial, aluminosa, enramada com materia bituminosa e adiposa sulfurea.*

Falla o Prof. Ricardo Jorge no seu *Gerez Thermal* de Antonio de Mena Falcão que escreveu a *Historia physico-medica das Caldas do Gerez* que não chegou a publicar e ainda d'outros escriptos que infelizmente não póde haver ás mãos.

Em 1732, excursionam na serra do Gerez Joaquim Vicente Pereira d'Araujo e Manoel Joaquim Maia Coelho, o primeiro dos quaes nos lego o «Diario philosophico da sua viagem ao Gerez». (1)

Perde-se a sua exposição quasi exclusivamente na descripção da serra, fauna e flora, e das aguas mineraes pouco se occupa. Quanto á sua composição diz: *não devem seu calor a enxofre do qual nem figado ou mau cheiro se sente nem a vitriolo de cobre ou marcial.*

A convite do conde de Hoffmanseg vem a Portugal em digressão scientifica o grande naturalista allemão Link, que entre nós se demora desde 1797 a 1799, retirando de Portugal obrigado pelos seus deveres de pro-

(1) «Diario philosophico da Viagem ao Gerez que por mandado de sua Alteza Real e Serenissimo Senhor Dom Gaspar Arcebispo e Senhor de Braga, Primaz das Hespanhas, fizeram o Dr. Manoel Joaquim Maia Coelho incumbido das observações mathematicas e Joaquim Vicente Pereira d'Araujo encarregado das philosophicas no anno de 1732».

fessor, mas com enorme saudade, que elle descreve nas suas impressões de viagem a Portugal. ⁽¹⁾

A serra do Gerez, merece-lhe especial attenção, tal a belleza do aspecto geral, recorte da montanha, arborisação luxuriante, curiosa fauna e flora. Na sua longa demora no Gerez teve o cuidado de estudar as aguas que elle classifica como *sulfurosas pelo menos algumas nascentes, muito puras e sem reacção sobre os reagentes de que póde lançar mão.*

Na versão franceza da obra d'este grande sabio lê-se: *L'une de ces sources, contient du gaz sulfureux mais en petite quantité: les autres sources en ont moins, une d'entre elles surtout en paraît tout à fait depourvu.* No texto allemão não falla Link em gaz sulfuroso, mas sim em *ar hepatico*, que na linguagem da epocha é o *acido sulfhydrico*.

E' passado um seculo que os primeiros documentos escriptos haviam apparecido e nada de positivo se tinha apurado sobre a constituição chimica das aguas do Gerez.

Impunha-se, pois, uma analyse rigorosa, n'uma epocha em que a chimica já tinha avançado bastante. Havia mesmo algumas aguas mineraes portuguezas analysadas, entre ellas a das Caldas da Rainha, que foi a primeira a entrar em laboratorio, a qual foi analysada em 1778 por o Dr. Martins Pessoa sob a inspecção do chimico Vandelli, que então dirigia o Laboratorio da nossa Universidade. Depois d'este outros trabalhos apparecem, entre

(1) «Bemerkugen auf einer Reise durch Frankreich, Spanien und Portugal», 1800, 3 vol., vertida em inglez com o titulo «Travels in Portugal», translated bey John Hincley, London 1801 e em francez sob o titulo «Voyage en Portugal depuis 1797 jusqu'en 1799, traduit de l'Allemand, Paris, 1803, 2 vol.

elles uma analyse chimica muito completa das mesmas aguas do célebre chimico inglez Withering.

Apesar d'isso o Gerez e muitas outras jaziam no esquecimento dos homens de Laboratorio.

A abrir a hydrologia medica portugueza do seculo XIX apparece o tratado d'aguas mineraes do Dr. Francisco Tavares. (1)

No capitulo consagrado ás aguas do Gerez, faz a descripção do local, das suas aguas quentes, ennumera os tanques e as suas temperaturas, dando ao Forte na sua origem 60° a 62° centigrados, e a Bica 42° a 43° centigrados.

As suas aguas são puras limpidas crystallinas sem cheiro nem sabor algum diverso da agua pura depois de aquecida ao fogo e sómente deixam se deixam, nas fauces depois de bebidas uma levissima sensação e remotissima de substancia ferruginea na agua dissolvida.

Considera-as decididamente gazoças sendo a gaz carbonico o seu mineralisante tendo em solução levissima porção de ferro.

Durante os annos de 1811 e 1812 estaciona como medico no Gerez, José dos Santos Dias, que como medico da estancia, trata de estudar as aguas. Serve-se pela primeira vez do thermometro, tomando as temperaturas da agua e do ambiente, formando assim tabellas de temperatura que publicou no «Jornal de Coimbra» em

(1) «Instrucções e cautellas praticas sobre a natureza, diferentes especies, virtudes em geral e uso legitimo das aguas mineraes principalmente de caldas com a noticia d'aquellas que são conhecidas em cada uma das provincias do Reino de Portugal e o methodo de preparar aguas artificiaes». 2 vol., 1810.

1813. Tomar a temperatura das aguas chamava-se então *pesar as aguas*.

Em 1830 apparece o « Exame phisico medico das Caldas do Gerez » por o Dr. Ignacio Antonio da Fonseca Benevides. Nada adianta a Francisco Tavares, discordando apenas da sua opinião na parte chimica, não acceitando o gaz carbonico e dizendo que o mineralisante é o *hydrogeneo levemente carbonisado*.

Lega-nos uma apreciavel memoria o Dr. José Pinto de Carvalho. ⁽¹⁾

E' este um dos que mais proficientemente estuda o assumpto, revelando os seus vastos conhecimentos quer como zoologo, quer como botanico, geologo, chimico e ainda como escriptor.

Divide o seu trabalho em duas secções: trata a primeira da descoberta das aguas thermaes, fauna, flora e topographia da montanha, e a segunda do exame phisico chimico das aguas e sua applicação medica. Rebate as opiniões dos seus antecessores com respeito ás classificações por elles adoptadas, não as considerando como sulfurosas ferreas ou carbonicas.

Quanto aos caracteres physico chimicos e organolepticos diz: *são perfeitamente limpidas e transparentes, sem cheiro e sem sabor, e no rego que conduz ao rio o excedente das aguas dos banhos não se descobre deposito ou sedimento algum que n'elles possa fazer suspeitar a existencia d' enxofre, ferro, etc.*

Attribute a classificação dada por Link ás decomposições animaes e vegetaes occorridas em algum tanque

(1) «Noticia topographica do Gerez e das suas aguas thermaes». Porto, 1848.

mal lavado, o que lá se encontrava muitas vezes, ou então á sulfuração que se nota n'algumas aguas, devido aos vapores exhalados dos corpos dos banhistas com especialidade nos tempos mais quentes.

A temperatura da 1.^a fonte foi tomada encontrando 44.^o R. ou 35,^o2 C. sendo a temperatura do thermometro ao ar 17.^o R. ou 16,3 C.

A's outras nascentes não tomou temperaturas nem mediou caudal, em virtude da má captagem.

Cita a sua analyse qualitativa, em que seguiu á risca os conhecimentos da epocha e que em outro lugar apresentaremos detalhadamente, para assim compararmos com os seus antecessores e successores em trabalhos analyticos.

As applicações therapeuticas, resume-as ás nevroses e rheumatismos.

Havia a Academia das Sciencias, proposto para premio a analyse das aguas do Gerez, apparecendo 3 annos depois, em 1861, a memoria de Julio Maximo d'Oliveira Pimentel, (1) depois Visconde de Villa Maior.

Apparece esta memoria, a instancias reiteradas de pessoas que tendo feito uso d'estas aguas, tinham conseguido debellar os seus padecimentos. Movido pela curiosidade de conhecer a mineralisação especial, que só assim podia explicar taes resultados, executou uma analyse quantitativa em que seguiu os methodos mais rigosos.

Considerou-as Oliveira Pimentel como *saliciferas*, comparando-as com as de Geysers da Islandia, compara-

(1) «Analyse das aguas mineraes do Gerez», por Julio Maximo d'Oliveira Pimentel. Lisboa, 1857.

ção esta, tão vaga, que de fôrma alguma podia satisfazer.

Continuava, portanto, a hydrologia medica por estudar, porque, se alguma cousa se havia feito no Gerez, muitas outras aguas, aliás importantes, estavam no olvido. Resolveu então o governo portuguez nomear uma commissão que estudasse as differentes nascentes d'aguas mineraes e organisasse assim um quadro.

Pertenciam a essa commissão o sabio chimico e Prof. Agostinho Vicente Lourenço e Schiappa d'Azevedo.

Só em 1866 é que o Gerez entrou na lista, apparecendo feita uma analyse muito summaria, publicada nos «Estudos preliminares das aguas mineraes do Reino.»

Cita n'esse pequeno trabalho as tres nascentes principaes: *Forte* com 49° C., *Contra-Forte* 45° a 48° e *Bica* com 42° a 45°, de composição muito simples e dando como residuo sólido por litro 0^m.2675, formado principalmente de silicatos e chloretos alcalinos e calcareos. Notam-se n'esta analyse grandes inexactidões nas temperaturas, parecendo que se guiaram por trabalhos anteriormente realisados.

Começava o Gerez a decahir, porque não tinha ainda apparecido um homem que se puzesse á frente da clinica thermal, como em tantas outras thermas succedia, para assim guiar os doentes e tirar o proveito das suas variadas applicações.

Apparece o Exc.^{mo} Prof. José d'Andrade Gramaxo que, levado alli na esperanza de debellar os seus atrozes soffrimentos e obtendo uma cura completa, acarreta consigo, nos annos seguintes, uma escolhida clientella, que foi o nucleo da grande concorrência d'hoje.

Alli estabeleceu o seu consultorio este sabio professor, onde aconselhou e guiou muitos e muitos doentes, desinteressadamente, fazendo sempre, como ainda hoje,

o elogio d'estas thermas, como o pôde fazer o homem que junta á sua auctoridade scientifica a gratidão do curado. Em 1902, precisamente 20 annos depois da ultima vez que ahi esteve, foi o distincto professor examinar com os seus proprios olhos, os progressos materiaes da estancia.

Em 1884, estancia no Gerez o Dr. Antonio Marques, o qual como doente ahi vae. Grato aos beneficios colhidos com o uso das aguas, resolve publicar uma memoria: «O Gerez presente e futuro».

N'esse trabalho apparecem citadas todas as nascentes com os nomes que hoje téem, respectivas temperaturas, assim como uma resumida mas muito apreciavel analyse chimica, levada a effeito pelo professor do Instituto Industrial do Porto, Snr. Manoel Nepumoceno.

Assegurado da fraca mineralisação d'esta agua, reconhece a silica e a soda como principaes mineralisantes.

Dissipou por completo as presumpções do Dr. Marques, quanto á existencia do *ozono* e *arsenio* e ainda do estado electrico, fazendo passear pelas nascentes um galvanometro, cuja agulha se conservou immovel.

Começa o verdadeiro progresso da estancia thermal com a abertura da pittoresca estrada que de Braga conduz ás Caldas e por tal fórma, que em poucos annos os velhos albergues são substituidos por commodos hotéis e em lugar da tradicional liteira vem o trem de aluguer, começando os sabios naturalistas a percorrer com afan a serra em todas as direcções e os *touristes* e jornalistas a recolher impressões.

Foi visitada a estancia com intuitos scientificos pelos Snrs. Hermenegildo Capello, Dr. Leonardo Torres, Prof. Julio Augusto Henriques, Guilherme Tait e outros.

Por parte da imprensa: Eduardo Coelho, Sanches Frias, Ramalho Ortigão e outros.

Foi então que em 1888 se formou a Companhia das Caldas do Gerez, á frente da qual estava o eminente Prof. Dr. Ricardo Jorge, que obteve a concessão, fundado na excellente analyse do Exc.^{mo} Snr. Souza Reis, a qual veio definitivamente firmar o typo das Aguas do Gerez. É logo a seguir que o Exc.^{mo} Prof. Ricardo Jorge publica as duas mais preciosas joias da litteratura gereziana — «O Gerez thermal» e «Guia thermal do Gerez».

Não pôde essa Companhia com os encargos a que se tinha comprometido, em virtude de difficuldades monetarias, até que em 1896 se fundou a actual Empreza, que pôz a estancia á altura das suas congengeres de primeira ordem.

Aguas Thermaes

Brotam as aguas thermaes do massiço granitico (dyke d'injecção nitido), que ao norte da povoação se encontra separado do rio, que corre a uns trinta metros, por uma barreira de rocha alterada (diabase) a qual obriga a agua a subir e emergir nas fendas da rocha, sempre superiores a essa barreira impermeavel. Os trabalhos de captagem consistiram, pois, como a constituição do terreno indicava, abrir um profundo cabouco até attingir essa barreira e d'ahi formar uma camada impermeavel até ao nivel piodometrico das aguas, o qual foi cuidadosamente determinado.

São muitissimas as nascentes, estando já completamente captadas as seguintes, indo do norte para o sul:

Santa Luzia.—Nasce em nivel superior cinco metros ás nascentes principaes, com uma temperatura de 25° e caudal de 9:240 litros nas 24 horas.

Forte.—Nascente principal, já em caudal, que orça por 80:372 litros nas 24 horas, já em temperatura 47°,8 e mineralisação.

Contra-Forte.—Analoga á anterior, com temperatura de 47°,0 e caudal de 32:974 litros nas 24 horas.

Aguas Novas.—Muito analoga ás duas anteriores. Temperatura $43^{\circ},5$ e caudal de 18:180 litros nas 24 horas.

Bica.—É esta a nascente que o habito considerou propria para bebida; não tem o cheiro e sabor levemente sulfhydrico que se nota nas tres nascentes superiores, com uma temperatura de $41^{\circ},7$ e caudal de 27:360 litros nas 24 horas.

Almas.—Analoga á anterior. Temperatura $34^{\circ},5$ e 2:700 litros nas 24 horas.

Grupo da Telha.—São muitas as nascentes d'este grupo, não estando ainda completos os trabalhos de captagem, perdendo-se, portanto, algumas nascentes, mas de pequena importancia. As temperaturas das nascentes d'este grupo, variam entre 18° e 28° graus, destacando d'essas uma pelo seu ponto de emergencia e mineralisação e que é conhecida pela *Nascente Nova*.

O ponto de emergencia está em nivel superior 15 metros a todas as outras do grupo, com a temperatura mais elevada e mineralisação quasi igual á da Bica.

O caudal d'este grupo ainda não pôde ser medido com exactidão, orçando por 6:000 a 7:000 litros nas 24 horas.

Ha ainda uma nova nascente que está por captar — *Nascente Mendes*. Brota perto da nascente *Forte*, em nivel inferior um metro e a sua temperatura oscilla entre 30° e 35° e o seu caudal está calculado em 4:000 a 5:000 litros nas 24 horas.

A agua é limpida e clara em todas as nascentes, sem sabor ou cheiro apreciavel, á excepção das nascentes *Forte*, *Contra-Forte* e *Aguas Novas*, em que se nota cheiro e sabor levemente sulfhydrico, muito fugaz. Nos

pontos aonde a agua corre lentamente, desenvolve-se com extrema rapidez uma alga especial, que em poucos dias fórma uma espessa camada, ora verde, ora verde-amarellada, conforme a estação: pertence ao grupo das *oscillariaceas*, segundo a classificação do prof. Julio Augusto Henriques, estando ainda por determinar a especie e variedade, o que só póde ser feito por especialista do genero. Apenas uma especie a *Symphiotrix thermalis* foi separada pelo algologista Remouguère.

Na pia da nascente *Forte*, desenvolve-se ainda uma alga microscopica adherente ás paredes que, em camada, offerece o aspecto do muco.

Junto ás fendas da rocha onde a agua exsuda, formam-se concreções, umas brancas mamelliformes, outras de fórma crystallina, de côr violacea. As primeiras são constituídas por silica em grande quantidade, vestigios de carbonatos e sulfatos, vestigios de cal, magnesia, ferro e alumina; e as segundas de *fluorina* e silica. Na analyse d'estas concreções segui as instrucções indicadas em Fresenius (4), que me abstenho de descrever.

(4) FRESENIUS (Dr. R.) «Analyse Chimique qualitative», 9.º edit. française, traduit de l'Allemand.

Analyses e composição chimica

(Sua classificação)

Resumindo o que fica dito na 1.^a parte d'este trabalho, vê-se que muitas foram as opiniões, mas sem base scientifica até á analyse de Rebello de Carvalho.

Foram classificadas como sulfurosas por o Dr. Mirandella e mais tarde por Link (pelo menos algumas nascentes), embora o nitrato de prata não tivesse dado as reacções respectivas, fundando essa classificação no cheiro sulphydrico que notou.

O Prof. Ricardo Jorge, no seu «Gerez Thermal» e ainda na «Guia Thermal», põe em duvida a existencia do acido sulphydrico, asseverando que o cheiro que se nota é devido á má limpeza dos poços, como já o dizia Rebello de Carvalho.

Hoje que a captagem está feita, tendo seguido os mais cuidadosos processos, esse cheiro sulphydrico nota-se nitidamente em tres nascentes e as reacções sobre o papel a acetato de chumbo e sobre o iodo é perfeitamente caracteristica, não deixando a menor duvida.

Martens Belleza diz que a agua não tem sabor ou cheiro a enxofre, mas como n'essa epocha era materia corrente que só o enxofre podia dar temperatura a uma agua, como explicar o phenomeno? Explicou-o do se-

guinte modo: «*deve ser o enxofre o mineral que a aquece mas que perde as qualidades sulfureas do cheiro e sabor quando passa por outro mineral que as absorve.*»

Pereira d'Araujo rebate a opinião dos auctores precedentes, dizendo: «*não devem seu calor a enxofre, do qual nem fígado ou mau cheiro se sente.*»

Classificadas mais tarde como gazozas por Francisco Tavares (1810), o qual dá o «*gaz carbonico como mineralisante tendo, em dissolução, levissima porção de ferro*», e Fonseca Benevides (1830), o qual põe de parte o gaz carbonico e «*guiado por razões physicas chemicas e medicas que assim o persuadem*», dá-lhe como mineralisante o «*gaz hydrogeneo levemente carbonizado*». Não tem estas aguas absolutamente nada de gazozas, não se notando nas nascentes a menor bolha gazoza, assim como abandonada a agua n'uma proveta por bastante tempo não revela presença de gases.

Frei Christovão dos Reis, apresenta uma classificação complicada e excentrica, como se vê na 1.^a parte d'este trabalho. (1)

Rebello de Carvalho é o primeiro que se serve de reagentes, apresentando descripta a sua analyse.

Trata da investigação do acido sulphydrico, empregando os seguintes reagentes:

Saes de prata e chumbo (nitrato e acetato).

Acido arsenioso com agua acidulada.

Tartaro emetico.

Todos estes reagentes foram préviamente ensaiados, não dando reacção alguma com a agua do Gerez.

(1) Pag. 38.

Empregou ainda os reagentes :

Sulfato ferroso—para investigação do oxygenio.

Chloreto de baryo—não deu a indicação da menor porção de sulfatos, apesar de muitas vezes ensaiado, assim como antes de ser a agua acidulada não deu indicação do *acido carbonico*.

Agua de cal—não deu precipitado immediato; só ao fim de muitas horas se notou leve turvação.

Acido sulfurico—não produziu bolhas gazozas.

Pó de galha e ferrocyaneto— não deram indicações dos menores vestigios de ferro.

Xarope de violetas—não mudou de côr.

Acido oxalico—não deu indicação dos saes de cal.

Chloreto de cal—não deu indicação de carbonatos alcalinos.

Potassa, ammonia, soda e carbonato d'ammonio— nada revelaram.

Concluiu d'estas reacções que não eram gazozas, sulfureas, ferreas, alcalinas ou calcareas e que não podiam pertencer á classe das *salinas*. No diminuto residuo que pôde obter, encontrou «*minimas quantidades de silica*».

Conclue: «*a composição d'estas aguas é quasi egual á da agua destillada*».

A analyse de Oliveira Pimentel é a que melhor satisfaz, pois que se refere a operações na nascente, separação de gazes, determinação das materias solidas, pesquisas qualitativas e dosagem dos compostos mineralisadores :

Os dados directos obtidos são :

Agua da bica—1 litro

Densidade	1,00080
Residuo secco.....	0,1140
Gazes.....	13 ^o ,9 d'ar atmosferico

Acido carbonico.....	0,0260 gr.
» sulfurico.....	0,0066 »
Silica.....	0,0653 »
Chloro.....	0,0118 »
Potassa.....	0,0164 »
Soda.....	0,0109 »
Total.....	0,1370 »

cujas combinações hypotheticas deram o seguinte :

Silica.....	0,0653 gr.
Sulfato de sodio.....	0,0119 »
Chloreto de sodio.....	0,0164 »
Bicarbonato de sodio.....	0,0316 »
Total.....	0,1282 »

A sua classificação é que por forma alguma podia satisfazer, pois as compara ás dos Geysers da Islandia, que são aguas fortemente siliciosas (0,5 gr. de silica por litro).

O Dr. J. A. Marques, faz d'estas aguas uma classe áparte, a das aguas *oxigenadas*.

A seu pedido, faz o Prof. Nepomuceno uma ligeira mas conscienciosa analyse, encontrando os seguintes resultados:

Residuo sólido secco a 180°—0°, 2425 por litro

Acidos.....	{ Silicico	Bases.....	{ Cal
	{ Carbonico		{ Magnesia
	{ Chlorhydrico		{ Ferro
			{ Soda
			{ Potassa (vestigios)
			{ Lithina

Fez investigações no residuo dos

Acido phosphorico.....	} e materias organicas
» sulfurico.....	
» iodhydrico.....	
» fluorhydrico.....	

com resultado negativo.

A silica apresentou-se em grande quantidade e a agua com os reagentes córados deu reacção alcalina: com os acidos, leve effervescencia. Fez tambem o exame espectral do residuo, que deu indicações da *lithina* e investigou o arsenio por meio do aparelho de Marsh, com resultado negativo.

Classificação: — *Agua mineral, alcalina, carbonatada e siliciosa.*

É o Snr. Adolpho de Souza Reis, o descobridor do fluor em aguas portuguezas, que, vem pôr a questão no seu verdadeiro pé com a sua excellente analyse chimica, feita com mão experimentada e paciencia inexaurível, dando assim os elementos para a sua verdadeira classificação. A proposito d'esta classificação, publicou o Exc.^{mo} Prof. Ricardo Jorge, um estudo em que passa em revista as varias classificações adoptadas para as aguas mine-
raes, vendo-se obrigado a crear uma nova classificação para assim poder definir bem a agua do Gerez, assim como muitas outras, que difficilmente podiam entrar nas classificações classicas.

Infelizmente, não possúo documentos sufficientes da analyse do Snr. Souza Reis, por isso que o seu relatorio não corre impresso, mas sei que seguiu os mais aperfeiçoados processos descriptos em Fresenius.

Uma outra analyse apparece tambem pela mesma epocha, feita pelo Snr. Emilio Dias.

O resumo das duas analyses, é o seguinte:

	Analyse do Snr. Souza Reis	Analyse do Snr. Emilio Dias
Densidade	1,000264 gr.	
Residuo secco	0,27657 »	0,2576 gr.
Gazes { oxygenio	1 ^{ce} ,731	
{ azote	11 ^{ce} ,189	
Silica	0,06163 gr.	0,0790 »
Silicato de sodio	0,04226 »	
Fluoreto de sodio	0,02288 »	não det.
Sulfato de sodio	0,02781 »	—
» de potassio	—	0,0052 »
» de calcio	—	0,0082 »
Chloreto de sodio	0,02270 »	0,0204 »
» de potassio	—	0,0029 »
Bicarbonato de sodio	0,08756 »	0,1926 »
» de potassio	0,01423 »	—
» de calcio	0,01252 »	—
» de lithio	0,00318 »	0,0228 »
» de magnesio	0,00150 »	0,0006 »
Alumina		
Oxydo de ferro }	0,00011 »	0,0022 »
	<hr/>	<hr/>
	0,29638 »	0,3245 »

Classificação: — *Agua thermal, oligo-salina, bicarbonatada sodica, silicatada e fluoretada.*

Analyse chimica das Aguas do Gerez

Analyse chimica qualitativa

Divide-se este trabalho em duas partes. Primeira: Trabalho junto ás nascentes, com o fim de orientar o chimico na natureza da agua e, portanto, na escolha das reacções a effectuar, preparação da agua para dosagens especiaes, se a esta analyse preliminar tem que seguir-se a analyse quantitativa, inspecção das nascentes e colheita da agua para o trabalho no laboratorio. Segunda: Trabalho no laboratorio.

Trabalho junto ás nascentes (1)

No dia 31 de março de 1902, pelas 9 horas da manhã, marcando o barometro $716^{\text{mm}},75$ e o thermometro ao ar $12^{\circ},5$, dei principio a este trabalho, executando as seguintes reacções:

(1) N'esta parte fui auxiliado pelo meu amigo e collega José Pereira Salgado, com longa prática n'este genero de trabalhos.

Reagen-tes	FORTE	CONTRA-FORTE	BICA	NOVA	TELHA	SANTA LUZIA
Phenolphthaleina e tornesol	Côra immediatamente de vermelho a phenolphthaleina e de azul o tornesol	Idem	Idem	Idem	Idem com menor intensidade	Idem
Acido chlorhydrico	Não ha desenvolvimento apreciavel de bolhas gazozas	Idem	Idem	Idem	Idem	Idem
Agua de cal	Levissima turvação passada muito tempo	Idem	Idem	Idem	Idem	Idem
Azotato de prata	Turvação branca immediata	Idem	Idem	Idem	Idem com menor intensidade	Idem
Azotato de prata, na agua previamente acidulada por HAZO ₃	Turvação branca immediata, mais leve que a anterior	Idem	Idem	Idem	Idem	Idem
Azotato de prata ammoniacal	Leve turvação passado algum tempo	Idem	Idem	Idem	Idem	Idem
Ammonia	Nada de apreciavel	Idem	Idem	Idem	Idem	Idem
Chloreto de baryo	Turvação branca immediata augmentando pela ebullicão	Idem	Idem	Idem	Idem com menor intensidade	Idem
Chloreto de baryo e acido chlorhydrico	Não ha precipitado ou turvação apreciavel	Idem	Idem	Idem	Idem	Idem
Oxalato de ammonio	Leve turvação branca quasi immediata	Idem com menor intensidade	Idem	Idem	Idem	Idem
Reagente de Nessler	Levissima coloração amarelada	Idem	Não dá coloração apreciavel	Idem	Idem	Idem
Sulfato de diphenylamina	Não dá coloração azul apreciavel	Idem	Lev. coloração azul passado muito tempo	Idem	Idem	Idem
Tanino	Coloração amarelada — passado algum tempo tornou-se rosea	Idem	Coloração violacea passado algum tempo	Idem	Coloração levemente rosea passado algum tempo	Idem
Papel acetato de chumbo	Collocado em contacto com a agua durante muito tempo, tomou leve coloração acastanhada nos bordos	Idem	Nada de apreciavel	Idem	Idem	Idem
Solutos de acetato de chumbo, nitro-prussiato de soda, hydrato de chloral, tartaro emetico, acido arsenioso, sulfato de manganeseo, etc.	Nada de apreciavel	Idem	Idem	Idem	Idem	Idem
Sulfato de para-amido, dimethyl anilina	Nada de apreciavel	Idem	Idem	Idem	Idem	Idem

Trabalho no Laboratorio

ELEMENTOS QUE ESTÃO EM GRANDE QUANTIDADE

Fez-se ferver durante uma hora em capsula de porcellana litro e meio d'agua, tendo o cuidado de juntar de tempos a tempos agua destillada, de fórma que não houvesse diminuição no volume primitivo.

Produziu-se um pequenissimo precipitado, o qual foi separado cuidadosamente por filtração e lavado repetidas vezes com agua destillada recentemente fervida.

Ensaio de precipitado

Dissolvido este em acido chlorhydrico diluido de 3 partes d'agua e fervente, notou-se leve effervescencia:

ACIDO CARBONICO.

O liquido assim obtido foi aquecido e ensaiado do seguinte modo:

a) Uma pequena porção foi ensaiada com o sulfo-cyaneto de potassio, dando uma leve coloração vermelha, e com o ferro-cyaneto de potassio, coloração azul esverdeado:

FERRO.

b) O resto do liquido foi evaporado á secura n'uma pequena capsula de porcellana, a banho-maria.

1—Humedecido o residuo com algumas gottas de acido chlorhydrico e addicionado d'agua o liquido ficou turvo:

SILICA.

2—Filtrado o liquido, foi uma parte evaporado á seccura com acido azotico e ensaiado com nitro-molybdate de ammonio, deu leve coloração amarella immediata e n'algumas nascentes leve precipitado amarello passadas 24 horas:

ACIDO PHOSPHORICO.

3—Outra porção do liquido filtrado da silica foi addicionada de chloreto de baryo, dando leve turvação passado algum tempo:

ACIDO SULFURICO.

4—O resto do liquido addicionado d'um leve excesso de ammoniaco e oxalato de ammonio deu leve turvação; deixado em repouso durante 24 horas n'uma estufa, obteve-se leve precipitado de *oxalato de calcio*: (1)

CAL.

5—Separado o precipitado obtido anteriormente e o liquido de novo addicionado de ammoniaco e de phosphato de soda, deu turvação branca que passado bastante tempo depositou *phosphato ammoniaco-magnesiano*: (1)

MAGNESIA.

Ensaio do liquido filtrado

O liquido filtrado foi reduzido a $\frac{1}{3}$ do volume primitivo em virtude da fraca mineralisação da agua.

(1) Estes precipitados foram verificados pelo exame microscopico.

a) Um pouco d'este liquido adicionado de acido chlorhydrico foi tratado pelo chloreto de baryo, dando turvação immediata em todas as aguas:

ACIDO SULFURICO.

b) Outra porção adicionada de acido azotico e azotato de prata deu turvação branca immediata:

ACIDO CHLORHYDRICO.

c) Uma terceira porção evaporada á seccura com acido azotico, dissolvido o residuo com acido azotico diluido e adicionado de nitro-molybdato de ammonio não deu indicações de

ACIDO PHOSPHORICO.

d) Uma porção grande de liquido, fortemente concentrada, foi ensaiada com papel de tornesol vermelho que ficou immediatamente azul. Um pouco d'este liquido lançado n'um vidro de relógio e adicionado de umas gottas de acido chlorhydrico, produziu effervescencia. Uma outra, tratada pelo chloreto de calcio, deu precipitado immediato, pouco abundante: (1)

CARBONATOS ALCALINOS.

O resto do liquido concentrado foi evaporado á sec-

(1) Acidulando com acido chlorhydrico, ha leve effervescencia, ficando o liquido turvo — (Fluor?).

cura, o residuo fervido com alcool, filtrado e evaporado á seccura o soluto alcoolico. Dissolvido este residuo em agua, foi addicionado com precaução a um soluto sulfurico de diphenylamina, formando-se na superficie de separação dos dois liquidos um anel azulado:

VESTIGIOS DE ACIDO AZOTICO.

e) Todo o liquido restante foi evaporado á seccura com um pouco de acido chlorhydrico; humedecido o residuo com acido chlorhydrico e dissolvido em agua, ficou esta bastante turva, deixando depois de filtrado um residuo relativamente abundante no filtro:

SILICA.

f) Filtrado o liquido anterior, foi alcalinizado fortemente pela ammonia e addicionado de oxalato de ammonio, dando precipitado branco passado algum tempo:

CAL.

1 — Filtrado o liquido do ensaio anterior, tomou-se uma pequena parte d'elle que foi tratado pelo phosphato de sodio, dando leve turvação pela agitação do liquido com vareta de vidro:

MAGNESIA.

2 — Evaporado o resto do liquido á seccura, foi o residuo aquecido ao rubro até completa eliminação dos saes ammoniacaes; dissolvido o residuo n'uma pouca d'agua destillada, addicionou-se chloreto de baryo e agua de baryta, aquecendo sempre, até que o papel de curcuma acastanhou fortemente. Depois de ebullicão, filtrou-se e addicionou-se ao liquido filtrado um pouco de

ammonia e um excesso de carbonato de ammonia, aqueceu-se levemente durante algum tempo, filtrou-se, evaporou-se o filtrado á seccura, calcinou-se cuidadosamente o residuo até á completa expulsão dos saes ammoniacaes. O residuo foi novamente tratado pelo carbonato d'ammonio, filtrado, evaporado á seccura e calcinado como anteriormente. Obtido assim um pequeno residuo, foi este dissolvido em pequena porção d'agua e dividido em duas porções.

x) Uma das porções, tratada pelo pyro-antimoniato acido de potassio, deu precipitado branco crystallino:

SODA.

y) A outra porção tratado pelo chloreto de platina, evaporada á seccura e dissolvido o residuo em agua alcoolisada, deixou uma pequena porção de pó amarello crystallino:

POTASSA.

Elementos fixos que estão em pequena quantidade

N'uma capsula de porcellana foram evaporados 20 litros d'agua, tendo o cuidado de pôr tudo ao abrigo das poeiras em nicho de evaporação.

Começada esta operação a fogo nú, terminou-se a banho d'areia (1); aquecendo o residuo ao rubro brando em capsula de platina este ennegreceu mui levemente:

VESTIGIOS DE MATERIA ORGANICA.

(1) Em todas as aguas se formou, á medida que a concentração augmentava, um precipitado analogo ao amido cosido engrumado, que se reconheceu ser *silica*.

Depois de intimamente feita a mistura do residuo n'um pequeno almofariz, dividiu-se em tres partes (*a*, *b*, *c*), tendo *a* e *b* cada uma um quarto do total e *c* metade.

a) Pesquisa do acido phosphorico :

Aquecida a parte *a*) com uma pouca d'agua fortemente acidulada por acido chlorhydrico, evaporou-se a seccura a banho-maria; aqueceu-se de novo o residuo com acido chlorhydrico; diluiu-se com uma pouca d'agua e filtrou-se este soluto atravez de papel de filtro bem lavado com acido chlorhydrico e agua destillada, evaporou-se depois o liquido filtrado, reduzindo-o a um pequeno volume. Juntou-se por fim um pouco d'acido azotico e ensaiou-se o soluto resultante com o nitro-molybdato de ammonio, obtendo precipitado amarello passado algum tempo :

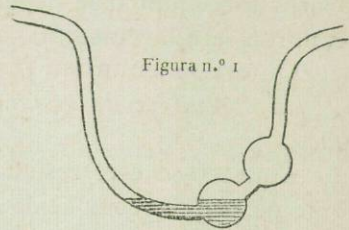
ACIDO PHOSPHORICO.

b) Pesquisa do fluor :

Aqueceu se a porção *b*) com agua; juntou-se chloreto de calcio, emquanto se formou precipitado, deixou-se depôr e separou-se cuidadosamente por filtração o precipitado formado.

Depois de bem lavado e secco, aqueceu-se ao rubro n'uma pequena capsula de platina; juntando ao residuo agua acidulada fortemente com acido acetico, evaporou-se á seccura a banho-maria aquecendo em seguida até à completa desaparição do cheiro acetico; juntou-se de novo agua a este residuo, aqueceu-se e filtrou-se a solução dos acetatos alcalino-terrosos formados, lavou-se o residuo insolavel que ficou no filtro, seccou-se, separou-se o residuo do filtro e incinerou-se, juntando as cinzas ao residuo, sendo tudo aquecido ao rubro. Reduziu-se este residuo a pó finissimo, misturando-o intimamente com um pouco de silica pura (10 a 12 vezes o seu peso) reduzida tambem a pó impalpavel. Tomou-se esta mis-

tura que se introduziu em um pequeno balão de vidro pouco fusível e fechado com rolha de borracha, com dois orifícios: um atravessado por um tubo que ia até ao fundo do balão e que se fez atravessar por uma corrente contínua d'ar secco; ao outro adaptou-se um pequeno tubo em angulo recto o qual tinha uma pequena esphera no ramo ascendente logo acima da rolha, e ligado por sua vez com um tubo em U com duas pequenas espheras, uma no ramo horizontal proximo ao angulo do ramo ascendente, outro no ramo ascendente logo acima do angulo; n'este tubo lançou-se uma pouca d'agua. (*Fig. 1*).



Principiou-se por fazer funcionar o aparelho pondo o tubo U em comunicação com um aspirador e fazendo passar uma corrente d'ar sêcco muito lenta durante cinco ou dez minutos; depois lançou-se acido sulfurico muito concentrado no balão continuando sempre a fazer passar a corrente d'ar sêcco; aqueceu-se o balão até 160° estando o ensaio terminado no fim de uma hora.

Notou-se que se dava desenvolvimento gazoso e que á medida que o gaz chegava ao contacto da agua contida no tubo em U esta turvava lentamente e se formava um pequeno anel branco na superficie.

FLUOR.

c) *Pesquisa dos outros elementos:*

Fez-se ferver a porção c) com agua, varias vezes, filtrou-se, lavou-se o residuo insolúvel em agua fervente e obteve-se assim um residuo α e um soluto β .

α) *Residuo:*

O residuo insolúvel na agua foi adicionado d'acido

chlorhydrico em leve excesso e depois de 4 ou 5 gottas d'acido sulfurico diluido; evaporou-se á seccura a banho maria, humedeceu-se com um pequeno excesso d'acido chlorhydrico, juntou-se depois agua, aqueceu-se levemente, filtrou-se e lavou-se.

Obteve-se assim um residuo *aa* e um soluto *bb*.

aa) Analyse do residuo insoluel no acido chlorhydrico:

Aqueceu-se este residuo repetidas vezes n'uma capsula de platina com acido fluorhydrico adicionado de acido sulfurico até que todo o acido silicico desapareceu. Não se obteve residuo algum apreciavel.

Não contém pois *acido titanico* ou *baryta*.

bb) Analyse da solução chlorhydrica:

Lançada esta n'um pequeno balão, juntou-se um pouco de chloreto d'ammonio e ammonia e depois sulfureto d'ammonio recentemente preparado. Rolhou-se o balão, depois de se encher quasi completamente, e abandonou-se durante 24 horas a calor brando.

Formou-se um pequeno precipitado, que foi separado por filtração; dissolveu-se em acido chlorhydrico, ferveu-se, adicionou-se de um excesso de lexivia de potassa pura, ferveu-se e filtrou-se.

Uma parte do filtrado, tratado pelo chloreto d'ammonio deu leve precipitado branco de *alumina*.

O precipitado que ficou no filtro, dissolvido de novo em acido chlorhydrico foi evaporado á seccura com o restante do filtrado. O residuo assim obtido, dissolveu-se em acido chlorhydrico, ferveu-se durante algum tempo com algumas gottas d'acido azotico, afim de peroxydar o ferro, precipitou-se o ferro pelo carbonato d'ammonio em presença do chloreto d'ammonio (tendo o cuidado de conservar o liquido com leve reacção acida), aqueceu-se durante algum tempo á ebullição, deixou-se de-

pois repousar filtrando o precipitado a quente; este precipitado dissolvido em acido chlorhydrico, dava as reacções do ferro. Misturou-se depois o liquido filtrado com acetato de soda, acidulou-se por acido acetico e tratou-se pelo sulfureto d'ammonio não dando indicação do zinco; ferveu-se de novo até completa expulsão de sulfureto d'ammonio e ensaiou-se com o bromo e ammoniaco com o fim de investigar o *manganex* não dando reacção alguma. Foi ainda investigada a *baryta* e *stronciana* com resultado negativo.

O arsenio foi tambem investigado, servindo-se do aparelho de Marsh — com resultado negativo.

β) *Analyse do soluto alcalino:*

Reduzido esse soluto a um pequeno volume, tomou-se com uma pipeta uma pequena parte do liquido, a qual, lançada n'um vidro de relógio, foi acidulada levemente pelo acido chlorhydrico; serviu para investigar o *acido borico* com o papel de curcuma, que se tornou levemente vermelho:

ACIDO BORICO (vestigios).

O resto do liquido foi evaporado á seccura e dividido, depois de bem misturado em duas partes *aa* formando dous terços e *bb* o terço restante.

aa) *Pesquiça do bromo e iodo:*

Esta porção finamente pulverisada foi fervida n'um balão tres vezes com alcool a 90° e filtrada a quente. O extracto alcoolico addicionado d'algumas gottas de lexivía de potassa, destillou-se para lhe tirar quasi por completo o alcool, deixando depois arrefecer.

Evaporado o soluto resultante á seccura, foi de novo tratado tres vezes pelo alcool quente, filtrado e evaporado o soluto alcoolico, depois de alcalinisado com algumas gottas de potassa, foi em seguida dissolvido em pouca agua destillada acidulada levemente por acido sulfurico.

A este soluto juntou-se um pouco de sulfureto de carbono puro e depois uma gotta d'uma solução forte de azotito de potassio para a investigação do *iodo*. Agitou-se bem esta mistura, não apresentando o sulfureto de carbono a coloração característica. Ao liquido resultante juntou agua de chloro não revelando a existencia do *bromo*.

bb) Lithina:

Aqueceu-se com agua o residuo, juntou-se um pouco d'acido chlorhydrico até reacção nitidamente acida, evaporou-se quasi a seccura, juntou-se depois alcool puro e ferveu-se, precipitando assim a maior parte do chloreto de sodio e saes de potassio, ficando no soluto o sal de lithina. Filtrou-se, expulsou-se o alcool por evaporação e investigou-se a *lithina* por meio do espectroscopio, obtendo a risca característica muito nitida.

Estes ensaios foram executados comparativamente em todas as aguas, notando em todas as mesmas reacções, sendo mais nitidas nas aguas das nascentes *Forte*, *Contra-Forte*, *Bica* e *Nova*.

Sulfuração

Foi determinada na nascente pelo methodo de Dupasquier, modificado.

A alcalinidade da agua foi neutralizada pelo chloreto de baryo, servindo-nos para o doseamento d'um soluto centi-normal de iodo sublimado e puro e como reagente indicador um soluto recente de cosimento d'amido.

O soluto de iodo feito em iodeto de potassio era adicionado d'agua, e o excesso de iodo empregado avaliado por um soluto equivalente ($\frac{N}{100}$) de hyposulfito de sodio, contendo 2^{gr},48 por litro d'este sal crystallisado e secco entre as dobras de um papel de filtro.

Eis como se procedeu a um ensaio:

N'um balão de litro lançaram-se 5^{cc} do soluto de amido recente, a mesma quantidade de chloreto de baryo e depois o volume de iodo, medido por meio de uma bureta graduada em decimos de centimetro cubico, tendo o cuidado de rolar immediatamente o balão. Em seguida juntou-se no local da nascente o volume certo da agua medido por meio de um balão de 500^{cc}, ficando o liquido azul. O excesso de iodo foi determinado com o soluto equivalente de hyposulfito de sodio.

Operando assim, encontramos os seguintes resultados referidos ao litro (média de dois ensaios concordantes):

Forte.....	8 ³ ,3 de iodo $\frac{N}{100}$
Contra-Forte.....	7 ³ ,5 " " "
Aguas Novas.....	7 ³ ,4 " " "

Numero de centímetros cubicos de iodo $\frac{N}{100}$	Sulfuração expressa em			Nascentes
	Acido sulhydrico	Enxofre	Sulfureto de sodio	
8,5	0,00141	0,00132	0,00323	Forte
7,5	0,00127	0,00119	0,00292	Contra-Forte
7,3	0,00124	0,00116	0,00289	Aguas Novas

Alcalinidade

A alcalinidade de uma agua determina-se por meio de um soluto titulado de acido sulfurico. Emprega-se o acido sulfurico deci-normal.

Eis como se opéra :

A um volume medido de agua, juntam-se algumas gottas de phenolphthaleina ou tintura de tornesol e em seguida um excesso d'acido sulfurico $\frac{N}{10}$ até exceder a neutralisação da alcalinidade, e depois ferve-se durante bastante tempo.

Em seguida neutralisa-se o excesso d'acido por um soluto $\frac{N}{10}$ de soda caustica até se produzir mudança de côr no liquido.

Ferve-se de novo para termos a certeza de que a coloração é persistente.

Do numero de centimetros cubicos de acido sulfurico $\frac{N}{10}$ subtrahe-se o numero de centimetros cubicos de soda $\frac{N}{10}$.

A differença exprime o volume de acido sulfurico $\frac{N}{10}$ que neutralisou a alcalinidade.

Este numero multiplicado pelo titulo do acido sulfurico $\frac{N}{10}$ ($1^{\text{c}^3}=4,891$ mgr.) dá a alcalinidade expressa no peso do acido sulfurico que a neutralisa, ou multiplicada por 5,29 mgr. exprime-a em carbonato de soda.

Operando assim nas aguas das differentes nascentes,

achamos os seguintes numeros referidos ao litro (média de dois ensaios concordantes):

Nascentes	Volume de agua sobre que se operou	Volume de acido sulfurico $\frac{N}{10}$ para a neutralisação	Alcalinidade total expressa em	
			H ² So ⁴	Na ² Co ³
Forte	1000 ^{e3}	19 ^{e3} ,8	0 ^{gr.} ,09684	0 ^{gr.} ,10474
Contra-Forte	1000 ^{e3}	19 ^{e3} ,6	0 ^{gr.} ,09586	0 ^{gr.} ,10368
Bica	1000 ^{e3}	18 ^{e3} ,8	0 ^{gr.} ,09195	0 ^{gr.} ,09945
Telha	1000 ^{e3}	{ 17 ^{e3} ,2 (1) 5 ^{e3} ,4 (2) }	{ 0 ^{gr.} ,08412 0 ^{gr.} ,02641 }	{ 0 ^{gr.} ,09098 0 ^{gr.} ,02856 }
Santa Luzia	1000 ^{e3}	13,0	0 ^{gr.} ,06358	0 ^{gr.} ,06877

Estes numeros representam a alcalinidade total devida aos silicatos e carbonatos que a agua contém.

(1) Nascente Nova.

(2) Mistura das nascentes do grupo.

Dureza total e residuo solido

Determinada a dureza total n'estas aguas pelo hydrotimetro, obtiveram-se os seguintes resultados expressos em graus francezes Boutron e Boudet:

Forte	1,0 gr.
Contra-Forte	0,75 »
Bica	0,5 »
Nascente Nova.....	0,5 »
Telha.....	0,5 »
Santa Luzia	0,5 »

ou expresso em chloreto de calcio e carbonato de calcio por litro:

	Chloreto de calcio	Carbonato de calcio
Forte	0,0114 gr.	0,0103 gr.
Contra-Forte	0,0085 »	0,0077 »
Bica.....	0,0057 »	0,0051 »
Nascente Nova	0,0057 »	0,0051 »
Telha.....	0,0057 »	0,0051 »
Santa Luzia	0,0057 »	0,0051 »

Indica este baixo grau hydrotimetrico a fraqueza de mineralisação em saes alcalino-terrosos, facto já evidenciado pela analyse qualitativa.

O *residuo* fixo foi obtido por evaporação á seccura

em capsula de platina de dois litros d'agua mineral, secando o residuo obtido a 180° C em estufa d'ar até constancia de peso em duas pesagens successivas.

O residuo d'estas aguas é branco nacarado, luzidio, dissolvendo-se em parte na agua, á qual dá reacção nitidamente alcalina.

A média de dois ensaios concordantes, dá para residuo os seguintes numeros referidos ao litro:

Forte	0,2948 gr.
Contra-Forte.....	0,2908 »
Bica	0,2376 »
Nova	0,1845 »
Telha.....	0,1215 »
Santa Luzia	0,1617 »

São, como se vê, aguas levemente mineralisadas, devendo por isso figurar no grupo das aguas mineraes — *hyposalinas* ou *oligosalinas*.

D'accordo com os resultados d'analyse, os principaes caracteres das aguas mineraes d'estas thermas, podem resumir-se como se segue:

AGUAS MINERAES DO GEREZ

Thermalidade—comprehendida entre 18° e 47°,8

Alcalinidade...	}	Expressa em carbonato de sodio por litro, comprehendida entre—0 ^{gr.} ,02856 e 0 ^{gr.} ,10474.
		Expressa em acido sulfurico por litro, comprehendida entre—0 ^{gr.} ,02641 e 0 ^{gr.} ,09684.
Sulfuração das duas nascentes: — Forte, Contra-Forte e Aguas Novas.....	}	Expressa em enxofre, comprehendida entre—0 ^{gr.} ,00116 e 0 ^{gr.} ,00132.
		Expressa em acido sulhydrico, comprehendida entre—0 ^{gr.} ,00124 e 0 ^{gr.} ,00141.
		Expressa em sulfureto de sodio, comprehendida entre—0 ^{gr.} ,00289 e 0 ^{gr.} ,00323.

Residuo solido, obtido por evaporação, comprehendido entre—0^{gr.},1215 e 0^{gr.},2948.

ACIDOS	BASES
Acido silicico.	Soda.
» carbonico.	Lithina.
» fluorhydrico.	Potassa.
» chlorhydrico.	Cal (vestigios).
» sulfurico (vestigios).	Magnesia (vestigios).
» phosphorico (vestigios).	Alumina (vestigios).
» azotico (vestigios).	Ferro (vestigios).
» borico (vestigios).	Ammonia (vestigios).
» sulfhydrico. (1)	

Vestigios de materias organicas

Como mineralisadores principaes, figuram carbonatos alcalinos, mórmente o de sodio, fluoretos (provavelmente alcalinos) e silicatos.

Comparando os resultados da analyse qualitativa: residuos solidos, alcalinidade e temperaturas, nota-se que as aguas das diferentes nascentes são identicas, vindas do mesmo focó, offerecendo differença nas temperaturas e mineralisação, em virtude da sua mistura com as aguas phreaticas, cuja temperatura média é de 13°,5.

CONCLUSÃO

Aguas alcalinas, hypo, meso e hyperthermaes, oligo-salinas, silicatadas, fluoretadas e carbonatadas sodicas, e levemente sulfhydricas as nascentes — Forte, Contra-Forte e Aguas Novas.

(1) Nas tres nascentes: Forte, Contra-Forte e Aguas Novas.

Analyses bacteriológicas das Águas Thermaes

Analyse quantitativa

Agua do Forte—Recolheu-se em frascos esterilizados a cêrca de um metro da nascente, d'onde caminha em cano de chumbo, que é furado para esse effeito, tendo-se deixado correr a agua pelo orificio feito cêrca de 3 a 4 horas antes da colheita. Immediatamente depois da colheita, procedeu-se á analyse quantitativa em placas de gelatina pelo methodo de Koch.

A contagem das colonias desenvolvidas n'este meio a cêrca de 22°, permittiu computar o numero de bacterias em 80, e o dos bolores em 47,5 por centimetro cubico.

NOTA.—Nota-se que, procedendo á mesma analyse no dia seguinte no Laboratorio, e tendo o cuidado de não agitar o frasco esterilizado que conduziu a agua se encontraram por centimetro cubico sómente 12,5 e 20 bolores.

Contra-Forte—Recolhida a agua em frasco esterilizado nas mesmas condições da anterior no cano de chumbo que a conduz, effectuando-se logo a analyse pelo methodo de Koch, obteve-se 45 bacterias e 22,5 de bolores por centimetro cubico.

NOTA.—A analyse feita no dia seguinte, no Laboratorio, revelou 32,5 bacterias e 30 de bolores.

Bica ou *Copa*—Recolhida a agua em frasco esterilizado na copa onde chega encanada em vidro desde a nascente. Procedeu-se, como nas anteriores, á analyse quantitativa, segundo o methodo de Koch. Logo após a colheita obteve-se 46,25 e 20 bolores, por centimetro cubicos.

NOTA.—A analyse feita no dia seguinte, no Laboratorio, revela sómente 20 bacterias, subindo os bolores a 36,26 por centimetro cubico.

Telha—Recolhida em frasco esterilizado, procedeu-se logo á analyse qualitativa segundo o methodo de Koch, obtendo-se 46,6 bacterias e 23,3 bolores, por centimetro cubico.

NOTA.—A analyse repetida no dia seguinte, no Laboratorio, revela 45 bacterias e 18,75 bolores.

Em nenhuma das aguas se revelaram bacterias liquefacientes.

Analyse qualitativa

Nenhuma d'estas aguas revelou a presença do *Bacterium coli* e *Bacillus thyphosus*.

N'estas pesquisas foi seguido o methodo de Vincent, misturando as aguas com caldo phenicado ou não e collocando as sementeiras a uma temperatura não inferior a 45°.

CONCLUSÃO

Tomando por base a classica tabella de Miquel, podem só pela analyse quantitativa ser classificadas como *muito puras todas as aguas*, o que é corroborado pela ausencia de bacterias liquefacientes, do Coli e do Typhico.

6 fluor e a silica nas aguas miñeraes portuguezas

Muitas são as aguas mineraes portuguezas que contêm fluor na sua composição, podendo citar, entre ellas, Campilho ⁽¹⁾—0,000942 gr. por litro—e com vestigios Caldellas, Molêdo, Entre-os-Rios, Cucos, Luzo e Canavezes; porém, o Gerez apresenta uma quota relativamente extraordinaria (22 a 25 milligrammas por litro, expressa em fluoreto de sodio ou 10 a 12 milligrammas por litro expresso em fluor), o que representa cêrca da decima parte do residuo solido e sêcco a 180°.

Basta evaporar 250^{cc} d'esta agua em capsula de platina, para se constatar de uma maneira positiva a existencia do fluor. ⁽²⁾

A silica, elemento banal em todas as aguas, representa n'estas uma grande parte da sua crase salina (quasi a quarta parte do residuo).

São estes os elementos para que dirigi a minha at-

⁽¹⁾ Conselheiro Ferreira da Silva. «Aguas de Campilho.»

⁽²⁾ Conselheiro Ferreira da Silva e Prof. Alberto d'Aguiar. Extracto do «Boletim da Sociedade Chimica de Paris», 5.^a série, t. 21, pag. 887—1899.

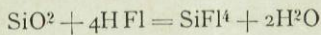
tenção, não só pelo motivo apontado, como mesmo porque elles apresentam problemas dignos de ser estudados.

Silica

No doseamento da silica em aguas mineraes, segue-se habitualmente o processo classico de tratar as aguas por um acido forte, de ordinario o acido chlorhydrico, evaporar á secura, humedecer o residuo com acido chlorhydrico, diluir com agua e evaporar de novo. Repetindo duas ou tres vezes este tratamento, decompõem-se os silicatos, ficando o acido silicico insolúvel.

Separa-se a silica assim obtida por filtração, destaca-se do filtro e incinera-se este recolhendo as cinzas em cadinho tarado; junta-se a silica, calcina-se e pesa-se.

Infelizmente, este processo de tão simples execução não pôde de fórma alguma ser empregado quando se trate de aguas fluo-silicatadas, porque d'este modo iriamos falsear os resultados pela perda de uma parte da silica debaixo da fórma de fluoreto de silicio, resultante da reacção da silica sobre o acido fluorhydrico posto em liberdade pelo acido chlorhydrico a quente, segundo a equação:



Este facto, que a theoria indica, tratei eu de verificar na prática com substancias puras (silica, fluoretos, acido chlorhydrico e carbonato de sodio.

Executei para isso dois ensaios:

I.º ENSAIO

Silica empregada	0 ^{gr.} ,2444
Fluoreto de calcio	0 ^{gr.} ,0589
Carbonato de sodio.....	2 ^{gr.} ,5000

Silica encontrada.....	0 ^{gr.} ,2238
Perda de peso em silica.....	0 ^{gr.} ,0206

2.º ENSAIO

Silica empregada.....	0 ^{gr.} ,3665
Fluoreto de calcio.....	0 ^{gr.} ,0558
Silica encontrada.....	0 ^{gr.} ,3464
Perda de peso em silica.....	0 ^{gr.} ,0201

Calculadas as perdas de peso em silica, partindo das quantidades de fluoreto empregado, acham-se os seguintes resultados:

PERDA THEORICA		PELA ANALYSE	
1.º Ensaio	0 ^{gr.} ,02259	0 ^{gr.} ,0206	ou 91 %
2.º Ensaio	0 ^{gr.} ,02165	0 ^{gr.} ,0201	ou 92 %

O methodo classico, quando applicado a aguas com vestigios de fluor não influe no resultado final, mas quando applicado a aguas da natureza das do Gerez, essa perda é muito sensivel.

Era, pois, necessario estudar um processo em que a separação da silica se fizesse fóra da acção dos acidos fortes, em meio neutro ou alcalino.

O processo de Berzelius que vem descripto no tratado d'analyse de Fresenius, e que passo a descrever, está n'este caso.

Methodo de Berzelius—Funde-se ao rubro vivo, e durante bastante tempo, a substancia reduzida a pó fino, misturada com quatro partes de carbonato de sodio; retoma-se a massa pela agua com a qual se faz ferver, filtra-se, lava-se primeiro com agua fervente, depois com uma solução de carbonato de ammonio.

Obtem-se assim em solução todo o fluor no estado

de fluoreto de sodio, e por outro lado carbonato, silicato e aluminato de sodio. Junta-se a este soluto carbonato d'ammonio, aquece-se, substituindo sempre todo o carbonato d'ammonio que se decompõe e volatilisa.

Separa-se por filtração todo o precipitado de silica gelatinosa que se forma, e lava-se com carbonato d'ammonio.

Para separar os ultimos vestigios de silica hydratada do soluto, junta-se ao liquido filtrado um pouco de uma solução de oxydo de zinco no ammoniaco, evapora-se até que todo o ammoniaco seja expulso, separa-se por filtração o precipitado formado d'oxydo de zinco hydratado e de silicato de zinco.

D'este precipitado separa-se a silica, dissolvendo-o no acido azotico, evaporando o soluto á seccura, retomando o residuo pelo acido azotico e recolhendo sobre um filtro a silica separada.

Para obter a silica total, trata-se pelo acido chlorhydrico o residuo insolavel na agua e o precipitado obtido pelo carbonato de ammonio, separa-se por filtração, lava-se, junta-se á silica separada pelo acido azotico do precipitado formado pelo oxydo de zinco, calcina-se e pesa-se.

Este processo tem a vantagem de eliminar quasi todo o acido phosphorico e borico que retém quasi sempre uma pequena quantidade de silica.

Para applicar este methodo ás aguas mineraes, procede-se do seguinte modo:

Evaporam-se á seccura em capsula de platina dois ou quatro litros d'agua, depois de adicionado de carbonato de sodio purissimo (quatro vezes o peso do residuo da agua empregada). Depois de evaporada procede-se como foi indicado.

Como estudo, compete aqui apresentar os resulta-

dos de ensaios executados com pesos conhecidos de substancias puras, para se ajuizar do valor do methodo analytic:

1.º ENSAIO

Silica empregada	0 ^{gr.} ,1
Carbonato de sodio.....	0 ^{gr.} ,4
Fluoreto de potassio.....	0 ^{gr.} ,02
Silica encontrada.....	0 ^{gr.} ,0966

2.º ENSAIO

Silica empregada	0 ^{gr.} ,2761
Carbonato de sodio.....	1 ^{gr.} ,0
Fluoreto de potassio.....	0 ^{gr.} ,04
Silica encontrada.....	0 ^{gr.} ,2756

3.º ENSAIO

Silica empregada.....	0 ^{gr.} ,2136
Carbonato de sodio.....	1 ^{gr.} ,0
Fluoreto de potassio.....	0 ^{gr.} ,04
Silica encontrada.....	0 ^{gr.} ,2129

4.º ENSAIO

Silica empregada.....	0 ^{gr.} ,1116
Carbonato de sodio.....	1 ^{gr.} ,0
Fluoreto de potassio.....	0 ^{gr.} ,02
Silica encontrada.....	0 ^{gr.} ,1097

Em resumo :

SILICA EMPREGADA		SILICA ENCONTRADA	
1.º Ensaio	0 ^{gr.} ,1000	0 ^{gr.} 0,966	ou 96 ⁰ / ₁₀₀
2.º Ensaio	0 ^{gr.} ,2761	0 ^{gr.} ,2756	ou 99 ⁰ / ₁₀₀
3.º Ensaio	0 ^{gr.} ,2136	0 ^{gr.} ,2129	ou 99 ⁰ / ₁₀₀
4.º Ensaio	0 ^{gr.} ,1116	0 ^{gr.} ,1097	ou 98 ⁰ / ₁₀₀

Vê-se bem por estes ensaios quão exacto é o methodo, embora de technica um pouco complicada e tanto que os primeiros ensaios executados deram sempre percentagens muito baixas. Foi depois de muitos ensaios, que pude assentar na technica a seguir, obtendo os resultados que apresento. Ha a attender n'este methodo ao seguinte: depois de transformar de todo a silica em silicato de sodio, fazem-se dissolver todos os saes formados na menor porção de agua destillada fervente. Filtra-se este soluto, lançando o filtrado n'um pequeno *gobelet*, juntando depois o soluto recente e concentrado de carbonato d'ammonio e fazendo ferver, tendo o cuidado de addicionar soluto de carbonato d'ammonio á medida que o que foi lançado se vae decompondo. Desde logo se vêem formar no seio da massa liquida floccos brancos de silica gelatinosa que vão augmentando sempre, estando o ensaio completo ao fim de meia hora de fervura. Decanta-se o liquido passados alguns minutos de repouso, lava-se, repetidas vezes, o precipitado no *gobelet* com soluto de carbonato d'ammonio, lança-se por fim o precipitado no filtro onde se lava uma ultima vez. Segue-se depois em tudo o que acima ficou dito.

Fluor

Muitos tem sido os methodos propostos para a doseamento d'este elemento e modernamente muito se tem trabalhado, modificando e produzindo methodos.

Nas aguas mineraes, raras vezes tem sido doseado, porque raras são as que o contém em quantidades ponderaveis. Que eu saiba, no nosso paiz, só duas aguas tiveram essa honra — Gerez ⁽¹⁾ e Campilho. ⁽²⁾

Os tratadistas no capitulo d'analyse d'aguas mineraes, não citam processo algum para o doseamento d'este elemento, limitando a sua exposição quanto ao processo de investigação.

Eu na analyse qualitativa, além do processo de Fresenius, usei tambem o processo classico—*decomposição do fluoreto por meio de um acido forte (H²SO⁴) a quente e acção corrosiva sobre o vidro.*

Foi este o processo seguido pelo snr. Souza Reis na agua do Gerez, obtendo com o residuo de 1 e 2 litros d'agua gravuras nitidas, embora este processo não seja de grande sensibilidade. Esses vidros de relógio, amavel-

(1) Snr. Souza Reis.

(2) Conselheiro Ferreira da Silva.

mente cedidos pelo illustre descobridor do fluor em aguas portuguezas, estão hoje patentes como homenagem a essa descoberta no Estabelecimento Hydrologico do Ge-rez.

Os methodos de dosagem do fluor resumem-se a duas cathegorias :

- I Precipitação no estado de fluoreto de calcio ;
- II Desprendimento no estado de fluoreto de silicio.

I

Precipitação no estado do fluoreto de calcio

Este processo, fundado na insolubilidade (aliás incompleta) do fluoreto de calcio no acido acetico, não dá os resultados que seriam para desejar.

Procede-se exactamente como para o doseamento da silica pelo methodo de Berzelius, aproveitando os liquidos de filtração até á altura em que tem de ser tratado pela solução de oxydo de zinco. Precipita-se então pelo chlo-reto de calcio, decompõe-se os carbonatos pelo acido acetico, evapora-se á seccura, dissolvem-se os acetatos formados na menor porção d'agua, filtra-se, secca-se e pesa-se.

II

Desprendimento no estado de fluoreto de silicio

1.º *Doseamento em volume. Processo de Oettel.*

Ha para este fim construidos apparatus todos de vidro, de que ha um esplendido modelo no Laboratorio Municipal do Porto. Compõe-se esse apparatus das seguintes peças:

Um balão de vidro de longo gargalo tapado com ro-lha esmerilada, tendo a meio do gargalo um diverticulo em tubo, cuja extremidade esmerilada ajusta exacta-mente no pequeno gargalo de um tubo graduado em de-cimos de centimetro cubico, este termina por um adel-gaçamento, no qual se adapta um tubo de borracha que por sua vez liga com um tubo de nivel cheio de mercurio.

Para proceder a um ensaio ha que attender ao se-guinte:

Preparação do residuo da agua exactamente como para a investigação do fluor pelo methodo de Fresenius, eliminação dos carbonatos, preparação do apparatus, acido sulfurico e mercurio.

O apparatus deve ser perfeitamente sêcco, o acido sulfurico e mercurio isemptos d'agua.

Lança-se o residuo da agua, depois de bem mistu-rado com silica pura finamente pulverisada e sêcca, no balão, adapta-se este ao tubo graduado, depois de eguala-dos os niveis de mercurio no tubo graduado e no tubo de nivel, servindo de ponto de referencia o zero. Lança-se depois o acido sulfurico no balão, fechando rapida-mente, mas de modo a não comprimir o ar do balão e deslocar portanto o nivel do mercurio. Aquece-se depois o balão gradualmente até 160° ; quando não se notar de-senvolvimento gazoso cessa-se o aquecimento do balão. Depois de completo arrefecimento mede-se o volume de gaz, deduzindo d'este o peso do fluor pelo calculo.

Por ensaios effectuados viu-se que este methodo muito seductor não dava resultados concordantes, sendo necessario effectuar numerosos ensaios para se obterem dois aproveitaveis.

2.^o *Perda de peso do apparatus em que se faz o des-envolvimento.*

Methodo de Woehler — Colloca-se n'um pequeno ba-

lão o residuo da agua misturado com 10 a 15 partes de silica, recentemente calcinada, lança-se o acido sulfurico concentrado e puro e fecha-se rapidamente o balão com uma rolha atravessada por um pequeno tubo, contendo chloreto de calcio anhydro (ou melhor metade com chloreto de calcio anhydro e outra metade com pedra pomes impregnada com sulfato de cobre anhydro) pesa-se rapidamente o aparelho, aquece-se este até que não se desenvolvam vapores de fluoreto de silicio e tira-se com a bomba pneumatica o gaz que fica no balão, deixa-se arrefecer e pesa-se de novo: a perda de peso dá a quantidade de fluoreto de silicio desenvolvido. Este methodo só se usa quando haja grandes quantidades de fluor.

3.^o *Doseamento por absorpção do fluoreto de silicio desenvolvido.*

Methodo de Carnot — É preciso n'este methodo rodear-se de todas as precauções e seguir religiosamente todas as condições expostas em Fresenius para chegar a resultados satisfactorios. Para isso é preciso misturar intimamente o residuo (depois de preparado como para o methodo de Fresenius, analyse qualitativa) com silica pura reduzida a pó finissimo, que deverá ser recentemente calcinada ao ar. O acido sulfurico deve ser de densidade 1,848 incolor, puro e isempto de compostos nitrosos, e acido sulfuroso. O ar que se empregar para arrastar o gaz formado, deve ser aproveitado do ar livre: não se deve encher o gazometro no laboratorio, mas n'um lugar onde não haja a temer a mistura de poeiras organicas, vestigios de gaz d'illuminação. Sem todas estas precauções não offerecem garantia os resultados obtidos.

Consta o complicado aparelho das seguintes peças: (*Fig. 2*).

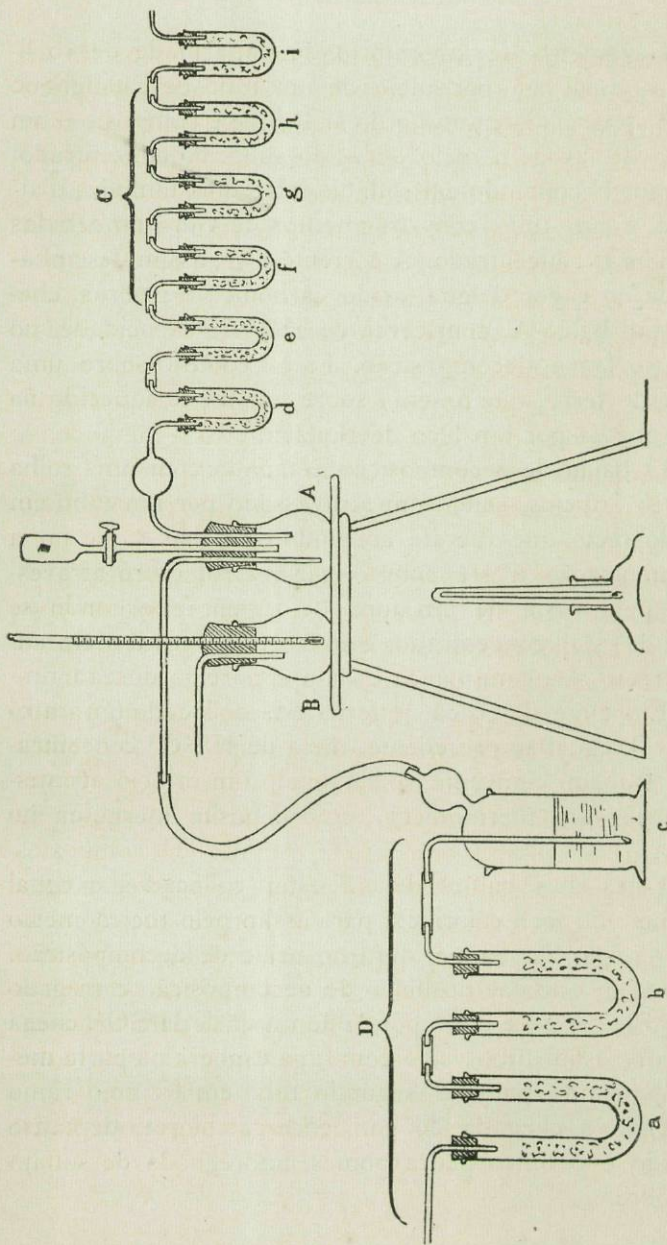


Figura n.º 2

Gazometro de laboratorio de capacidade de 10 litros, o qual liga por meio de um tubo de caoutchouc com o aparelho depurador do ar D, que é composto d'um frasco de lavagem meio de acido sulfurico concentrado, tubo em U contendo cal sodada entre dois tampões d'algodão e um tubo com fragmentos de vidro embebidos em H^2SO^4 concentrado. A corrente d'ar, assim desembaraçada do vapor d'agua, acido carbonico e poeiras, chega a um balão A, com cerca de 250^{cc} de capacidade, no qual se faz a decomposição. Este repousa sobre uma placa de ferro, que assenta sobre um tripé, aquecido na parte média por um bico de Bunzen.

O balão de decomposição é tapado com uma rolha de tres orificios, sendo um atravessado por um tubo em angulo recto que vae até ao fundo do balão e que faz a comunicação d'este com o gazometro, outro atravessado pela haste de um funil de torneira por onde se lança H^2SO^4 concentrado, e outro por um tubo em angulo recto que communica com o aparelho doseador.

Em cima da placa de ferro está collocado um outro balão B, egual ao precedente, meio de H^2SO^4 concentrado e fechado com uma rolha, tendo um orificio atravessado por um thermometro, cujo deposito mergulha no acido.

Estes dois balões devem estar collocados a egual distancia do fóco calorifico, para assim pelo thermometro poder julgar da temperatura no balão de decomposição.

O ar que sáe do balão de decomposição carregado de Si Fl⁴ gazoso e d'um pouco de vapor de H^2SO^4 , chega primeiro a um tubo vazio com uma esphera na parte média, passando por um segundo tubo em U, cujo ramo collocado á chegada do gaz, encerra chloreto de calcio fundido e o outro pedra pomes, impregnada de sulfato de cobre.

Estes dois tubos retêm os vapores de acido sulfurico e os de acido chlorhydrico que o primeiro possa pôr em liberdade. É necessario que o chloreto de calcio e sulfato de cobre sejam anhydros, sem o que decomporiam e absorveriam o fluoreto de silicio. A corrente d'ar chega assim ao aparelho d'absorpção C, (préviamente pesado), composto de 3 pequenos tubos em U de 10^{cm} a 12^{cm} de comprimento de ramo e cerca de 12^{mm} de diametro. No ramo do primeiro tubo, pelo qual a corrente gazosa passa primeiro, ha pedra pomes embebida em agua entre dois tampões de algodão; na curvatura e metade do segundo ramo, cal sodada e por cima, entre dois tampões d'algodão, chloreto de calcio fundido.

Para completar a absorpção ha o segundo tubo que está cheio até meio com cal sodada tendo a outra metade chloreto de calcio fundido; emfim, para reter a pequena porção d'agua que possa ser arrastada dos dois tubos precedentes com a corrente d'ar, está o terceiro tubo que contém na curvatura inferior fragmentos de vidro embebido em H²SO⁴.

Os tubos de absorpção retém todo o fluoreto de silicio, todo o acido carbonico que o acido hydrofluosilico pôde expulsar da cal sodada e todo o vapor d'agua arrastado.

O ar, assim desembaraçado, escapa-se atravessando primeiro um quarto tubo, não pesado, do qual um dos ramos está cheio com chloreto de calcio e o outro com cal sodada.

É preciso não empregar longos tubos de caoutchouc e os tubosinhos que servem para ligar entre si as diferentes peças, devem ser cuidadosamente lavados e sêcos na estufa.

Montado o aparelho é necessario assegurar-se de

que não ha fugas, fazendo funcionar o aparelho a branco.

Segue-se então o ensaio: pesa-se com rigor, mas rapidamente o aparelho doseador, e colloca-se no seu lugar; em seguida lança-se no balão de desenvolvimento o residuo da agua bem sêcco, misturado intimamente com 10 a 15 vezes o seu peso de silica pura recentemente calcinada e rolha-se; pelo funil do balão de desenvolvimento lançam-se então 30^{e3} a 40^{e3} de H^2SO^4 concentrado e puro.

Faz-se passar uma corrente d'ar muito lenta, aquece-se gradualmente a placa de ferro até á temperatura de 150^o a 160^o , vasculejando de vez em quando para desprender as bolhas gazosas adherentes ás paredes do balão. Reconhece-se que a decomposição começa não só pelas bolhas gazosas que se desenvolvem no liquido, sobretudo proximo ás paredes do balão, mas tambem pelo deposito de silica que se nota no primeiro tubo de absorção.

Quando as bolhas gazosas cessarem de se produzir, o que succede ao fim de uma hora com pequenas quantidades de fluoreto (0,1 gr.), retira-se a lampada e interrompe-se a corrente d'ar sêcco ao fim de algum tempo, separam-se os tubos que formam o aparelho doseador, que se pesam rapida e rigorosamente, tendo o cuidado de, durante este tempo, obturar os tubos que com este aparelho fazem junção; monta-se de novo o aparelho, restabelece-se a corrente d'ar sêcco e aquece-se até 150^o a 160^o durante meia hora; desmonta-se o aparelho doseador e pesa-se de novo, e se não houver augmento de peso ou se fôr muito pequeno considera-se terminado o ensaio, senão procede-se mais uma vez como anteriormente.

Da quantidade de fluoreto de silicio achado, deduz-se

0,001 (acrescimo de peso nos tubos por cada hora que o ar os atravessa) e pelo calculo obtem-se depois a quantidade de fluor e fluoreto de sodio.

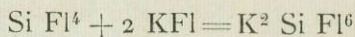
4.^o *Methodo de Carnot modificado por o Dr. E. Wrampelmeyer.*

Consiste este methodo não na absorpção do fluoreto de silicio e sua pesagem immediata, mas sim na sua transformação em fluosilicato de potassio e pesagem n'esse estado.

Este methodo tem a vantagem de não exigir preparação prévia do residuo da agua a não ser a addição de uma pequena porção de soda purissima para fixar todo o fluor no estado de fluoreto de sodio.

Compõe-se o apparelho das seguintes peças: (*Fig. 3*).

O balão de decomposição é montado exactamente como para o processo de Carnot sobre uma placa de ferro, tendo tambem um balão de verificação de temperatura, B. O balão de decomposição communica por um lado com o apparelho purificador do ar D, que tem de atravessar o apparelho durante a operação e disposto exactamente como no processo de Carnot, pelo outro a um tubo com duas esferas na parte média (*d, e*), uma vasia destinada a condensação de alguns vapores de acido sulfurico arrastado, a outra contendo fragmentos de pedra pomes impregnados de sulfato de cobre anhydro e que serve para a absorpção dos vapores de acido chlorhydrico que porventura se possam desenvolver. Este communica por sua vez com o apparelho C, onde se dá a reacção ultima segundo a equação:



e que consiste n'um funil cylindrico, terminado na parte inferior por uma torneira, fechando a bocca do funil uma

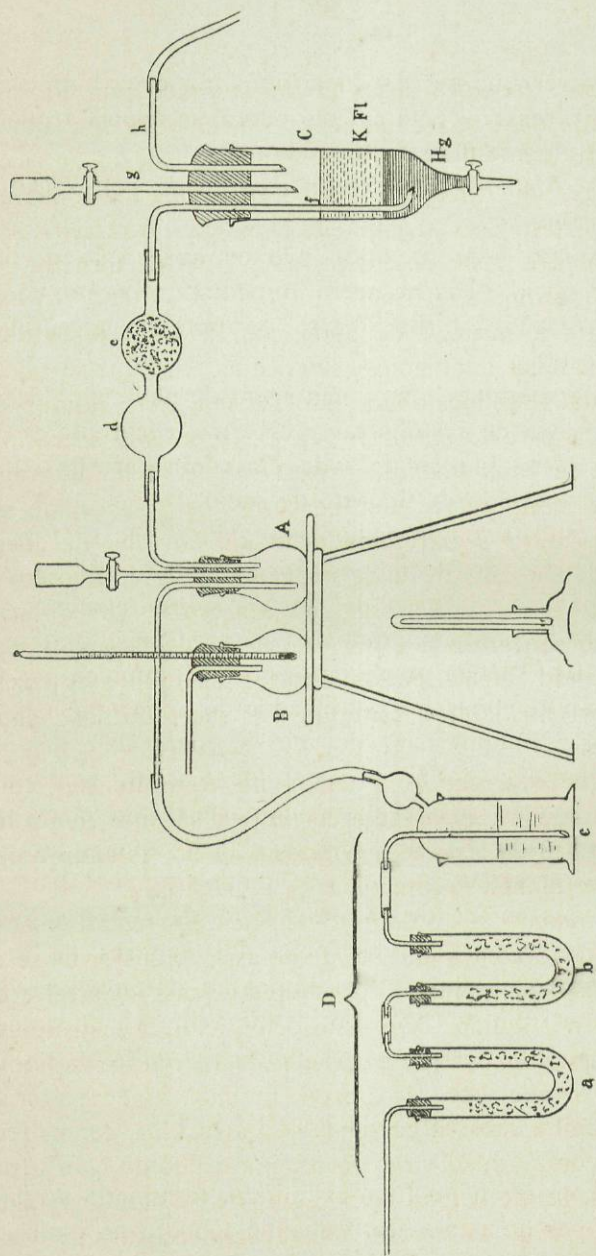


Figura n.º 3

rolha com tres orificios; um atravessado por um tubo recurvado duas vezes em sentido inverso mergulhado até ao fundo do funil e pelo qual chega o fluoreto de silicio, outro com um tubo em angulo recto que faz a communição com uma trompa de aspiração, o terceiro atravessado pela haste de um pequeno funil de torneira.

Eis como se opéra :

Feita a mistura da agua com 5 ou 6 vezes o seu peso de silica finamente pulverisada, introduz-se no balão o qual se colloca n'uma estufa d'ar a 100° , assim como todo o apparelho que deve ser perfeitamente sêcco. Re-compõe-se rapidamente o apparelho, e no funil grande lança-se uma porção de mercurio, bem sêcco, de maneira a cobrir a extremidade afilada do tubo de chegada, e depois $20^{\text{c}3}$ de uma solução aquosa de fluoreto de potassio a 10% . Em seguida lançam-se $40^{\text{c}3}$ de acido sulfurico concentrado e puro no balão de desenvolvimento, fazendo depois passar atravez de todo o apparelho uma corrente lenta e continua d'ar sêcco durante alguns minutos.

Aquece-se depois a chapa de ferro até 160° continuando sempre a passar a corrente d'ar, mas muito lenta. Agita-se de tempos a tempos o balão, estando a operação terminada ao fim de $1 \frac{1}{2}$ a 2 horas.

Á medida que o fluoreto de silicio é arrastado e posto em contacto com o fluoreto de potassio, transforma-se em fluosilicato de potassio, precipitado quasi invisivel e fluctuante no liquido. Com esta disposição de instrumental pôde agora facilmente separar-se o mercurio do liquido que sobrenada. Para isso abre-se cuidadosamente a torneira do funil e deixa-se correr todo o mercurio, depois recebe-se n'uma capsula de porcellana o liquido com o precipitado, sendo o funil lavado com $80^{\text{c}3}$ d'agua o maximo, juntando esta ao liquido da capsula, mistura-se depois

com 100^{cc} d'alcool a 96°C e agita-se. Deixam-se passar algumas horas, sendo então filtrado atravez de um filtro sêcco a 110° e tarado e o precipitado lavado com alcool a 50°C até que não dê precipitado com o chloreto de baryo; secca-se a 110° e pesa-se sob a fórma de fluosilicato de potassio. Para obter a quantidade de fluor empregado não ha mais que multiplicar pelo factor 0,345.

O auctor do methodo, que confessa ter luctado com grandes difficuldades para obter ensaios concordantes, serviu-se de fluosilicato de potassio puro nos seus ensaios, preliminares, obtendo percentagens de 93,5 % e 93,8 %. Pelo meu lado, confesso, não pude nunca obter percentagens superiores a 78 %, havendo sempre grandes oscillações de uns ensaios para outros, chegando a obter percentagens de 60,9 %. Fiz 11 ensaios, uns com fluosilicato de potassio outros com fluoreto de calcio, tendo sempre o cuidado de empregar reagentes purissimos.

5.º *Processo de Lasne.*

O fluor é desenvolvido no estado de fluoreto de silicio e este recolhido n'uma solução de soda caustica. Terminado o desenvolvimento, ferve-se a solução com o fim de transformar o fluosilicato formado em uma mistura de fluoreto e silicato de sodio, na qual se dosea o fluor no estado de fluoreto de calcio, servindo-se do methodo de Berzelius para a separação da silica. Póde ao mesmo tempo dosear-se a silica, servindo assim de contra-prova ao processo.

Nos muitos ensaios que effectuei obtive sempre percentagens muito baixas e de grandes oscillações — 67 a 77 %.

Em resumo — nenhum dos methodos propostos para o doseamento do fluor offerece garantias, sendo necessario sempre executar um grandissimo numero de ensaios para obter concordancia.

Águas potáveis

Como remate a este trabalho, apresento um quadro das analyses das aguas potáveis da povoação acompanhado da analyse bacteriologica d'algumas.

São aguas purissimas algumas, como diz o Snr. Prof. Ricardo Jorge, rivalisando em mineralisação com a agua destillada.

ANALYSE CHIMICA

Agua potaveis do Gerez, colhidas no dia 16 de janeiro de 1903

N.º	Local	Dureza		Residuo solido secco a 110º	Perda de peso do residuo solido pela calcinação	Saes mineraes fixos	Materia organica para a queimar	Acido oxalico	Ammoniacal	Azoto		Chloretos expressos em Na Cl	Metaes toxicos	Exame microscopico do sedimento	Caracteres physicos organolepticos	Classificação
		Total	Permanente							Nitrico	Nitroso					
N.º 1	Pharmacia.....	0º,25	—	41,2	5,6	35,6	0,24	1,89	Nullo	3,010	Nullo	10,53	Nullo			
N.º 2	Fonte Publica.....	2º,25	—	97,2	144	82,8	0,48	3,78	»	»	»	35,10	»			
N.º 3	Hospedaria Portuguesa	2º,0	—	152,2	26,8	126,0	1,44	11,34	0,164	1,240	»	21,06	»			
N.º 4	Restaurante Iberico ..	2º,0	—	86,4	24,8	61,6	0,40	3,15	Nullo	1,570	»	23,40	»			
N.º 5	Hotel Parque (1).....	0º,5	—	42,8	12,0	30,8	0,40	3,15	»	0,432	»	11,70	»			
N.º 6	Hotel Ribeiro (2).....	0º,5	—	43,2	15,6	27,6	0,56	4,41	»	»	»	10,53	»			
N.º 7	Hotel Araujo.....	0º,5	—	40,4	5,2	35,2	0,32	2,52	»	0,235	»	11,70	»			
N.º 8	Hotel Universal.....	0º,5	—	45,2	21,2	24,0	0,72	5,67	»	»	»	11,70	»			
N.º 9	Hotel Central (3).....	0º,5	—	117,2	12,0	105,2	0,64	5,04	»	0,323	»	10,53	»			
N.º 10	Hotel Anselmo.....	1º,0	—	128,4	21,2	107,2	0,48	3,78	»	0,519	»	10,53	»			
N.º 11	Hotel Maia.....	1º,0	—	136,8	16,0	120,8	0,72	5,67	»	»	»	10,53	»			

Materias mineraes (silica e sexquioxido de ferro), raras detritos vegetaes, diatomaceas raras (Is.). (4)
 Materias mineraes (silica e sexquioxido de ferro), diatomaceas raras (diatom a vulgaris). (5)

Aguas limpidas, transparentes, sem cheiro, muito gratas ao paladar.
 Deposito apreciavel, só o apresentam as aguas n.ºs 3 e 6.

Aguas potaveis muito puras, excepto as n.ºs 2, 3

(1) Agua da Fonte Mimosa.
 (2) Colhida na torneira do bilhar.

Analyse bacterologica

DAS

AGUAS POTAVEIS DA "PHARMACIA", "FONTE PUBLICA"
E "HOSPEDARIA PORTUGUEZA"

Analyses quantitativas

Pharmacia — Foi recolhida na torneira da Pharmacia, depois de a ter deixado correr bastante tempo, em frasco esterilizado e logo após feita a analyse quantitative pelo methodo de Koch.

Encontraram-se 42 bacterias e 20 bolores, por centimetro cubico.

Repetida a mesma analyse no Laboratorio 24 horas depois encontraram-se 45 bacterias e 40 bolores, por centimetro cubico.

Fonte publica — Após a colheita procedeu se á analyse quantitativa, encontrando-se 68,5 bacterias e 55,7 bolores por centimetro cubico. A analyse feita no Laboratorio, 24 horas depois, revelou apenas 18,75 bacterias e 5 bolores por centimetro cubico.

(Nas analyses bacterologicas fui guiado pelo Exc.^{mo} Professor Antonio J. de Souza Junior.)

Hospedaria Portugueza — Para bem aquilatar da pureza das aguas potaveis da povoação escolheu-se a que é aproveitada em peiores condições de captagem, correndo a descoberto por um rego aberto no saibro até dentro de casa, onde é aproveitada depois de atravessar a parede, e correndo n'uma telha onde nós a fomos colher.

Recolhida a agua em frasco esterilizado, procedeu-se no Gerez á analyse quantitativa pelo methodo de Koch. Revelou a analyse 180 bacterias e 73,3 bolores, ao passo que a effectuada no Laboratorio 24 horas depois, revelou 171 bacterias e 81,25 bolores.

Analyse qualitativa — Nenhuma d'estas aguas revelou a existencia do *Bacterium coli*, ou do *B. typhosus*. N'esta pesquisa foi seguido o methodo de Vincent, misturando as aguas em caldo phenicado ou não e collocando as sementeiras a temperatura superior a 45°.

Nenhuma d'estas aguas revelou bacterias liqueficientes.

Conclusão

Chimicamente, todas as aguas entram na categoria das muito puras, excepto as n.^{os} 2, 3 e 4, que entram na classe das puras.

Bacteriologicamente, são muito puras as da *Pharmacia* e *Fonte publica*. A da *Hospedaria Portugueza*, apesar do enorme defeito de captagem, entra na classe das puras.

PROPOSIÇÕES

Anatomia descriptiva—Não estou de accôrdo com a classificação dos anatomicos para os ganglios cervicaes.

Anatomia topographica—Chama-se erradamente região dos rins á região lombar.

Histologia—As terminações nervosas fazem-se no figado, á superficie das cellulas ou nos seus intersticios, por pequenas dilatações.

Physiologia—Intestino, figado, pancreas e baço, são órgãos synergicos.

Pathologia geral—A analyse de urina é um poderoso guia na cura gereziana.

Anatomia pathologica—As lesões anatomo-pathologicas, são função do organismo e do agente que as produz.

Materia medica—A agua do Gerez é um tonico.

Pathologia externa—Reprovo o tratamento classico das entorses, luxações e fracturas, devendo sempre que não haja contra-indicação, empregar-se a *massagem*.

Pathologia interna—A cirrhose alcoolica de Læneç, não é uma entidade morbida.

Operações—A operação de Wertein é theoreticamente o unico processo de cura nos tumores malignos uterinos.

Hygiene—As estancias d'aguas mineraes são sanatorios e como taes devem ter organisados os seus serviços.

Partos—Reprovo a irrigação intra-uterina e mesmo vaginal (*systematica*) *post partum*.

Medicina legal—A reacção physiologica, dá indicações mais precisas na investigação da estrychnina do que as reacções córadas.

Visto,

LOPES MARTINS.

Póde imprimir-se:

O DIRECTOR,
MORAES CALDAS.

ERRATAS

PAG.	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
36	14	attribua-as a maior	atribuía-as á maior
80	1	como mesmo porque	mas tambem porque
98		Materia organica para a queimar	Materia organica expressa em :