

1 – INTRODUÇÃO

Sem água não existe vida. Sem ela, todas as formas de vida estariam destinadas a perecer em pouco tempo [1].

Quando uma água emerge do subsolo contendo determinados componentes que, pela natureza dos mesmos, apesar de existirem em quantidades mínimas, é capaz de produzir uma acção terapêutica no organismo, toma a designação de água mineral natural, de grande utilização no termalismo [2,3].

A importância e utilização da água para fins terapêuticos vem de muito longe [4]. As primeiras termas aparecem na Grécia atingindo proporções extraordinárias sob o domínio romano [2,5]. Em Portugal encontram-se ainda alguns vestígios arqueológicos de termas, como é o caso de Conimbriga [6,7].

Portugal é um dos países mais ricos em estâncias termais. Encontram-se distribuídas desigualmente pelo território, devido à existência de zonas geológicas, cujas características estruturais são consideravelmente distintas [8,9].

Do ponto de vista químico o nosso país possui toda a gama de águas minerais naturais, sendo a maior parte as chamadas sulfúreas [10].

Os efeitos terapêuticos estão intimamente relacionados com as suas características físico-químicas no momento em que emergem; em muitos casos, a conservação ou o engarrafamento altera as suas propriedades. Assim, é aconselhável a realização dos tratamentos no local da nascente, de modo a assegurar a sua eficácia [2,3,5].

Neste trabalho é analisada, em particular, a água das termas da Fadagosa de Nisa. Classificada no grande grupo das sulfúreas alcalinas, possui propriedades de cariz terapêutico essencialmente aconselhada para o tratamento de doenças reumáticas e respiratórias [11].

Com este trabalho pretende-se investigar qual o comportamento destas águas ao longo do tempo e exposição ao ar.

Começa-se por fazer uma abordagem teórica (capítulo 2) englobando vários assuntos relacionados com as águas minerais naturais. Inicia-se com o conceito e o enquadramento jurídico e com a evolução histórica do termalismo. É feito um enquadramento geológico, focando-se aspectos relacionados com a sua origem e distribuição pelo território de Portugal Continental. Dada a sua importância e estreita ligação com os efeitos terapêuticos destas águas, é focada a sua caracterização físico-química. Por fim são expostas as aplicações terapêuticas.

Seguidamente no terceiro capítulo, é exposto o caso particular da água das termas da Fadagosa de Nisa. É feita uma caracterização do recurso em termos da sua história, localização e enquadramento hidrogeológico. São apresentadas as particularidades físico-químicas e microbiológicas, bem como aspectos relacionados com o controlo de qualidade.

No capítulo 4, referente à parte experimental, é feita uma descrição geral do processo experimental, e é abordado o controlo analítico efectuado, nomeadamente o procedimento aplicado e o fundamento teórico na determinação dos parâmetros em estudo.

Os resultados experimentais obtidos e sua discussão são apresentados no capítulo 5. No último capítulo temos as considerações finais onde são expostas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 – ÁGUAS MINERAIS NATURAIS

2.1 – ENQUADRAMENTO JURÍDICO

A designação, bem como a classificação de águas profundas que, contendo determinados componentes, são capazes de produzir no organismo uma acção terapêutica, não tem sido tarefa fácil [12]. Não há uma definição universal de “água mineral”; os vários conceitos existentes assentam basicamente em dois critérios: geológico/hidrogeoquímico e utilitarista [13].

No passado, o conceito de água mineral estava estritamente ligado à água minero-medicinal, isto é, água com propriedades terapêuticas. Foi assim com a primeira legislação portuguesa sobre águas minerais (Decreto de 1892, publicado no Diário do Governo n.º 225, de 5 de Outubro) e mantendo-se em legislação posterior, nomeadamente o Decreto n.º 5787-F de 10 de Maio de 1919 e o Decreto n.º 15401 de 1928 (Diário do Governo de 20 de Abril) [13,14].

A actual legislação portuguesa (Decreto-Lei n.º 90/90 de 16 de Março), que segue com subtis diferenças a regulamentação comunitária, designa por Recursos Hidrominerais as águas que têm interesse económico devido às suas características físico-químicas, estando incluídas nesta categoria as águas minerais naturais.

De acordo com o mesmo diploma, uma Água Mineral Natural é uma água “bacteriologicamente própria, de circulação profunda, com particularidades físico-químicas estáveis na origem dentro da gama de flutuações naturais, de que resultam propriedades terapêuticas ou simplesmente efeitos favoráveis à saúde” [15].

As águas minerais naturais são recursos hidrominerais integrados no domínio público do Estado, sendo os direitos de prospecção, pesquisa e exploração adquiridos por contratos administrativos, entre os particulares e o Ministério da Economia e da Inovação [15,16]. O regulamento específico destas águas consta no Decreto-Lei n.º 86/90 de 16 de Março, onde são estabelecidos os princípios orientadores do exercício das actividades de prospecção, pesquisa e exploração inerentes [17].

A Portaria n.º 1220/2000 de 29 de Dezembro define os critérios e as condições a que as águas minerais naturais devem obedecer para poderem ser consideradas bacteriologicamente próprias [18].

As águas minerais naturais podem ter como utilização o termalismo e a indústria de engarrafamento [3]. O Decreto-Lei n.º 142/2004 de 11 de Junho aprovou o regime jurídico da actividade termal, regulando o “licenciamento, o funcionamento e a fiscalização dos estabelecimentos termais”, entendidos como “unidades prestadoras de cuidados de saúde nas quais se realizam o aproveitamento das propriedades terapêuticas de uma água mineral natural para fins de prevenção da doença, terapêutica, reabilitação e manutenção da saúde, podendo ainda praticar-se técnicas complementares e coadjuvantes daqueles fins, bem como serviços de bem-estar termal” [19].

De referir que é corrente atribuir-se a designação “termal” a toda a água cuja temperatura de emergência exceda os 20 °C. No entanto para muitos autores também são consideradas termais quando exceda em 4 a 5 °C a temperatura média do ar [13,20].

Na Europa foi adoptada a solução de considerar termais as águas de temperatura superior a 20 °C, onde se retoma a sistematização do Simpósio de Águas Minerais de Praga de 1968 [20].

No caso em que uma água seja, simultaneamente, termal e mineral (no sentido geológico), toma a designação de “termomineral” [13].

Ao longo deste trabalho é usado o conceito de “termal” no sentido genérico de água mineral natural utilizada para fins terapêuticos.

2.2 – EVOLUÇÃO HISTÓRICA

A utilização da água como remédio salúífero é remota, podendo considerar-se tão antiga como o Homem. Todas as grandes culturas antigas a utilizavam como forma de aliviar os seus padecimentos [1,5].

O seu poder curativo foi no princípio atribuído a causas mágicas ou milagrosas (intervenção de espíritos, ninfas, deuses). Estudos científicos mostrariam vários séculos depois que se devia a uma composição especial [2,5].

Egípcios, Caldeus e Índios já a utilizavam muitos séculos antes de Cristo para fins terapêuticos e rituais religiosos [4].

Na Grécia Antiga, a cura pela água alcançou enorme difusão, tornando-se a grande impulsionadora do seu emprego. Hipócrates (460-377 a.C.), hoje considerado o fundador da ciência médica, utilizava a água como bebida para baixar a febre e considerava-a como remédio equilibrador e restaurador nos distúrbios humorais. Prescreveu as mais variadas formas de cura [1].

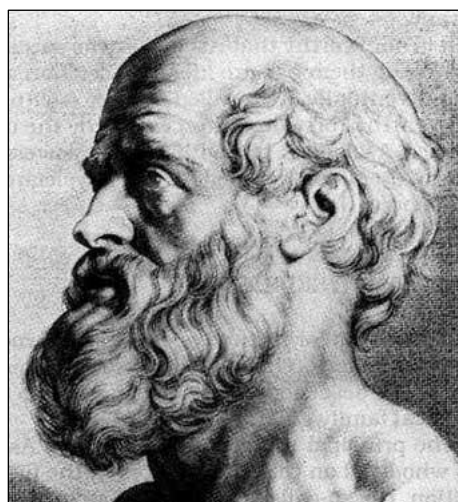


Figura 2.1 – Hipócrates [21].

A utilização das águas minerais alcança proporções extraordinárias com o domínio romano, que fomenta a sua aplicação em todos os territórios conquistados [5]. Onde quer que se instalassem, procuravam águas termais e construía piscinas; com efeito, a sua vida cultural desenrolava-se, em grande parte, nestes lugares aprazíveis. A sua

afeição pelos banhos era superior à dos gregos, criando uma infinidade de termas. Entre as principais temos, por exemplo, as grandiosas Termas de Carcala e as de Pompeia [1,2,5].



Figura 2.2 – Reconstituição das Termas de Carcala [22].

Com a queda do Império Romano e a expansão do Cristianismo, a prática termal sofreu um decréscimo, acabando mesmo por se extinguir na Idade Média. Tal ficou a dever-se ao facto de os banhos públicos serem encarados como locais de perversão moral, incitando-se a destruição de edifícios e condenando-se os costumes balneares, tomados como contrários a práticas religiosas. Em certos ambientes sociais chegava a ser considerado pouco elegante lavar-se com esta água ou usá-la como bebida [1,5,23].

Em Portugal, durante os tempos romanos foram construídos grandes edifícios, de que são exemplo as ruínas de Conimbriga (Figura 2.3), Tróia e Ossonoba-Milreus no Algarve. Dos testemunhos portugueses de época tão longínqua fazem parte as Termas Cassianas (edificadas em Lisboa em 49 a.C.), as de Chaves (criadas no ano de 78 d.C.) e as de Vizela (edificadas por volta dos anos 81 a 90 d.C.) [4,6].

No Renascimento, inicia-se uma nova etapa mais racional e científica do emprego da água como agente terapêutico. Entre os séculos XVIII e XIX alcança-se um certo prestígio nas aplicações terapêuticas. Destacam-se grandes nomes como Floyer, Hahn, Priessnitz, Kneipp e Winternitz [5].



Figura 2.3 – Grandes Termas do Sul – Conimbriga.

O Aquilégio Medicinal, da autoria de Francisco da Fonseca Henriques, editado pela primeira vez em 1726, constitui o primeiro inventário das águas minerais naturais de Portugal Continental. De referir que muitas das ocorrências mencionadas ainda hoje são utilizadas como é o caso das Caldas da Rainha, Vizela, Luso, entre outros [24].

É no século XIX que se dá o grande ressurgimento das termas, tornando-se famosas as estâncias de Vichy, Wiesbaden e Bath. Nesta altura surgem os “Palace Hotel”, unidades hoteleiras muito complexas que tinham quartos para os senhores no edifício central e para os seus criados à volta da unidade hoteleira. Em Portugal destacam-se as estações de Vidago, Curia e Pedras Salgadas [4].



Figura 2.4 – Vidago Palace Hotel [25].

Nos nossos dias, os balneários voltam a ser o centro de atenção no cuidado do corpo, graças ao contexto de mudança social e uma nova mentalidade favorável à medicina natural, verificada sobretudo a partir dos anos 90 [2].

O termalismo actual está em conformidade com um tipo de medicina preventiva e naturista em expansão. Os estabelecimentos modernizaram-se, cedendo um leque alargado de ofertas como a reabilitação, a cura ou a prevenção de enfermidades e convertendo-se em “centros de saúde”, dentro de uma nova orientação do turismo ao encontro da natureza. As novas tendências são complexos hoteleiros designados por “Resort Spa”, cuja procura assenta não só na reabilitação de alguma doença, bem como em beneficiar dos efeitos da água, desfrutar da natureza ou simplesmente descansar [2].

2.3 – ORIGEM

A problemática das águas minerais não pode ser abordada fora do contexto geral do ciclo hidrológico, uma vez que se trata de uma água subterrânea (Figura 2.5).

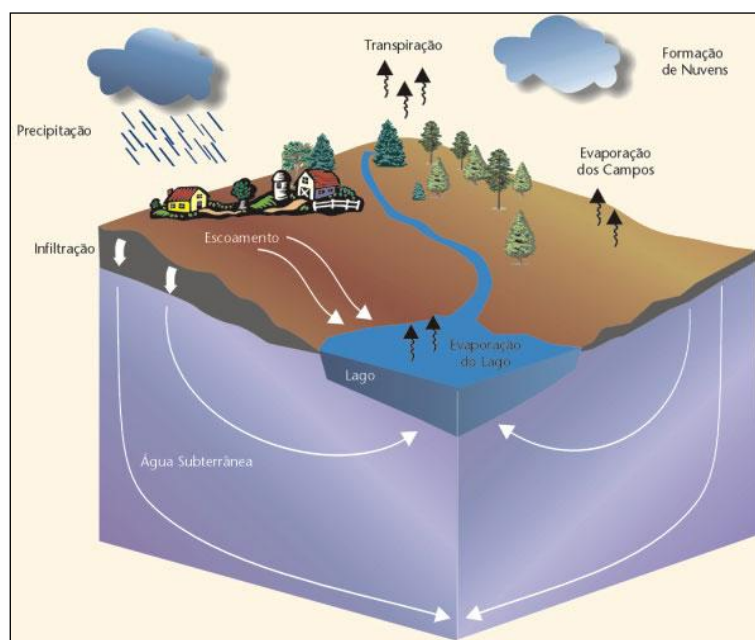


Figura 2.5 – Esboço sobre o ciclo hidrológico [3].

As águas subterrâneas são um recurso natural imprescindível para a vida e para a integridade dos ecossistemas, representando mais de 95% das reservas de água doce do planeta [26].

A água é a única substância que existe, em circunstâncias normais, em todos os três estados da matéria (sólido, líquido e gasoso) na natureza. A sua coexistência implica que existam transferências contínuas [3].

Quando a água precipitada alcança a superfície terrestre, uma parte infiltra-se nos solos e nas rochas, através dos seus poros, fissuras e fracturas – **escoamento subterrâneo**. Pode atingir uma circulação profunda, armazenando-se nos interstícios das formações geológicas. Para ser considerada água subterrânea, a camada de solo ou rocha deve estar saturada.

A formação geológica que consegue armazenar, bem como permitir a circulação da água de modo a que possa ser extraída de forma economicamente viável e sem impactos ambientais negativos, designa-se por **aquífero** [3].

Existem essencialmente dois tipos:

- ✓ Aquífero livre – formação geológica permeável e parcialmente saturada. É limitado na base por uma camada impermeável e o nível de água no aquífero está à pressão atmosférica;
- ✓ Aquífero confinado – formação geológica permeável e completamente saturada. É limitado no topo e na base por camadas impermeáveis e a pressão da água é superior à atmosférica.

Para existir água subterrânea explorável, ela terá de conseguir atravessar e circular através das formações geológicas, o que implica que estas sejam porosas e permeáveis [3].

Uma formação é porosa quando é constituída por agregados de grãos entre os quais existem espaços vazios que podem ser ocupados pela água – **poros**. Existem outras formações constituídas por material rochoso onde os espaços vazios são não poros mas

sim fracturas e diaclases [3]. Os espaços vazios podem estar ligados ou semifechados, condicionando desta forma a passagem de água através da formação – **permeabilidade**.

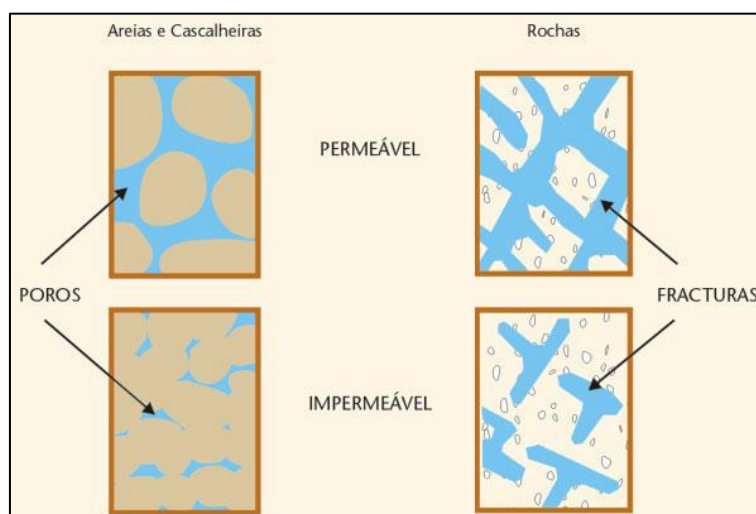


Figura 2.6 – Porosidade e permeabilidade [3].

Existem essencialmente três tipos de aquífero (Figura 2.7) [3]:

- ✓ Porosos – onde a água circula através de poros. As formações geológicas são areias limpas, areias consolidadas por um cimento também chamadas arenitos, conglomerados, etc;
- ✓ Fraturados e/ou Fissurados – onde a água circula através de fracturas ou pequenas fissuras. As formações são granitos, gabros, filões de quartzo, etc;
- ✓ Cársicos – onde a água circula em condutas que resultaram do alargamento de diaclases por dissolução. As formações são os calcários e dolomitos.

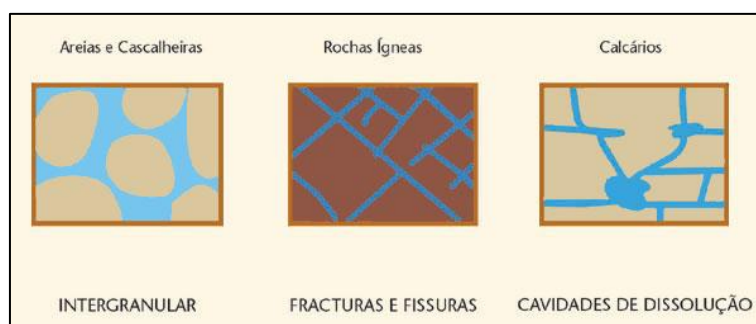


Figura 2.7 – Tipos de aquíferos [3].

Muitas vezes os aquíferos são simultaneamente de mais de um tipo. Por exemplo, um granito pode ter uma zona superior muito alterada onde a circulação é feita através dos poros e uma zona inferior de rocha sã onde a circulação é feita por fracturas [3].

Quando a água subterrânea tem origem no processo de infiltração, toma a designação de **água meteórica**. O seu caudal é variável com as estações do ano e a pluviosidade, bem como com a temperatura, normalmente inferior a 30 °C. A sua mineralização é a que predomina nos terrenos que atravessa e a sua concentração é inversamente proporcional ao caudal. Podem ainda ser classificadas em **águas juvenis**. Estas águas não fazem parte do ciclo hidrológico. Provenientes do interior da crosta terrestre, são águas de origem magmática relacionadas com fenómenos vulcânicos. Das suas propriedades, destaca-se o facto de apresentarem um caudal, composição química e temperatura constantes, esta última de valores elevados. Têm, em geral, uma menor mineralização que as meteóricas, mas são mais ricas em elementos minerais [5,27,28].

A maioria das águas minerais tem uma origem mista, embora com carácter meteórico mais elevado [5].

A água ao circular interage com as rochas que atravessa, dissolvendo determinadas substâncias e precipitando outras [3]. Assim, a mineralização provém de processos de interacção água-rocha, cuja magnitude depende da natureza da matriz dos sistemas aquíferos por onde percola e se armazena e onde se desenrolam reacções complexas [26]. Deste modo, a composição química de uma água subterrânea é a assinatura de um longo processo hidrogeoquímico, ou seja, é a marca da sua vida geológica [13].

Qualquer que seja a sua origem, as águas minerais emergem espontaneamente do solo através de falhas ou fissuras existentes. Quando se aproximam da superfície, correm o risco de perder as suas qualidades devido à mistura com outras águas naturais ou poluídas [28].

2.4 – ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

As nascentes termais encontram-se desigualmente distribuídas por Portugal Continental, observando-se uma concentração mais pronunciada a norte. Justifica-se fundamentalmente pelo facto de Portugal se encontrar dividido em grandes zonas cujas características geológicas e estruturais diferem significativamente [7].

Portugal está dividido em quatro grandes unidades hidrogeológicas: o Maciço Antigo, a Orla Mesocenozóica Ocidental, a Orla Mesocenozóica Meridional e a Bacia Terciária do Tejo-Sado (Figura 2.8) [26].

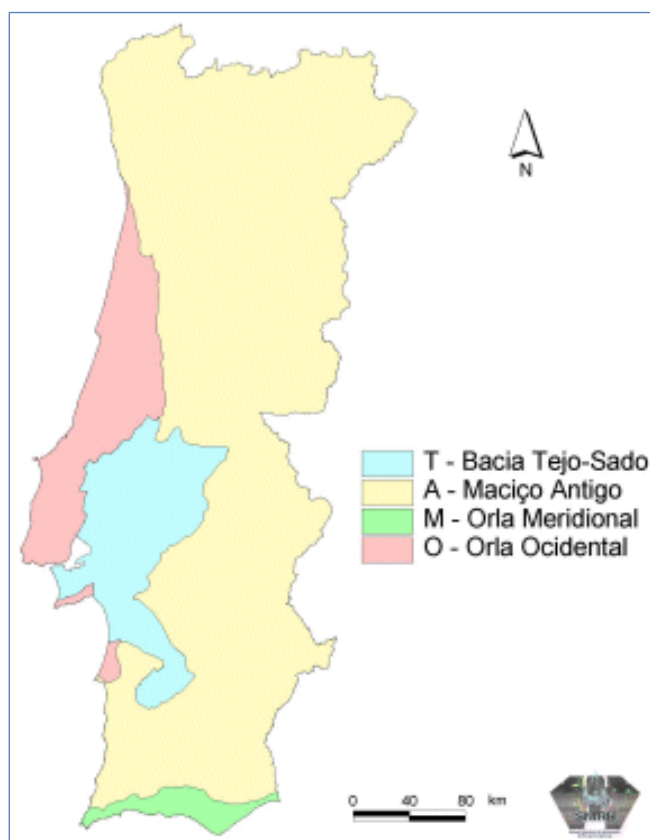


Figura 2.8 – Unidades hidrogeológicas de Portugal Continental [29].

2.4.1 – Maciço Antigo ou Maciço Hespérico

Apresenta características geológicas, estruturais e climáticas que permitem a existência de condições de recarga e transporte favoráveis à abundância de nascentes termais.

Estas localizam-se principalmente na zona norte e centro do maciço, estando a sua distribuição associada a grandes acidentes tectónicos, como é o caso do acidente Penamacor-Régua-Verin e a falha de Vilariça [7].

É constituído essencialmente por rochas ígneas e metamórficas, predominantemente graníticas e xistosas [7,30].

A norte predominam as rochas ígneas, por vezes interrompidas por importantes afloramentos de rochas xistosas, nomeadamente ao longo da fronteira com a Orla Ocidental (nas faixas metassedimentares entre Esposende e Castro de Aire, entre Mesão Frio e Barca D'Alva) e na grande mancha xistosa de Trás-os-Montes [30].

As rochas metamórficas encontram-se sobretudo a sul do paralelo de Coimbra. A continuidade destas formações é interrompida, em diversos pontos, por formações ígneas de que se destacam os maciços eruptivos do Fundão e de Castelo Branco, os complexos eruptivos de Beja e Évora, os maciços graníticos de Nisa, Portalegre e Monforte e o maciço eruptivo de Monchique [30].

Nas zonas mais a sul, tanto a produtividade como as reservas são claramente inferiores [30].

Do ponto de vista químico, existem dois tipos principais de águas termais no Maciço Hespérico: as águas bicarbonatadas e as águas cloretadas; a maioria destas constituem as águas sulfúreas, apresentando geralmente valores de pH superiores a 8 [8].

2.4.2 – Orla Ocidental e Meridional

A Orla Ocidental estende-se desde as proximidades de Espinho até Coimbra, Tomar, Rio Maior e Alenquer. A sul de Lisboa, é de referir as ocorrências da serra da Arrábida e a bacia sedimentar de S¹⁰. André. É caracterizada por possuir uma grande diversidade hidrogeológica, tornando-se numa paisagem ímpar no país. Apresenta uma larga representação de rochas carbonatadas [30].

Situada a sul do país, na Orla Meridional ocorrem, de forma quase exclusiva, formações sedimentares predominantemente mesozóicas. Destacam-se as formações dos Grés de Silves e Lias [30].

De um modo geral, as águas termais que ocorrem na Orla Ocidental são essencialmente cloretadas/bicarbonatadas sódicas, podendo também ocorrer águas sulfatadas cálcicas. O pH destas águas já se encontra próximo da neutralidade. As emergências termais que se localizam na Orla Meridional têm como característica comum o facto de serem bicarbonatadas, sódicas ou cálcicas [8].

2.4.3 – Bacia Terciária do Tejo e Sado

Corresponde a sedimentos com espessura inferior a 1400 m, essencialmente constituídos por arenitos de consistência variável e calcários porosos amarelos, depositados em áreas interiores. Está limitada a norte e a oeste por terrenos jurássicos e a este e a sul pelas formações do Maciço Hespérico. As poucas ocorrências estão relacionadas com circulação muito profunda através de falhas e sedimentos mais antigos, situando-se entre as ocorrências da Orla Ocidental [7,30].

Actualmente existem 64 águas minerais concedidas. Em actividade encontram-se 33 destinadas a fins termais, 11 para engarrafamento e 7 mistas (2 das quais com actividade termal suspensa) [31].

2.5 – CARACTERIZAÇÃO

Estabelecer critérios que permitam caracterizar de uma forma sintética uma água mineral é tarefa muito difícil e complexa pois não há nenhuma classificação que possa dizer-se perfeita [12,13].

Em Portugal só começaram a aparecer classificações com uma certa sistematização no início do século XIX. Diversas classificações têm sido propostas como as baseadas em características geológicas, físicas, químicas ou terapêuticas [12,20,32]. Herculano de Carvalho propôs uma classificação em cinco classes subdivididas em tipos, seguindo uma tipologia físico-química [33].

O Instituto de Hidrologia de Lisboa adopta uma “classificação genérica” - dois grupos - baseados na mineralização total e uma “classificação específica” que abrange cinco classes referenciadas aos aniões e catiões dominantes ou à presença de certas espécies ainda que por vezes em teores mínimos [12]. Em 1993, Curto Simões [12], apoiada nas classificações atrás mencionadas, propõe, baseada na composição química, as seis grandes classes:

- ✓ Águas Hipossalinas
- ✓ Águas Sulfúreas
- ✓ Águas Gasocarbónicas
- ✓ Águas Bicarbonatadas
- ✓ Águas Cloretadas
- ✓ Águas Sulfatadas

2.5.1 – Características Físico-Químicas

- pH

Este parâmetro é de extrema importância nos processos de interacção água-rocha e nos equilíbrios químicos das soluções.

Tendo em conta o valor de pH, têm-se:

- ✓ $\text{pH} < 7$ - Águas ácidas
- ✓ $\text{pH} = 7$ - Águas neutras
- ✓ $\text{pH} > 7$ - Águas alcalinas

Este parâmetro apresenta uma larga gama de valores nas águas minerais: nas águas bicarbonatadas situa-se entre 6,7 a 6,9, ultrapassando os 8,5 nas sulfúreas alcalinas [32].

- Temperatura

A temperatura é um parâmetro físico que pode dar indicações muito importantes sobre a movimentação da água subterrânea. Para além de fornecer informações sobre o carácter mais ou menos profundo de circulação, desempenha um papel marcante no

desenvolvimento de fenómenos como a solubilidade de gases e sais e nas reacções biológicas [34].

Na Tabela 2.1 podemos observar a classificação das águas minerais de acordo com este parâmetro.

Tabela 2.1 – Classificação das águas minerais de acordo com a temperatura [35].

Designação	Temperatura de Emergência /°C
Hipotermal ou água fria	< 20
Mesotermal	20 a 30
Termal	30 a 45
Hipertermal	> 45

Tomando-se 20 °C como limite mínimo a partir do qual se considera uma água como termal, podemos dizer que este tipo de ocorrência está largamente espalhado em Portugal Continental. Contudo, só estão registados valores inferiores a 100 °C, predominando emergências entre os 20 °C e os 40 °C (Figura 2.9) [8,13].

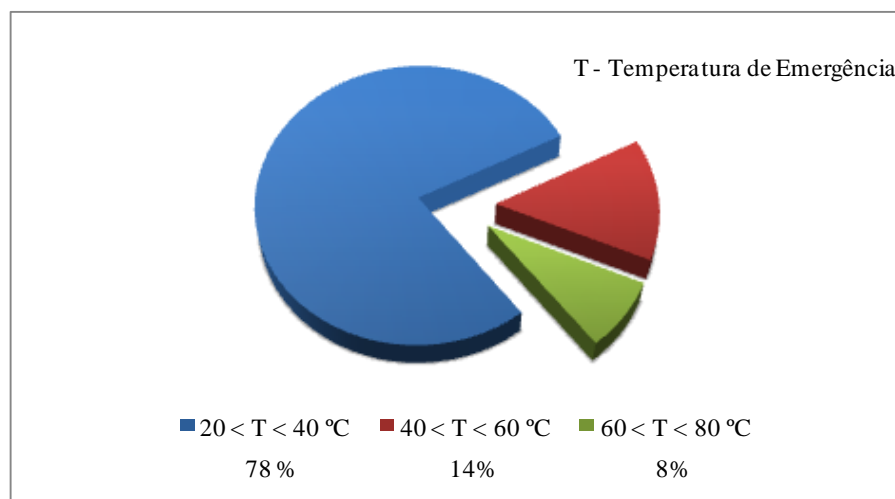


Figura 2.9 – Distribuição das temperaturas das ocorrências termais em Portugal Continental [8].

No mapa da Figura 2.10 estão indicados os locais das ocorrências das águas minerais naturais em Portugal Continental, de acordo com a sua temperatura. As mais elevadas verificam-se mais a norte do país.

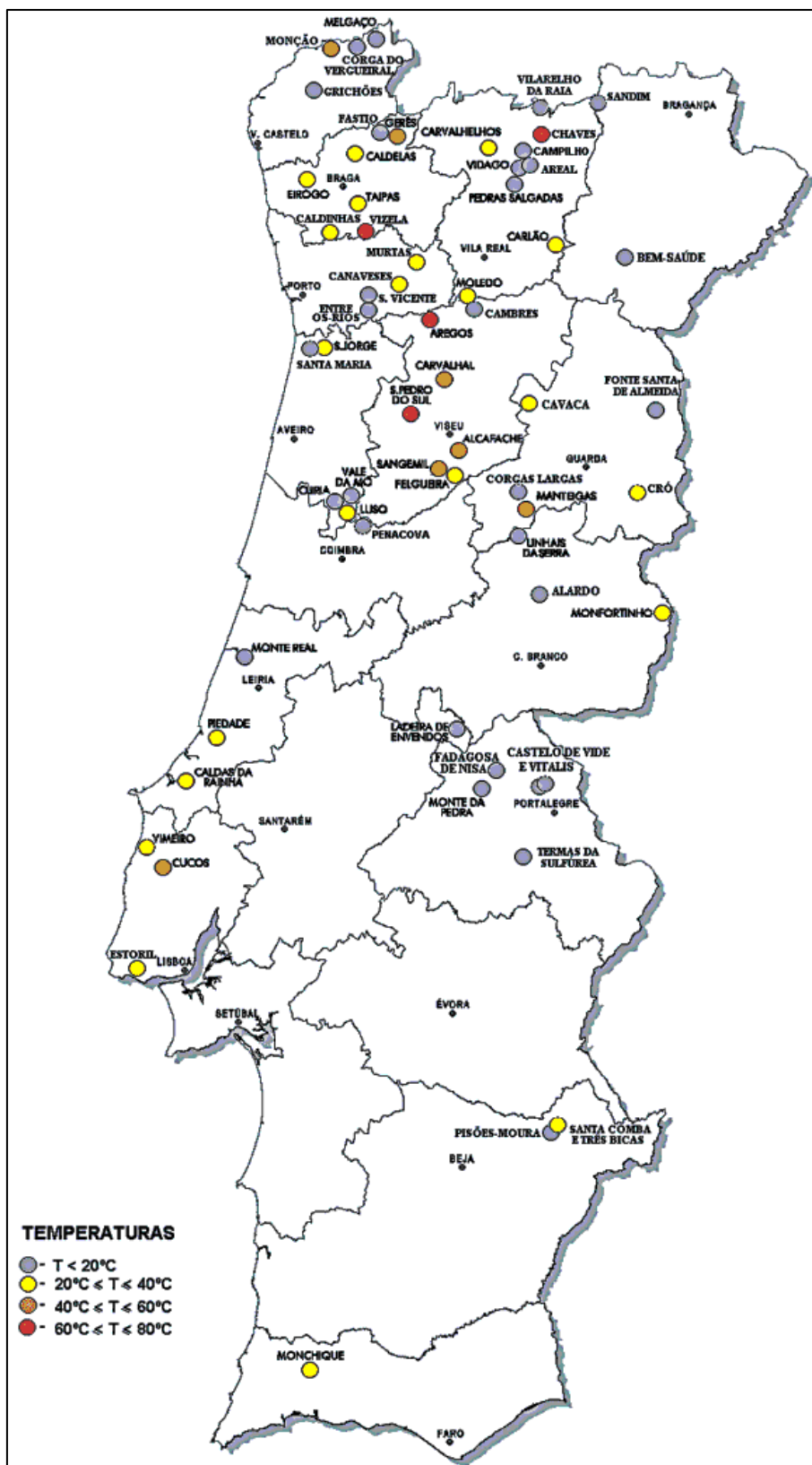


Figura 2.10 – Classificação das águas minerais naturais quanto à temperatura [3].

- Radioactividade

A radioactividade é devida sobretudo ao radão. Consideram-se radioactivas as águas com um teor de radão dissolvido que corresponda a uma actividade superior a 5 nanocuries/L.

- Potencial Redox

O potencial redox (Eh) de um sistema mede o estado de uma determinada solução relativamente à capacidade de oxidar ou reduzir. A pH 7 consideram-se **redutoras** as águas com potencial redox inferior a 0,4 V e **oxidantes** as que têm potencial superior a 0,4 V. Para outros valores de pH deverá ter-se em conta as correcções correspondentes, usando-se o valor de rH_2 que é definido pela equação (2.1) [36,37]:

$$rH_2 = 2 \left(\frac{E}{0,059} + pH \right) \quad (a \ 25 \text{ } ^\circ C) \quad (2.1)$$

O símbolo rH_2 corresponde a $\log(1/p_{H_2})$ e a expressão anterior, rearranjada, corresponde à equação (2.2):

$$E = E^0 + 0,059 \log([H^+]/p_{H_2}^{1/2}) \quad (2.2)$$

Que é a equação de Nernst para o equilíbrio representado pela equação (2.3):



De acordo com o disposto, valores de rH_2 inferiores a 27,6 correspondem a águas redutoras e para valores superiores, a águas oxidantes [36,37].

De uma maneira geral, as águas minerais apresentam à emergência um potencial de oxidação-redução situado em zonas redutoras [32].

- Mineralização Total

A mineralização total é a massa que é obtida quando se evapora a totalidade da água, sobrando apenas um resíduo que corresponde a espécies químicas que estavam dissolvidas na água [38].

Tabela 2.2 – Classificação das águas minerais em relação à mineralização total [35].

Designação	Mineralização Total /mg L ⁻¹
Hipossalina	< 200
Franca mineralizada	200 a 1000
Mesossalina	1000 a 2000
Hipersalina	> 2000

- Resíduo Seco

A seguinte tabela mostra a classificação da água mineral segundo o resíduo seco, isto é, o total de sais (em gramas) resultante da evaporação de 1L de água a 180°C:

Tabela 2.3 – Classificação das águas minerais em relação ao resíduo seco [35].

Designação	Resíduo Seco/mg L ⁻¹
Água Doce	< 2000
Água Salobra	2000 a 5000
Água Salgada	5000 a 40000
Salmoura	> 40000

- Dureza Total

A dureza total corresponde à quantidade de carbonato de cálcio equivalente ao teor em cálcio, magnésio e, caso existam, ferro e alumínio.

Tabela 2.4 – Classificação das águas minerais segundo a dureza total [35].

Designação	Dureza/ppm CaCO ₃
Branda	< 50
Ligeiramente Dura	50 a 100
Dura	100 a 200
Muito Dura	> 200

- Condutividade Eléctrica

Este parâmetro representa a capacidade de uma água conduzir a corrente eléctrica. Está directamente associado ao conteúdo de sais dissolvidos sob a forma de iões. O seu valor aumenta com a elevação da temperatura e com o teor de iões dissolvidos [38].

- Alcalinidade

Entende-se por alcalinidade a capacidade em neutralizar ácidos. Esta é devida principalmente aos carbonatos e bicarbonatos e, secundariamente, aos hidróxidos, aos silicatos, aos boratos, aos fosfatos e ao amoníaco [35].

A alcalinidade total (**TA**) mede essa capacidade até pH igual a 8,3 (ponto de viragem na titulação utilizando a fenolftaleína como indicador), permitindo conhecer o teor em hidróxidos e metade do teor em carbonatos.

A alcalinidade ao alaranjado de metilo (**TAC**) mede essa capacidade até pH igual a 4,5 (ponto de viragem na titulação utilizando o alaranjado de metilo como indicador), permitindo conhecer a alcalinidade total [35].

2.5.2 – Classificação de acordo com a composição química

Em geral, os componentes maioritários das águas são os que lhes conferem as suas características principais. Assim, a presença mais abundante de determinado catião ou anião concede à água um carácter próprio e permite classificá-la de acordo com essa abundância. Contudo, existem elementos que embora vestigiários, são tidos em conta na classificação [32].

Assim, as diferentes classes químicas das águas minerais são estabelecidas em função da presença de um elemento “principal”, quer pela sua natureza, quer pela concentração em relação ao conjunto.

Componente Aniónica

- ✓ Carbonatadas
- ✓ Bicarbonatadas
- ✓ Cloretadas
- ✓ Sulfatadas

Componente Catiónica

- ✓ Sódicas
- ✓ Cálcidas
- ✓ Mistas

Componente Vestigiária

- ✓ Sulfúreas – Contendo o ião HS^- (e águas sulfídricas se contiverem H_2S livre e tiosulfato $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).
- ✓ Férreas – Contendo o ião Fe^{2+} em teor superior a 3mgL^{-1} .
- ✓ Alumínicas – Contendo o ião Al^{3+} em teor superior a 1mgL^{-1} .
- ✓ Fluoretadas – Contendo o ião F^- em teor superior a 1mgL^{-1} .
- ✓ Silicatadas – Contendo SiO_2 em teor superior a 100mgL^{-1} .
- ✓ Arsenicais – Contendo vestígios de arsénio.
- ✓ Litíadas – Contendo lítio em teor superior a 3mgL^{-1} .

A tabela que se segue descreve, de uma forma geral, a classificação das águas minerais portuguesas. Na Figura 2.11 encontra-se a sua distribuição segundo a composição química.

Tabela 2.5 – Classificação das águas minerais naturais portuguesas [36].

CLASSIFICAÇÃO GENÉRICA	CLASSIFICAÇÃO ESPECÍFICA		CARACTERÍSTICAS	EXEMPLOS	
Hipossalinas (mineralização <200 mgL ⁻¹)	a)Sem características especiais b)Radioactivas c)Férreas d)Alumínicas e)Silicatadas		pH<6 Redutoras pH<4,5 SiO ₂ 50% de mineralização total ou superior ao total de catiões	Monfortinho Luso Abrunhosa Caria Nisa Vale de Mó Luso	
	Francamente mineralizadas (mineralização 200-1000 mgL ⁻¹)	Sódicas		Fracamente mineralizadas, alcalinas, redutoras com F ⁻ elevado (excepto Monchique); algumas radioactivas (s. Gemil, Fadagosa de Nisa)	Manteigas U. Serra S. Pedro Sul Monchique S. Gemil
		Sulfúreas	Cálcicas		Mesossalinas ou hipersalinas, neutras, redutoras, sulfídricas
Hiperálcalinas				Fortemente alcalinas (pH>11,5), com sódio e cálcio	Cabeço de Vide
Mesossalinas (mineralização 1000-2000 mgL ⁻¹)	Carbonatadas	Gasocarbónicas (>500 mgL ⁻¹ CO ₂)	Bicarbonatadas sódicas Bicarbonatadas mistas Gasocarbónicas	Hipotermais (excepto Chaves), ácidas ou neutras, mesossalinas ou hipersalinas, fluoretadas, férricas, 1,5-2,5g/L CO ₂ , Na ⁺ >95% dos catiões Análogas às bicarbonatadas sódicas mas com teor elevado de cálcio. Muito férrea Muito ácidas (pH=4), com baixo teor de HCO ₃ ⁻ . Não existem no continente	Pedras Salgadas Vidago Campilho Chaves Melgaço Açores: Lombados Serra do Trigo
		Não gasocarbónicas (500 mgL ⁻¹ CO ₂)	Sódicas Cálcicas		Alcalinas, com teor F ⁻ elevado Neutras. Com predominância de HCO ₃ ⁻ e Ca ²⁺
Hipersalinas (mineralização> 2000mgL ⁻¹)	Cloretadas	Mesossalinas		Simplemente cloretadas, neutras, redutoras, algumas radioactivas	Estoril Cucos Amieira
				Cloretadas e nitradas (com Cl ⁻ e NO ₃ ⁻ 300mgL ⁻¹)	Santa Marta Castelo de Vide
		Hipersalinas		Mineralização elevada	Termas Salgadas da Batalha
	Sulfatadas	Sódicas		Normalmente hipersalinas; neutras	Charneixo
Cálcicas		Normalmente hipersalinas (3gL ⁻¹), com SO ₄ ²⁻ e Ca ²⁺ ; neutras	Monte Real Curia		

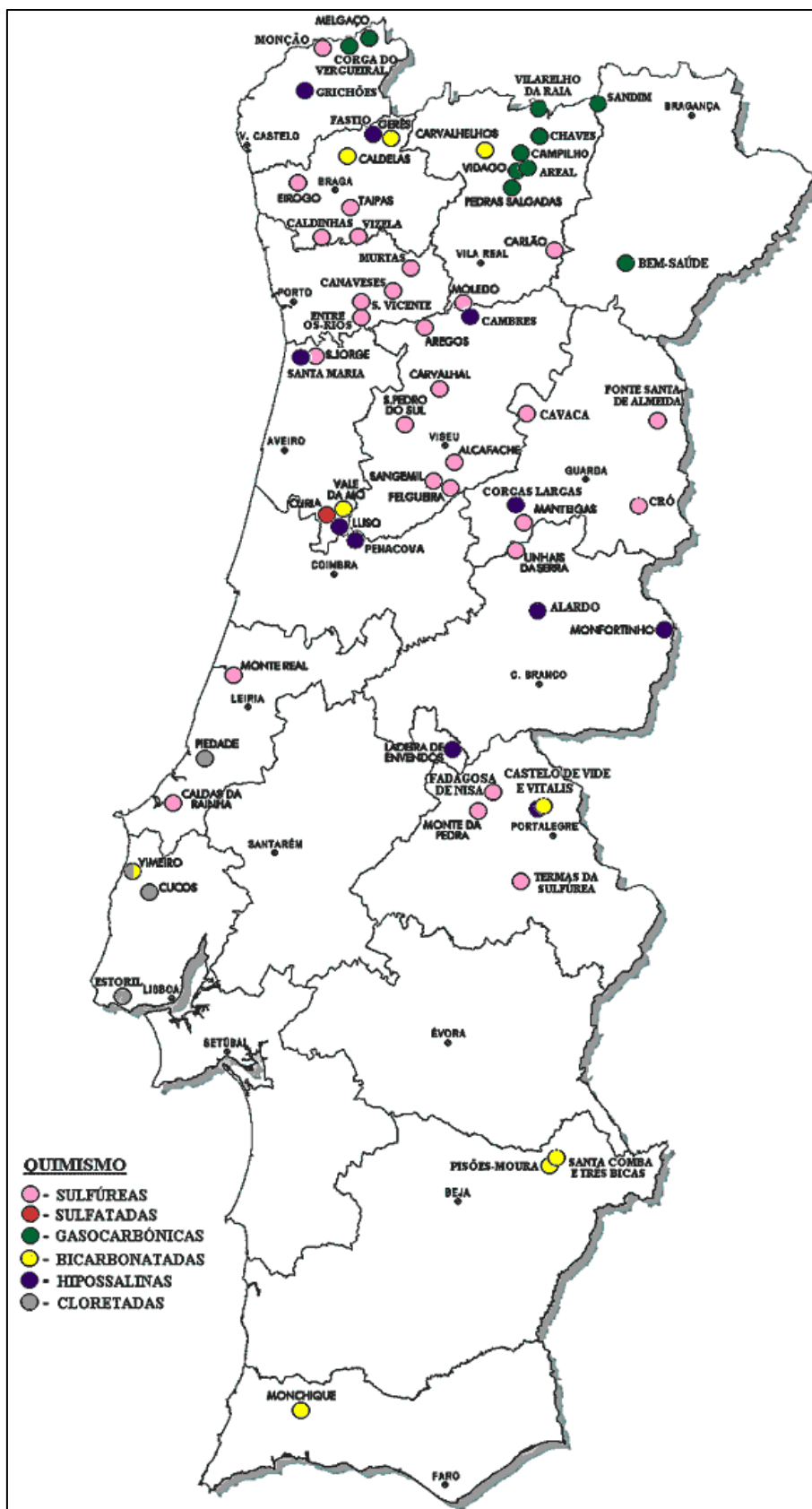


Figura 2.11 – Distribuição e quimismo das águas minerais naturais em Portugal [3].

2.5.3 – Águas Sulfúreas Alcalinas

Merecem especial atenção as águas sulfúreas alcalinas (ou sulfúreas sódicas), uma vez que é o grupo das águas onde se inclui a água em estudo: água mineral das Termas da Fadagosa de Nisa. Caracterizam-se não só pelo conhecido cheiro a “ovos podres” mas por um leque de parâmetros físico-químicos que as distinguem das outras águas com cheiro idêntico [13,39]:

- ✓ Cheiro fétido, a gás sulfídrico, mais ou menos intenso na emergência;
- ✓ Elevado pH (carácter alcalino), normalmente entre 8 e 9,5;
- ✓ Mineralização total moderada, geralmente entre 200 e 500 mgL⁻¹;
- ✓ Anião dominante (>50%) é, em regra, o bicarbonato. Mais raramente é o cloreto que domina e o fluoreto é o 2º ou 3º anião em abundância. Em alguns casos não há anião dominante, sendo o bicarbonato e o fluoreto os mais importantes;
- ✓ No grupo catiónico predomina sempre o ião sódio, normalmente em percentagem superior a 75%;
- ✓ Potencial redox muito baixo;
- ✓ Teor elevado em flúor, quase sempre entre 10 e 25 mgL⁻¹;
- ✓ Presença de espécies reduzidas de enxofre, maioritariamente sob a forma de HS⁻, mas com SO₄²⁻ diminuto;
- ✓ Teores discretos de NH₄⁺, normalmente abaixo de 0,5 mgL⁻¹, mas sem acompanhamento dos iões nitrato e nitrito;
- ✓ Presença de alumínio, boro, bromo e tungsténio em concentrações anormais;
- ✓ Concentrações muito baixas de metais pesados;

- ✓ Teores relativamente elevados de sílica, em geral entre 10 a 15% da mineralização total;
- ✓ Grande parte das temperaturas de emergência superior à da média anual do ar da região, muitas delas quentes;
- ✓ O azoto é o gás dominante na solução.

Uma outra característica é o carbono inorgânico total ser francamente superior ao da água subterrânea vulgar dos terrenos graníticos, tornando-se a composição química destas águas algo peculiar. Sugere-se que a mineralização típica tem origem em processos hidrogeoquímicos iniciados em zonas profundas da crosta terrestre, geradores de produtos tais como CO₂, H₂S, NH₃, NaCl, HCl, HF, B [39].

2.6 – APLICAÇÕES TERAPÊUTICAS

A **Crenoterapia** consiste no conjunto dos métodos internos ou externos relativos à utilização de águas minerais com efeitos terapêuticos específicos. Diferencia-se da **Hidroterapia**, a qual se baseia apenas na utilização tópica de qualquer tipo de água, sem considerar as suas características. Individualmente ou como complemento a uma prescrição médica, o tratamento hidrotermal é usado não só como agente curativo e preventivo, mas também está envolvido em processos de reabilitação [2].

Para que se cumpra a sua acção terapêutica, as águas termais devem ser prescritas tendo em conta vários factores, nomeadamente as suas características físico-químicas, indicações, contra-indicações e formas de aplicação e ainda as características individuais de cada paciente (doença que sofre, idade, constituição, estado psíquico e físico). Por outro lado, a sua administração deve ser dirigida e controlada por um especialista que acompanhe o paciente e domine as técnicas do tratamento [2,23].

As águas termais estão indicadas no tratamento de problemas reumáticos, respiratórios ou da pele, alergias, doenças crónicas e metabólicas [2].

Geralmente podem ser aplicadas em dois tipos de cura: cura interna e cura externa.

- Cura Interna

Na cura interna, salienta-se a administração por via oral, um dos tratamentos mais utilizados. A ingestão está indicada nas doenças do aparelho digestivo e urinário, metabólicas e em alguns casos pediátricos e gerontológicos [28,40]. Em função da patologia do paciente, o médico hidrologista prescreve a quantidade a ingerir, a frequência e a categoria da água a utilizar [40,41].

A ingestão pode ser seguida de efeitos imediatos, como é o caso das águas com propriedades laxantes e diuréticas. Por outro lado, os efeitos podem aparecer mais lentamente, como é o exemplo das águas de acção metabólica [5].

Neste modo de administração são utilizadas águas de escassa mineralização, as férreas, as bicarbonatadas, as sulfatadas e algumas sulfúreas [5].

- Cura Externa

Consiste no contacto da água com a pele e mucosas. As técnicas utilizadas são múltiplas, figurando entre elas os banhos, duches, inalações, pulverizações, irrigações, etc. Destacam-se pela sua frequência de utilização, os banhos e os duches nas suas diferentes modalidades. Nestes casos a acção fundamental deve-se principalmente às características físicas das águas (térmicas, mecânicas e dinâmicas) [5].

Os banhos, normalmente a quente, podem ser gerais ou localizados. Provocam uma hipotonia muscular e um efeito analgésico. Nos duches, gerais ou localizados, faz-se variar a pressão e a temperatura. Em geral, o duche a frio tem um efeito estimulante e o duche a quente, um efeito calmante, em particular a baixa pressão [40].

A cura externa envolve ainda a aplicação em regiões patológicas, lesões cutâneas ou das mucosas. É o caso de patologias ginecológicas, dermatológicas, das vias respiratórias e urológicas [40].



Figura 2.12 – Duche Vichy [42]

É frequente o uso de águas hipotermiais, quer sejam cloretadas, bicarbonatadas, sulfúreas ou qualquer outro tipo [5].

- Indicações e contra-indicações

São consideradas indicações à crenoterapia [40,41]:

- ✓ Reumatologia e sequelas de traumatismos osteo-articulares;
- ✓ Vias respiratórias;
- ✓ Cardiologia;
- ✓ Doenças do aparelho urinário e digestivo;
- ✓ Ginecologia;
- ✓ Dermatologia;
- ✓ Neurologia;
- ✓ Estomatologia;
- ✓ Problemas de circulação;
- ✓ Problemas de crescimento;
- ✓ Psiquiatria.

São consideradas contra-indicações à crenoterapia [5,40]:

- ✓ Cancro;
- ✓ Tuberculose;
- ✓ Doenças agudas;
- ✓ Gravidez;

- ✓ Idades inferiores a 4 anos e superiores a 70 anos;
- ✓ Diabetes com desnutrição;
- ✓ Insuficiência hepática e renal;
- ✓ Lesões cardíacas descompensadas;
- ✓ Cirrose hepática.

3 - TERMAS DA FADAGOSA DE NISA

3.1 - NOTA HISTÓRICA

O recurso das gentes de Nisa e da região às águas desta nascente para banhos medicinais é muito antigo. Remonta a 1792 “a construção de uns casebres que, para comodidade dos banhistas” foram mandados construir pelo provedor da comarca, Vicente Casal Ribeiro e melhorados mais tarde em 1827 [43]. Em 1874, tanto a exploração das águas como a propriedade dos casebres foram doados à Câmara Municipal de Nisa (CMN). Na década de 40 dá-se a primeira grande intervenção nas termas da Fadagosa com a construção de um novo edifício destinado ao alojamento dos aquistas que ali afluíam, junto ao então existente, no interior do qual se situa a nascente original da Fadagosa [11,43]. Passaram a funcionar oficialmente a partir de 1992, mediante contrato de concessão assinado a 18 de Setembro de 1991 e tornado público pelo Diário da República n.º 17, III Série, de 21 de Janeiro de 1992. No que respeita aos elementos técnicos temos [31,44]:

- Nome de concessão: “Fadagosa de Nisa”;
- N.º de cadastro: HM-2;
- Entidade concessionária: Câmara Municipal de Nisa.

O Despacho n.º 50/94 do Ministério da Saúde reconhece as indicações terapêuticas, estando indicadas no tratamento de doenças metabólico-endócrinas, do aparelho respiratório, reumáticas e musculoesqueléticas e da pele [45]. As técnicas aplicadas são [11]:

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| - <i>Ingestão</i> | - <i>Duche hemorroidal</i> |
| - <i>Banho geral de imersão</i> | - <i>Irrigação nasal</i> |
| - <i>Aerobanho (bolha de ar)</i> | - <i>Nebulização e inalação</i> |
| - <i>Hidromassagem</i> | - <i>Aerossol</i> |
| - <i>Duche subaquático</i> | - <i>Drenagem de Proetz</i> |
| - <i>Duche geral de agulheta</i> | |
| - <i>Duche filiforme</i> | |
| - <i>Duche tipo Vichy</i> | |

A concessão da exploração atribuída à CMN assim permaneceu até Novembro de 2000, altura em que foi constituída a TERNISA – Termas da Fadagosa de Nisa, E.M., empresa municipal de capitais maioritariamente públicos [11]. A actividade termal nestes dois edifícios (Figura 3.1) decorreu até 2007.



Figura 3.1 – Balneário das termas da Fadagosa de Nisa.

A Figura 3.2 mostra o número de inscrições de aquistas nas termas da Fadagosa de Nisa entre 1998 e 2008. Podemos observar uma estabilidade na afluência a esta estância termal. No ano de 2000 não houve época balnear dada a decisão do Governo em selar o furo alegando anormalidades nas tubagens do balneário.

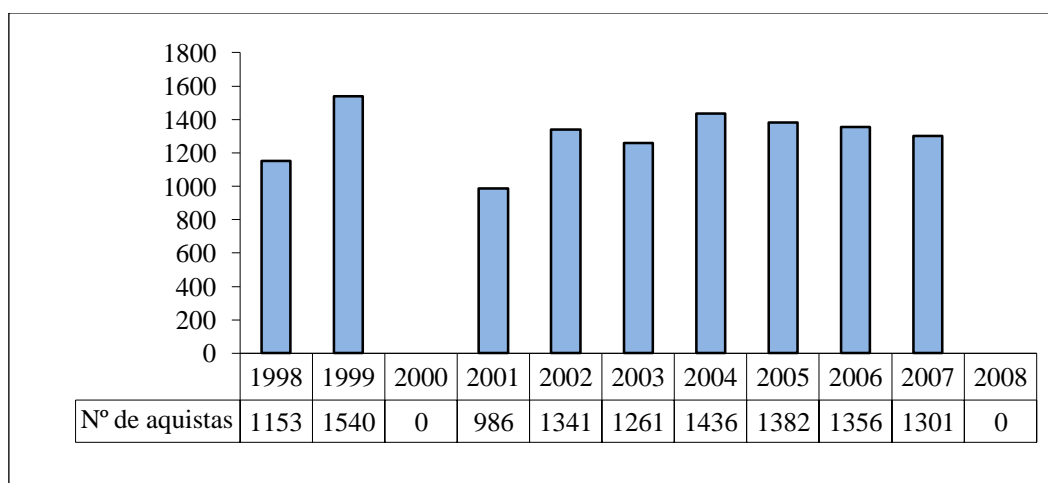


Figura 3.2 – Fadagosa de Nisa – Evolução de frequência entre 1998 e 2008 [31].

Encontrando-se em fase de transição para o novo Complexo Termal, não se verificou frequência de aquisições na época de 2008.

Para acompanhar as novas tendências e a evolução do sector termal, surgiu a necessidade da construção de um novo complexo termal (Figura 3.3).

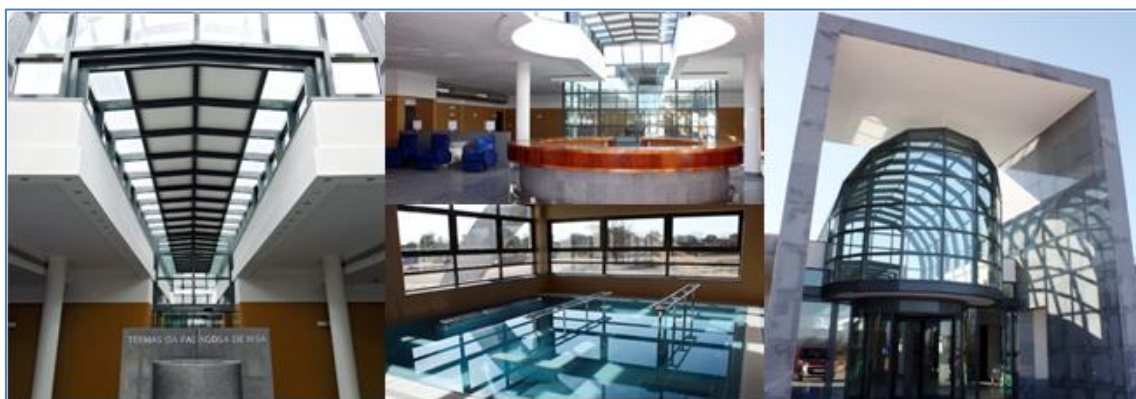


Figura 3.3 – Novo complexo termal da Fadagosa de Nisa [11]

O novo complexo contempla, para além de zonas terapêuticas ligadas à balneoterapia e à fisioterapia, zonas de recuperação da forma, estética e restauração [11]. Foi inaugurado a 1 de Agosto de 2009.

3.2 - LOCALIZAÇÃO DA EXPLORAÇÃO

As termas da Fadagosa de Nisa situam-se na freguesia de Arêz, a cerca de 12 km da vila de Nisa, distrito de Portalegre. No Anexo 1 encontramos uma planta topográfica onde podemos observar pormenorizadamente o local, onde constata a sua localização a cerca de 275 m de altitude.

De acordo com o contrato de concessão de exploração estabelecido em 1991, a área concedida é de 74,88 ha. É delimitada pela poligonal cujos vértices, em coordenadas rectangulares planas, no sistema Hayford-Gauss, referidas ao ponto central se apresentam na Tabela 3.1 e representada no Anexo 2.

Tabela 3.1 - Coordenadas rectangulares planas, no sistema Hayford-Gauss, referidas ao ponto central, da área de concessão das termas da Fadagosa de Nisa [44].

Vértice	Distância à Meridiana/m	Distância à Perpendicular/m
A	+37 260,00	-23 770,00
B	+38 040,00	-23 770,00
C	+38 040,00	-24 730,00
D	+37 260,00	-24 730,00

3.3 - CAPTAÇÃO

Tendo em conta os estudos já realizados, nomeadamente hidrogeológicos, em 1990 a empresa A. Cavaco procedeu a sondagens de pesquisa através de três furos inclinados com carotagem contínua (AC1, AC2, AC3), um furo de captação vertical (ACP4) e respectivos ensaios de caudal. De acordo com os resultados obtidos, foi recomendada a captação de água pelo furo ACP4 (Anexo 1) com caudal de exploração de 2 L/s, embora segundo a empresa, a captação esteja apta para ser bombeada a caudais na ordem dos 3 L/s. A temperatura da água verificada no ACP4 foi de 19,6°C [46].

A captação de água era feita por artesianismo: primeiramente a partir da nascente e depois pelo furo ACP4. Após 1992, altura em que foi instalado todo o equipamento electromecânico, recorreu-se a um sistema de electrobomba submersível instalado a 65 m de profundidade [47].

Como refere a actual Directora Técnica, Eng.^a Clara Franco, este furo abastecerá o novo complexo termal e estão previstos estudos para novas captações.

3.4 - PERÍMETROS DE PROTECÇÃO

As zonas de protecção têm em vista o resguardo do aquífero hidromineral perante agentes externos que possam degradar a qualidade ou a quantidade do recurso. Os Decreto-Lei n.º 86/90 e 90/90 [15,17] regulamentam o exercício das actividades de exploração as águas minerais de forma a garantir a disponibilidade e características, bem como as condições para uma boa exploração. Tendo em conta estes diplomas, foi

fixado, no caso particular das termas da Fadagosa de Nisa, o perímetro de protecção cujas zonas e respectivos limites, em coordenadas Hayford-Gauss, referidas ao ponto central, são as seguintes [48]:

Zona imediata - definida por círculo com raio de 50 m, centrado na captação ACP4, cujas coordenadas são as seguintes:

$$M = + 37\,734,91\text{m}$$

$$P = - 24\,253,93\text{ m}$$

Zona intermédia - definida pelo polígono cujos vértices têm as seguintes coordenadas:

Tabela 3.2 - Coordenadas rectangulares planas, no sistema Hayford-Gauss, referidas ao ponto central, da zona intermédia do perímetro de protecção das termas da Fadagosa de Nisa [44].

Vértice	Distância à Meridiana/m	Distância à Perpendicular/m
1	+37 220,00	-23 870,00
2	+38 050,00	-23 870,00
3	+37 800,00	-24 500,00
4	+37 220,00	-24 500,00

Zona alargada - definida pela polígono cujos vértices têm as seguintes coordenadas:

Tabela 3.3 - Coordenadas rectangulares planas, no sistema Hayford-Gauss, referidas ao ponto central, da zona alargada do perímetro de protecção das termas da Fadagosa de Nisa [44].

Vértice	Distância à Meridiana/m	Distância à Perpendicular/m
5	+36 660,52	-24 167,85 *
6	+37 140,00	-22 430,00
7	+38 160,00	-22 150,00
8	+38 960,00	-20 910,00
9	+40 380,00	-21 370,00
10	+40 560,00	-21 840,00
3	+37 800,00	-24 500,00

*(vértice geodésico Laje de Prata)

Estas zonas estão delimitadas no Anexo 2.

3.5 - ENQUADRAMENTO HIDROGEOLÓGICO

A exurgência da Fadagosa de Nisa localiza-se na zona Centro-Ibérica do Maciço Hespérico, numa região que apresenta relevo muito aplanado, coberto de solos resultantes da arenização dos granitos. Esta zona é dominada pelo Granito de Nisa. É um granito pós-tectónico, porfiróide, grosseiro, predominantemente biotítico com alguma moscovite [31,49].

Nesta zona existem várias famílias de fracturas, designadamente N20°W (verticais), N20-30°E (85+5°E), N50-60°E (vertical), alinhamentos NW-SE e numerosas diaclases (Figura 3.4) [31].

O modelo conceptual deste sistema hidromineral não foge à regra do que tem sido enunciado para outros locais do país; pressupõe a infiltração de fluidos meteóricos em zonas de permeabilidade vertical franca que, após uma permanência mais ou menos longa com as rochas, volta a emergir em zonas de fractura [46].

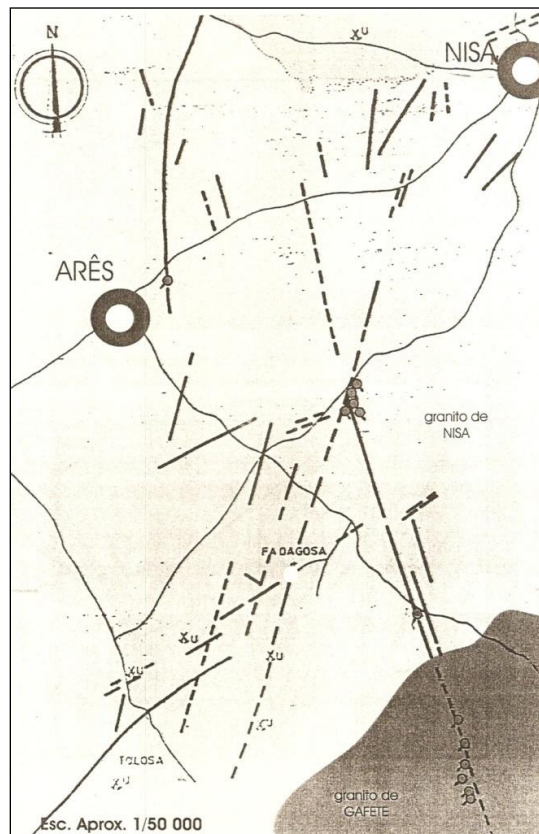


Figura 3.4 – Esboço geológico da região da Fadagosa de Nisa na escala 1:50 000 [49].

De acordo com o estudo hidrogeológico realizado, “as formações com permeabilidade de fissuras são largamente dominantes”; a circulação da água subterrânea ocorre por fissuras e é tanto mais importante quanto maior for a fracturação, sua abertura e ausência de preenchimento. O mecanismo de emergência da água da Fadagosa é propiciado pela fracturação N35°E, ao longo da qual se faz a circulação terminal do fluido hidrotermal e pela fracturação NNE a N, que tem um papel de barreira [31,49].

3.6 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA

A designação de Fadagosa é por si uma indicação da particularidade que lhe está associada – “cheira a ovos podres”. Este termo característico da região ribeirinha do Alto-Tejo, é uma corruptela de fedegosa (o mesmo que fedorenta, fétida) [50].

Esta água foi alvo de estudo físico-químico pela primeira vez em 1962, por Herculano de Carvalho (relatório não publicado). Estes resultados, conjuntamente com os obtidos em 1983 (Anexo 3) e 1990, permitem inseri-la no grupo das águas minerais **sulfúreas alcalinas** e caracterizá-la como **bicarbonato-cloretada e fluoretada** [49,50].

No Anexo 4, encontramos o tratamento estatístico de 32 análises químicas, realizadas entre Setembro de 1990 e Fevereiro de 1996, contemplando condições hidrometeorológicas extremas (Verão e Inverno). Constata-se que os coeficientes de variação das componentes são normalmente inferiores a 6,5%, mostrando assim uma variação dentro dos próprios limites de precisão dos métodos analíticos usados [50].

O bicarbonato constitui a espécie dominante do grupo aniónico, rondando os 50%. A segunda espécie mais importante é o cloreto, aparecendo o fluoreto em terceiro lugar. No que respeita à componente catiónica, o ião sódio é predominante, representando quase 90% [49].

No que respeita às formas reduzidas de enxofre, a forma **HS⁻** é praticamente exclusiva pois a presença de tiosulfato só foi detectada uma única vez numa análise em 1962. A estabilidade dessa espécie, evidenciada nos valores estatísticos do Anexo 4, sugere uma produção permanente e muito estável [50].

De notar a presença irregular de iões sulfato (SO_4^{2-}). Esta situação poderia dever-se a uma contaminação de água freática vizinha à zona de captação, com desmineralização por efeito de diluição da água mineral e/ou diminuição da sulfuração total por oxidação da espécie HS^- pelo oxigénio dissolvido. No entanto não foram constatadas estas alterações pelo que se presume que estejam envolvidos erros de amostragem [50].

É uma água **francamente mineralizada**. O valor da mineralização total situa-se por volta dos 380 mgL^{-1} [50].

Apresenta carácter alcalino com **pH ≈ 8** e **potencial de oxidação-redução negativo**, característico de condições redutoras [49,50]. Com uma temperatura de emergência que ronda os $19,6 \text{ }^\circ\text{C}$, é denominada de **hipotermal** [46,49].

Uma particularidade da água da Fadagosa de Nisa é o facto de ser muito **radioactiva**, referenciada por Herculano de Carvalho como “a água minero-medicinal mais radioactiva conhecida até hoje em Portugal” [51], com valores de radão bastante elevados (Anexo 3) [49,50]. Esta excepção estará associada à existência de jazigos de urânio na região. Níveis elevados de radão no solo foram confirmados em 2002 de acordo com o estudo do Instituto Tecnológico e Nuclear [52].

A nível organoléptico, a água da Fadagosa de Nisa é **límpida, incolor** e de **cheiro e sabor sulfúreos** [49].

Esta água possui uma estabilidade extraordinária, sendo que ao longo dos vários anos de exploração do recurso a sua composição química não sofreu alteração, embora se registre alguma variação de certos parâmetros, mas dentro de limites razoáveis que poderão estar relacionados com os limites de precisão das técnicas laboratoriais [49,50].

A água sulfurosa das termas de Nisa apresenta uma flora endógena típica deste tipo de água. Destacam-se bactérias incluídas nos géneros *Beggiotoa*, *Thiothrix*, *Bilophococcus*, *Tiovolum*, *Macromonas* e *Achromatium*. As condições aeróbias propiciam a sua proliferação, daí observarem-se massas filamentosas e gelatinosas características das zonas de interface água sulfurosa-ar [53].

3.7 – CONTROLO DE QUALIDADE DA ÁGUA NA CAPTAÇÃO

Anualmente, a Direcção Geral de Geologia e Energia (organismo tutelar) envia o programa de controlo de qualidade da Água Mineral Natural a ser efectuado na captação [54]:

- Análises Bacteriológicas

São efectuadas quinzenalmente durante a época termal (Abril a Novembro), e ainda uma análise em Fevereiro e outra em Dezembro. Regem-se pela Portaria 1220/2000 de 29 de Dezembro, que define as condições a que as Águas Minerais Naturais (e águas de nascente) devem obedecer para poderem ser consideradas bacteriologicamente próprias.

- Análises Físico-químicas

São realizadas três análises químicas completas ao longo do ano (Fevereiro, Junho e Outubro), fazendo a cobertura de todo o ano Hidrológico e do regime de funcionamento do furo – artesianismo ou bombeamento. Durante a época termal são analisados semanalmente *in situ*, o pH, a condutividade, a temperatura e o potencial redox.

4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – DESCRIÇÃO GERAL

Os efeitos terapêuticos das águas minerais naturais estão intimamente relacionados com as suas características físico-químicas no momento em que emergem. Contudo, em muitos casos, a conservação ou o engarrafamento altera as suas propriedades [2, 3, 5].

Tendo como objectivo o estudo do comportamento das águas sulfúreas com o decorrer do tempo após captação, foram realizadas determinações de vários parâmetros em amostras de água provenientes da estância termal da Fadagosa de Nisa. Determinaram-se os valores de pH, condutibilidade, potencial redox, sulfureto e sulfato.

As amostras, num total de cinco conjuntos, foram recolhidas no furo de captação com periodicidade quinzenal. A recolha foi feita em recipientes de polietileno cheios e rolhados, sem qualquer tratamento. Foram conduzidas até ao laboratório, onde se procedeu imediatamente à determinação dos parâmetros (aproximadamente 2,5 horas após a colheita).

As amostras foram distribuídas por dois recipientes (um rolhado e outro arejado), mantidos à temperatura ambiente e sem agitação. Os parâmetros foram determinados ao longo de aproximadamente nove dias. Em duas amostras prolongou-se até cerca de duas semanas de modo a observar a tendência a longo prazo.

Paralelamente, três vezes por semana, no período compreendido entre 25 de Março e 4 de Junho, foram efectuadas determinações *in situ* do pH, potencial redox e condutibilidade, de modo a estudar a variabilidade natural dos mesmos ao longo do tempo.

Os métodos analíticos escolhidos para a determinação dos vários parâmetros tiveram como base os métodos padrão referidos no *Standard Methods for the Examination of water and waste water* [55].

4.2 – CONTROLO ANALÍTICO

4.2.1 pH

- Fundamento do método

A determinação do pH é de extrema importância na química da água, visto que praticamente todos os equilíbrios químicos das soluções são dependentes deste parâmetro. O carácter ácido ou básico de uma solução é indicado pelo pH, estando esta grandeza relacionada com a actividade dos iões de H^+ presentes na solução [55]:

$$pH = -\log (a_{H^+}) \quad (4.1)$$

O princípio básico da medição do pH é a determinação da actividade do ião hidrogénio por medida potenciométrica. A potenciometria pressupõe, para além de um eléctrodo indicador que responde ao analito, um eléctrodo de referência, no qual se mantém um potencial constante. A diferença de potencial entre eléctrodos é então função da actividade do ião hidrogénio na solução [56].

O eléctrodo de vidro é o mais utilizado em determinações de pH. É formado por uma membrana de vidro especial, sensível aos iões H^+ . A membrana absorve H_2O à superfície, formando-se uma camada gelatinosa. Os iões H^+ difundem-se através desta camada e substituem os metais alcalinos que existem parcialmente na estrutura de vidro, resultando assim uma diferença de potencial à superfície da membrana [56,57]. Geralmente usa-se o eléctrodo de calomelanos ou o de prata:cloreto de prata como eléctrodo de referência. Por uma questão prática foram desenvolvidos eléctrodos combinados, incorporando o eléctrodo de vidro e o de referência numa só unidade [55].

Este método não está livre de erros. O erro alcalino, associado ao eléctrodo de vidro, acontece quando a concentração de H^+ é muito baixa, obtendo-se valores de pH inferiores ao real. A temperatura é um factor que afecta a determinação do pH de duas formas: efeitos mecânicos causados por mudanças nas propriedades físicas dos eléctrodos e efeitos químicos causados por variações no equilíbrio químico [55]. A

desidratação da membrana, o erro ácido e o erro no valor do pH das soluções tampão padrão utilizadas na calibração são outros exemplos [55,56,58].

- Procedimento

Para a medição do valor do pH no laboratório, foi usado um medidor de bancada da marca Metrohm, modelo 605 e eléctrodo da marca Metrohm, referência 6.0202.000.

O eléctrodo, depois de lavado com água destilada, foi imerso num copo de boca larga que continha aproximadamente 100 mL de amostra. A leitura foi feita após 10 minutos.

Todas as análises foram efectuadas nas amostras arejada e rolhada à temperatura ambiente.

4.2.2 Condutibilidade

- Fundamento do método

A condutibilidade de uma solução electrolítica é a capacidade dos iões em solução conduzirem corrente eléctrica. É afectada pela temperatura; quando esta aumenta, a condutibilidade também aumenta [55]. A uma dada temperatura, depende somente dos iões presentes e da sua concentração [58].

A condutimetria é um método eléctrico de análise baseado na medição da resistência eléctrica oferecida por uma solução à passagem de corrente [55]. Obedece à lei de Ohm, sendo a condutância (G) de uma solução dada por:

$$G = R^{-1} \quad (4.2)$$

R corresponde à resistência, expressa em ohm e a unidade para G é o Siemens (S) [57].

A resistência numa solução entre dois eléctrodos é directamente proporcional ao comprimento da solução entre eléctrodos (l) e inversamente proporcional à sua área (A):

$$R = \rho \ l/A \quad (4.3)$$

ρ corresponde à resistividade do material, expressa em ohm.m [57].

O recíproco da resistividade é a condutibilidade (k), que equivale à condutância de um metro cúbico da substância e expressa-se em $S.m^{-1}$. Como normalmente os valores encontrados em soluções aquosas são pequenos, é mais comum exprimir em $mS.cm^{-1}$ ou $\mu S.cm^{-1}$. A grandeza l/A é uma constante para cada célula e denomina-se constante de célula [55,58].

Para determinar a condutibilidade, introduz-se na solução uma célula cuja constante tenha sido determinada por calibração com uma solução de condutibilidade exactamente conhecida. É frequente usar-se uma solução padrão de cloreto de potássio [57,58].

Os gases atmosféricos podem causar uma rápida alteração na condutibilidade, por dissolução e incremento dos iões em solução, sobretudo em soluções que apresentem valores muito baixos de condutividade [55].

- Procedimento

A condutibilidade foi determinada com o auxílio de um condutivímetro da marca Metrohm, modelo 660 e uma célula da marca Metrohm, referência 6.0901.110.

A célula, depois de lavada com água destilada, foi imersa num copo de boca larga com aproximadamente 100 mL de amostra. O valor foi registado ao fim de 10 minutos.

4.2.3 Potencial Redox

- Fundamento do método

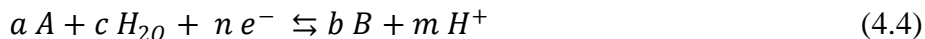
As reacções de oxidação-redução (redox) desempenham um papel importante quer nos sistemas biológicos como nos sistemas aquáticos. A reactividade e a mobilidade de

elementos importantes dependem fortemente das condições redox do sistema em que existem [55].

Uma reacção redox envolve a transferência de electrões de uma espécie para outra e, por conseguinte, alterações nos valores dos potenciais redox do sistema. Considera-se que uma espécie é oxidada quando perde electrões. Quando ganha electrões ela é reduzida [56].

Não há forma que permita determinar o valor absoluto do potencial de um eléctrodo isolado. Porém, é possível medir a diferença de potencial entre dois eléctrodos. Convencionou-se então tomar um eléctrodo de referência. Trata-se do eléctrodo de hidrogénio e atribui-se-lhe por convenção um valor zero volt, quando $a_{H^+} = 1$ e $p_{H_2} = 1$ atm, a todas as temperaturas – Eléctrodo Padrão de Hidrogénio [57,59].

De uma maneira geral, uma reacção electroquímica, reacção em que uma espécie oxidada A é transformada numa espécie reduzida B, pode ser representada por:



Verifica-se que o equilíbrio depende da concentração dos iões H^+ e do número de electrões envolvidos, em que o potencial de eléctrodo, E, será uma medida do efeito do número de electrões e o pH uma medida do efeito dos iões H^+ [60].

O potencial varia com a concentração das espécies de acordo com a equação de Nernst que, para o processo descrito pela reacção 4.4, é, a 25 °C [56,60]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]^b [H^+]^m}{[A]^a} = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[B]^b [H^+]^m}{[A]^a} \quad (4.5)$$

Onde R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta, F a constante de Faraday e n o número de electrões envolvidos.

Os diagramas de Pourbaix constituem uma representação gráfica em que o potencial, E, é expresso em função do pH. O diagrama está dividido em regiões e cada região

representa as condições de E e pH para as quais uma determinada espécie química é estável. Na Figura 4.1 está representado este diagrama para o sistema do enxofre [61].

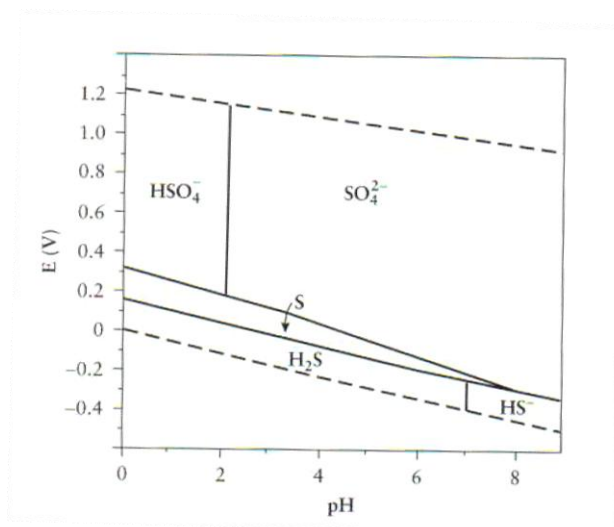


Figura 4.1 – Diagrama de Pourbaix para o sistema enxofre [61]

Num equilíbrio redox, a diferença de potencial medida numa solução entre um eléctrodo indicador ideal e um eléctrodo de referência apropriado, é igual ao potencial redox do sistema. No caso dos meios aquosos, e em particular nas águas naturais, não existem eléctrodos indicadores com comportamento ideal [55].

Nas determinações do potencial redox (Eh), usualmente utiliza-se um eléctrodo de platina como indicador e como eléctrodo de referência o de prata: cloreto de prata ou o de calomelanos [55].

Não é possível proceder à calibração de eléctrodos. Para testar a resposta de um eléctrodo, são usadas soluções padrão quimicamente estáveis e com potenciais redox exactamente conhecidos para o par eléctrodo indicador e de referência específicos e para a temperatura a que a medição é efectuada [55].

Para determinar o Eh de uma amostra em relação ao eléctrodo de referência padrão de hidrogénio, mede-se o Eh da amostra e o da solução padrão à mesma temperatura. Assim, o valor do potencial da amostra é calculado utilizando a seguinte relação [55]:

$$E_{h(\text{sistema})} = E_{\text{observado}} + E_{h\text{ref}^{\text{a}}\text{padr\~{a}o}} - E_{\text{ref}^{\text{a}}\text{observado}} \quad (4.6)$$

- $E_{\text{observado}}$ – valor do potencial da amostra medido em relação ao eléctrodo de referência utilizado,
 $E_{\text{href}^{\text{padrão}}}$ – valor teórico do potencial da solução padrão em relação ao eléctrodo de referência padrão de hidrogénio,
 $E_{\text{ref}^{\text{observado}}}$ – valor do potencial da solução padrão medido em relação ao eléctrodo de referência utilizado.

No processo da determinação do potencial redox podem ocorrer várias interferências. Refira-se a contaminação dos eléctrodos, a variação do pH, a contaminação das amostras relacionada com a conservação e manuseamento das mesmas e a presença de múltiplos pares redox [55].

- Procedimento

Foi utilizado um potenciómetro da marca Metrohm, modelo 654 pH Meter e um eléctrodo combinado de platina (indicador) e prata / cloreto de prata (referência) da marca Metrohm, referência 6.0420.100. Como nos parâmetros anteriores, a leitura da amostra (cerca de 100 mL) foi feita ao fim de 10 minutos.

Foi usada a solução padrão da marca Metrohm, referência 6.2306.020 ($E = 250 \pm 5$ (20 °C) mV – vs Ag/AgCl, $C_{\text{KCl}} = 3\text{M}$).

O potencial redox teórico da solução padrão em relação ao eléctrodo de referência padrão de hidrogénio foi calculado em função da temperatura de medição com base na equação da recta obtida de acordo com os valores rotulados na embalagem (Anexo 5).

O valor corrigido para cada solução foi calculado a partir da equação (4.6).

4.2.4 Sulfureto

- Fundamento do método

As águas sulfúreas são caracterizadas pela existência de formas reduzidas de enxofre. A maneira como estas espécies se distribuem nas soluções é controlada por um certo número de variáveis das que se destacam o potencial redox e o pH [50].

De acordo com o pH, constata-se que se o pH das águas é inferior a 7, predomina o H_2S , se o pH está entre 7 e 9 há equilíbrio entre as formas H_2S e HS^- e para pH superior a 9, a concentração de H_2S é muito pequena, podendo mesmo, nos casos de pH próximos de 12, existir S^{2-} , tal como se mostra no gráfico da Figura 4.2. [33]:

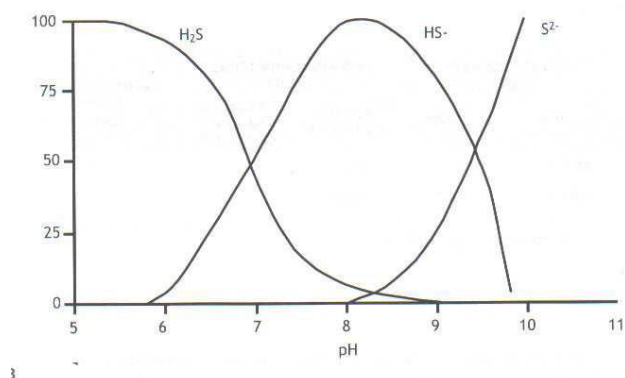


Figura 4.2 – Variação das percentagens das espécies H_2S , HS^- e S^{2-} em função do pH [62].

Por outro lado, analisando o diagrama de Pourbaix para o sistema enxofre (Figura 4.1), podemos inferir que, nas condições de Eh e pH existentes nas águas sulfúreas alcalinas (Eh negativo e $\text{pH} \approx 8$), apenas é expectável, pelo menos em quantidades apreciáveis, a espécie HS^- [50,63].

A única espécie de enxofre reduzido que figura nas análises químicas das águas sulfúreas alcalinas portuguesas é o ião HS^- e, muito raramente, o H_2S . O tiosulfato raramente está presente e apenas foi detectado numa análise das águas das termas da Fadagosa de Nisa em 1962 [50].

Pelo que foi exposto, neste trabalho as espécies reduzidas de enxofre determinadas pelo método foram expressas em HS^- .

A iodometria ou método indirecto (método utilizado) consiste em tratar um analito oxidante a determinar com um excesso de iodeto de potássio para produzir iodo, que é então titulado com uma solução padrão de tiosulfato [56,58].

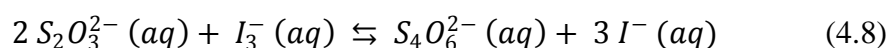
O iodo é pouco solúvel em água. Por outro lado, as soluções aquosas de iodo têm uma apreciável pressão de vapor de iodo conduzindo a perdas por volatilização. Para

contornar estas situações, o iodo é dissolvido numa solução aquosa de iodeto de potássio em excesso, o que aumenta a sua solubilidade e diminui a volatilização devido à formação do ião triiodeto - reacção (4.7), e mantém-se o recipiente bem fechado [56,58].



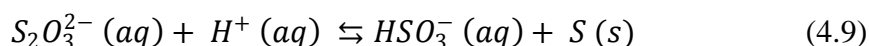
Outra precaução a ter em conta é o acondicionamento da solução do triiodeto em local fresco e escuro de forma a evitar a oxidação do ião iodeto em excesso em ião triiodeto [58].

O tiosulfato de sódio é um titulante praticamente universal do triiodeto. Em solução ácida, o I_3^- oxida o tiosulfato, de acordo com a reacção [56]:



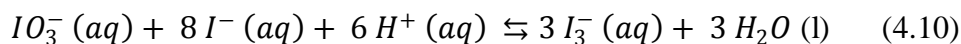
É condição necessária o uso de meio ácido uma vez que em soluções básicas, o I_3^- dissocia-se em I^- (iodeto) e HOI (ácido hipiodoso), que podem oxidar o $S_2O_3^{2-}$ a $S_2O_4^{2-}$ [56].

Na forma mais comum, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, não é suficientemente puro para ser um padrão primário. São soluções instáveis que podem ser afectadas, por exemplo, pela acidez, dióxido de carbono e oxidação pelo ar. Para superar este problema, faz-se a padronização com uma solução de biiodato de potássio, $KI(IO_3)_2$. Deve-se usar água fervida na preparação das soluções de tiosulfato de sódio uma vez que a água destilada possui em excesso de CO_2 , que torna a solução ácida, o que pode causar uma lenta decomposição com formação de enxofre [56,58]:

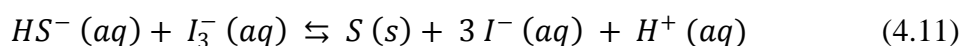


A sua decomposição pode também advir de uma acção bacteriana, particularmente se a solução ficar armazenada durante alguns dias. Por isso é recomendada a adição de substâncias conservantes como o clorofórmio [56,58].

Na padronização da solução de tiosulfato, adiciona-se um excesso de iodeto de potássio à solução de biiodato e acidifica-se o meio. O I_3^- formado será então titulado com o tiosulfato [46]:



Na presença de iões HS^- , o ião triiodeto reage segundo a reacção [33]:



Assim, o I_3^- que não reagiu com a espécie de enxofre é então titulado com a solução de tiosulfato.

O amido é usado como indicador para o iodo, formando-se um complexo de cor azul intensa. Só deve ser adicionado imediatamente antes do ponto final da titulação, uma vez que forma um complexo insolúvel em água [58].

O método iodométrico apresenta interferências devido a espécies que podem reduzir o iodo, como por exemplo o tiosulfato e vários compostos orgânicos sólidos ou dissolvidos que estejam presentes na amostra [55].

- Procedimento

Mediu-se, para um erlenmeyer de 500 mL, 10 mL de uma solução de iodo 0,01 N. A concentração da solução de iodo usada foi escolhida de modo a garantir que a quantidade de iodo adicionada se encontrasse em excesso relativamente à quantidade de enxofre reduzido contido na amostra. Adicionou-se água destilada até um volume de cerca de 20 mL. Em seguida, adicionou-se 2 mL de HCl 6 N e pipetou-se 200 mL de amostra, abaixo da superfície da solução, de forma a evitar o mais possível fenómenos de oxidação.

Para determinar o excesso de iodo, titulou-se com uma solução padrão de tiosulfato de sódio 0,01 N, adicionando-se cerca de 1 mL de solução de amido, próximo do ponto final, isto é, quando se verifica o aparecimento de uma tonalidade cor amarelo-palha.

Continuou-se a titulação até se verificar o desaparecimento da cor azul conferida pelo indicador.

Paralelamente, foi feito um ensaio em branco, exactamente nas mesmas condições das amostras de modo a padronizar a solução de iodo, dada a sua instabilidade. A diferença entre o volume gasto na titulação da amostra e o volume no ensaio em branco, é equivalente ao teor em HS^- .

O resultado foi expresso em mg de $\text{HS}^- \text{L}^{-1}$ de acordo com a fórmula:

$$[\text{HS}^-] = 16,5 [(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) / V_{\text{padronização}}] \quad (4.12)$$

$[\text{HS}^-]$ - concentração em mg L^{-1}

V - volumes gastos nas titulações / ml

Atendendo ao descrito acerca dos factores inerentes à utilização de uma solução de tiosulfato de sódio, foi realizada a sua padronização com uma solução padrão de biiodato de potássio 0,01 N. Dissolveram-se aproximadamente 2 g de iodeto de potássio em 100 mL de água destilada num erlenmeyer. Seguidamente, adicionou-se 1 mL de H_2SO_4 6 N e 20 mL da solução padrão de biiodato. Diluiu-se a 200 mL e titulou-se o iodo libertado com a solução titulante de tiosulfato, usando a solução de amido como indicador.

Em todas as titulações foram efectuados pelo menos dois ensaios com diferença não superior a 0,1 mL, considerando-se a média aritmética como o valor final.

Na preparação da solução padrão de tiosulfato utilizou-se tiosulfato de sódio [$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], mín. 99,5%, Riedel de Haën. Na sua padronização foi usada uma solução padrão preparada com biiodato de potássio [$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$], mín. 99,8%, Merck, e iodeto de potássio [KI], mín. 99,8%, Analar. A solução de iodo foi preparada com iodo [I_2], 95%, Jose M. Vaz Pereira e iodeto de potássio [KI], mín. 99,8%, Analar. A solução de amido foi preparada com amido, 10%, e ácido salicílico [$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$], mín. 98 %, Merk. Nas soluções ácidas foram usados ácido clorídrico [HCl], mín. 37 %, Riedel de Haën e ácido sulfúrico [H_2SO_4], 95-97%, Riedel de Haën.

As titulações foram efectuadas num titulador automático da marca Metrohm, modelo 775 Dosimat e agitador magnético da marca Metrohm, modelo 728 Stirrer.

4.2.5 Sulfato

- Fundamento do método

Os sulfatos encontram-se distribuídos pela natureza, fazendo parte da composição de muitas águas naturais. Nas águas naturais apenas o ião sulfato forma compostos insolúveis com o bário em condições ácidas [55].

O teor em ião sulfato foi determinado pelo método turbidimétrico (aplicável para gamas de valores entre 1 a 40 mgL⁻¹). Consiste na adição de cloreto de bário (BaCl₂.2H₂O) à amostra. O ião sulfato existente na água é convertido numa suspensão de sulfato de bário (BaSO₄). A turbidez resultante é determinada no espectrofotómetro a 420 nm [55,58].

A análise turbidimétrica baseia-se na medida da intensidade da luz que é transmitida quando um feixe de luz de determinado comprimento de onda atravessa a suspensão [58]. A absorvância da solução depende da concentração da fase dispersa. Esta é medida pelo espectrofotómetro e a concentração de SO₄²⁻ é determinada por comparação com os valores dos padrões na curva de calibração preparada previamente [55]. A intensidade da luz dispersa depende do número e do tamanho das partículas em suspensão, pelo que é necessário ter em conta certos cuidados de modo a se obterem suspensões razoavelmente uniformes [58]:

- ✓ As concentrações dos dois iões que se combinam para se obter o precipitado, bem como a proporção das concentrações das soluções que são misturadas;
- ✓ A maneira, a ordem e a velocidade da mistura;
- ✓ As quantidades de outros sais e substâncias presentes, especialmente colóides protectores;
- ✓ A temperatura.

Por outro lado, o precipitado deve ser muito fino, de modo a que não se deposite rapidamente [58].

A cor e os sólidos suspensos em grandes quantidades podem interferir. Alguns sólidos podem ser retirados por filtração. Se a quantidade for pequena, em comparação com a concentração em ião sulfato, deve fazer-se a correcção usando brancos em que não se adiciona o cloreto de bário. A sílica pode também causar interferência quando superior a 500 mg L^{-1} . A matéria orgânica em grande quantidade pode também interferir, não sendo satisfatória a precipitação do sulfato de bário [55].

A adição de uma solução tampão A ou B tem como finalidade inibir o crescimento de microcristais de sulfato de bário e manter o pH óptimo para minimizar o efeito de quantidades variáveis de outros electrólitos presentes na amostra sobre o tamanho das partículas de sulfato de bário em suspensão [58]. Em amostras com concentração esperada de sulfato superior a 10 mg L^{-1} é usada a solução tampão A; se for inferior a 10 mg L^{-1} deverá ser utilizada a solução tampão B. Esta solução, tendo uma quantidade conhecida de ião sulfato, serve também para aumentar a concentração deste ião nas amostras [55].

- Procedimento

Para a análise turbidimétrica, mediram-se 100 mL de amostra para um erlenmeyer de 300 mL. Juntou-se 20 mL da solução tampão e fez-se a agitação da solução com uma placa de agitação, registando-se o valor da absorvância. Enquanto agitava, juntou-se aproximadamente 5 g de cloreto de bário [$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], José M. Vaz Pereira, continuando a agitação por mais 60 ± 2 segundos (a velocidade constante). Em seguida, colocou-se a solução na célula do espectrofotómetro e mediu-se a absorvância após decorridos $5 \pm 0,5$ minutos, a um comprimento de onda de 420 nm.

Procedendo-se de forma análoga, foi efectuado um ensaio em branco de maneira a fazer as necessárias correcções de absorvância, eliminando desta forma possíveis interferentes na matriz das soluções.

Visto que a concentração esperada de sulfato era inferior a 10 mgL^{-1} , usou-se uma solução tampão B preparada com cloreto de magnésio [$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 99%, Riedel de Haën, ácido acético [CH_3COOH], 99,8%, Riedel de Haën, acetato de sódio [$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], 99 a 101%, Merck, nitrato de potássio [KNO_3], 99%, Wako e sulfato de sódio [Na_2SO_4], 99%, Merck nas quantidades indicadas para o método seleccionado [55].

Para a construção da curva de calibração foram preparadas soluções padrão de concentrações 0, 5, 10, 12 e 14 mgL^{-1} a partir de uma solução mãe de sulfato de sódio anidro de concentração 100 mgL^{-1} preparada com sulfato de sódio (Na_2SO_4), 99%, Merck. As absorvâncias foram determinadas de acordo com o procedimento para as amostras de água.

Uma vez que a curva de calibração (Anexo 6) é linear na gama de concentrações usadas (segue a lei de Beer-Lambert) e dado que a solução tampão usada continha SO_4^{2-} , a concentração foi determinada directamente a partir da curva depois de subtrair a absorvância do branco à da amostra. Os resultados foram expressos em $\text{mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$.

Utilizou-se o espectrofotómetro UV/visível da marca Milton Roy, modelo Spectronic 401, com célula de vidro de 5 cm.

4.2.6 Parâmetros *in situ*

- Procedimento

Procedeu-se à análise dos parâmetros como referido na descrição geral. Foi usado um medidor portátil da marca WTW, modelo pH 330i/SET para o pH, um condutivímetro da marca WTW, modelo LF 315/SET e um WTW, modelo pH320/SET-1 para o potencial redox. As leituras foram registadas ao fim de 10 minutos.

5 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 – APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Nas Tabelas e Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, podemos encontrar os valores médios e respectivo desvio padrão relativos aos resultados obtidos na determinação do pH, Condutibilidade e Potencial Redox para as amostras arejadas e rolhadas, respectivamente.

Tabela 5.1 – Valores médios e desvio padrão do pH em função do tempo.

pH					
Tempo/dias	N.º de determinações	Arejada		Rolhada	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
0	6	8,312	0,107	8,312	0,107
1	6	8,209	0,085	8,055	0,125
2	6	8,339	0,038	7,945	0,088
3	5	8,288	0,071	7,967	0,069
4	2	8,409	0,086	8,080	0,093
5	-	-	-	-	-
6	4	8,428	0,082	8,077	0,054
7	5	8,468	0,065	8,030	0,158
8	4	8,454	0,063	8,007	0,072
9	4	8,433	0,030	7,941	0,055
10	2	8,477	0,008	8,051	0,088
11	1	8,537	-	8,090	-
12	-	-	-	-	-
13	2	8,512	0,029	8,015	0,055
14	1	8,479	-	8,070	-

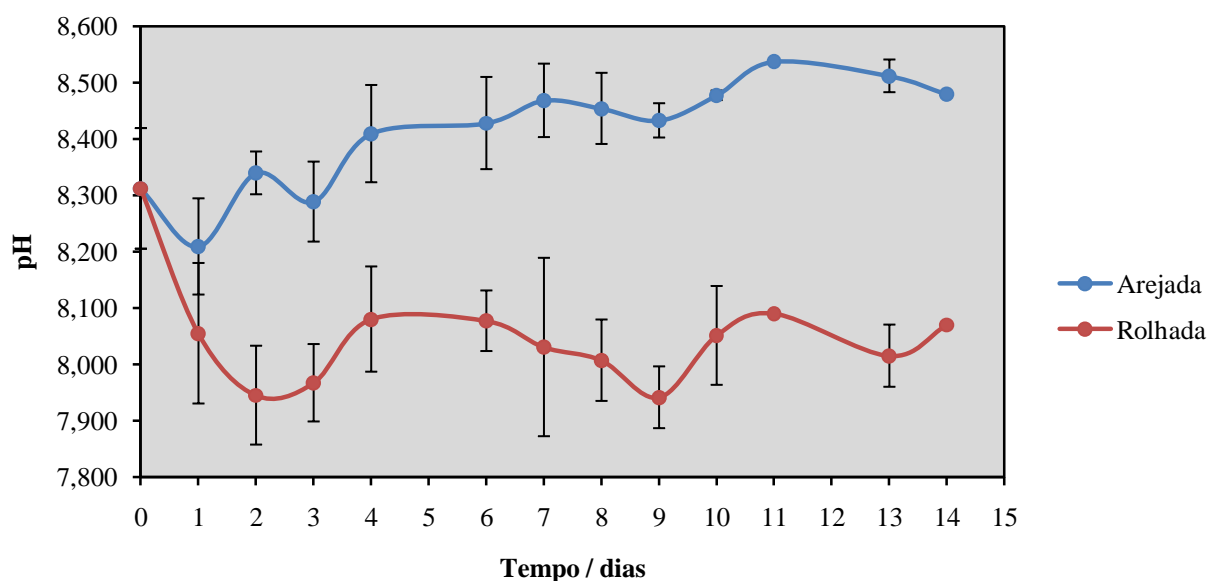


Figura 5.1 – Representação gráfica dos valores médios e desvio padrão do pH em função do tempo.

Tabela 5.2 – Valores médios e desvio padrão da Condutibilidade em função do tempo.

Condutibilidade / mS cm ⁻¹					
Tempo/dias	N.º de determinações	Arejada		Rolhada	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
0	6	0,478	0,004	0,478	0,004
1	6	0,481	0,003	0,477	0,003
2	6	0,485	0,007	0,482	0,007
3	5	0,483	0,009	0,476	0,004
4	2	0,503	0,006	0,480	0,003
5	-	-	-	-	-
6	4	0,492	0,007	0,482	0,008
7	5	0,511	0,014	0,478	0,004
8	4	0,499	0,006	0,480	0,003
9	4	0,510	0,013	0,482	0,004
10	2	0,503	0,023	0,476	0,005
11	1	0,521	-	0,482	-
12	-	-	-	-	-
13	2	0,509	0,022	0,475	0,004
14	1	0,523	-	0,474	-

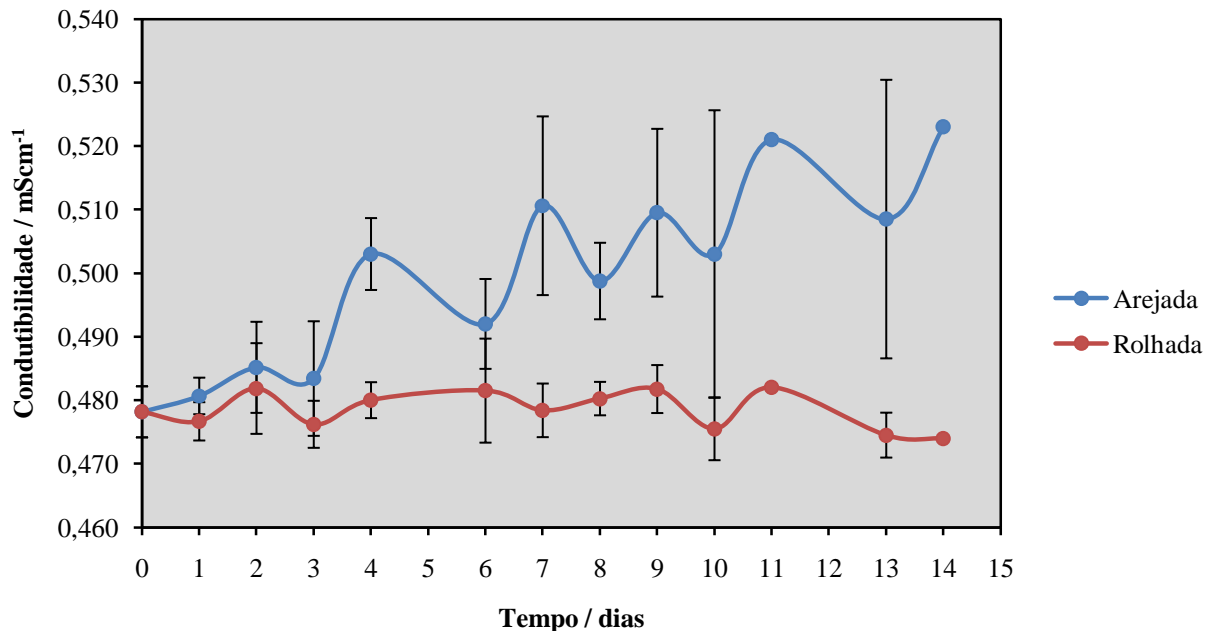
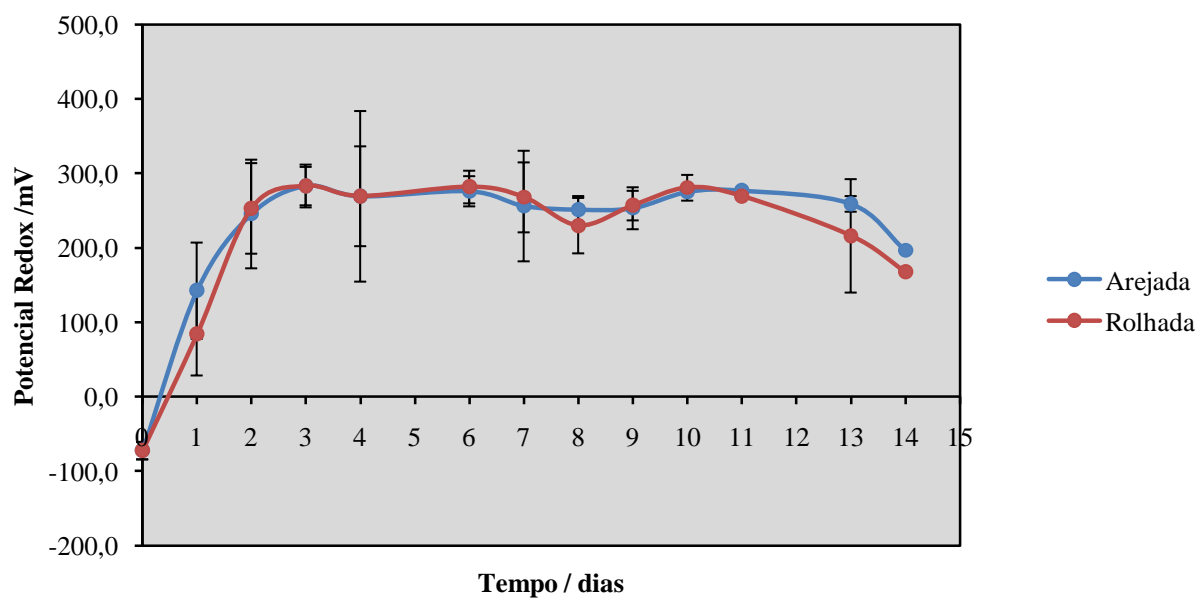
**Figura 5.2** – Representação gráfica dos valores médios e desvio padrão da Condutibilidade em função do tempo.

Tabela 5.3 – Valores médios e desvio padrão do Potencial Redox em função do tempo.

Potencial Redox /mV					
Tempo/dias	N.º de determinações	Arejada		Rolhada	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
0	6	-72,3	11,7	-72,3	11,7
1	5	142,6	64,6	84,0	55,3
2	5	245,6	73,0	253,1	60,8
3	5	283,3	28,7	283,1	25,8
4	2	269,4	114,6	269,5	67,1
5	-	-	-	-	-
6	3	276,2	20,3	281,9	21,9
7	4	256,3	74,3	268,0	47,0
8	4	251,4	18,3	230,0	37,2
9	4	253,3	28,2	256,9	19,9
10	2	275,2	2,1	280,9	17,3
11	1	276,9	-	269,4	-
12	-	-	-	-	-
13	2	259,2	10,5	216,3	76,2
14	1	196,5	-	167,7	-

**Figura 5.3** – Representação gráfica dos valores médios e desvio padrão do Potencial Redox em função do tempo.

Os resultados referentes às concentrações médias (com desvio padrão) de HS^- e SO_4^{2-} nas amostras em estudo encontram-se nas Tabelas 5.4 e 5.5, respectivamente, e estão representados graficamente nas Figuras 5.4 e 5.5.

Tabela 5.4 – Valores médios e desvio padrão do teor em Sulfureto em função do tempo.

Sulfureto (HS^-) /mg L ⁻¹					
Tempo/dias	N.º de determinações	Arejada		Rolhada	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
0	5	3,045	0,596	3,045	0,596
1	5	0,398	0,219	0,696	0,187
2	5	0,122	0,316	0,118	0,355
3	5	0,015	0,074	0,074	0,051
4	2	-0,032 ^{a)}	0,034	0,068	0,067
5	-	-	-	-	-
6	3	0,099	0,092	0,154	0,184
7	4	-0,004 ^{a)}	0,040	0,030	0,092
8	4	0,086	0,126	0,037	0,194
9	3	-0,022 ^{a)}	0,082	0,014	0,103
10	1	0,008	-	-0,011 ^{a)}	-
11	1	0,014	-	0,073	-
12	-	-	-	-	-
13	1	0,118	-	0,129	-
14	1	0,015	-	0,229	-

a) Valores associados ao erro do método

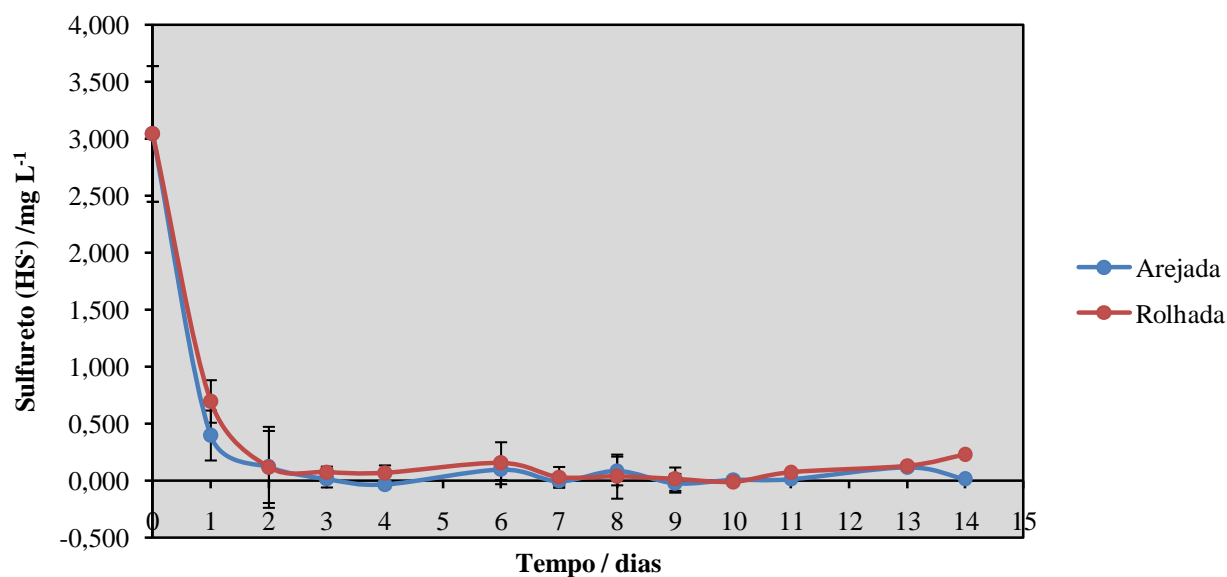
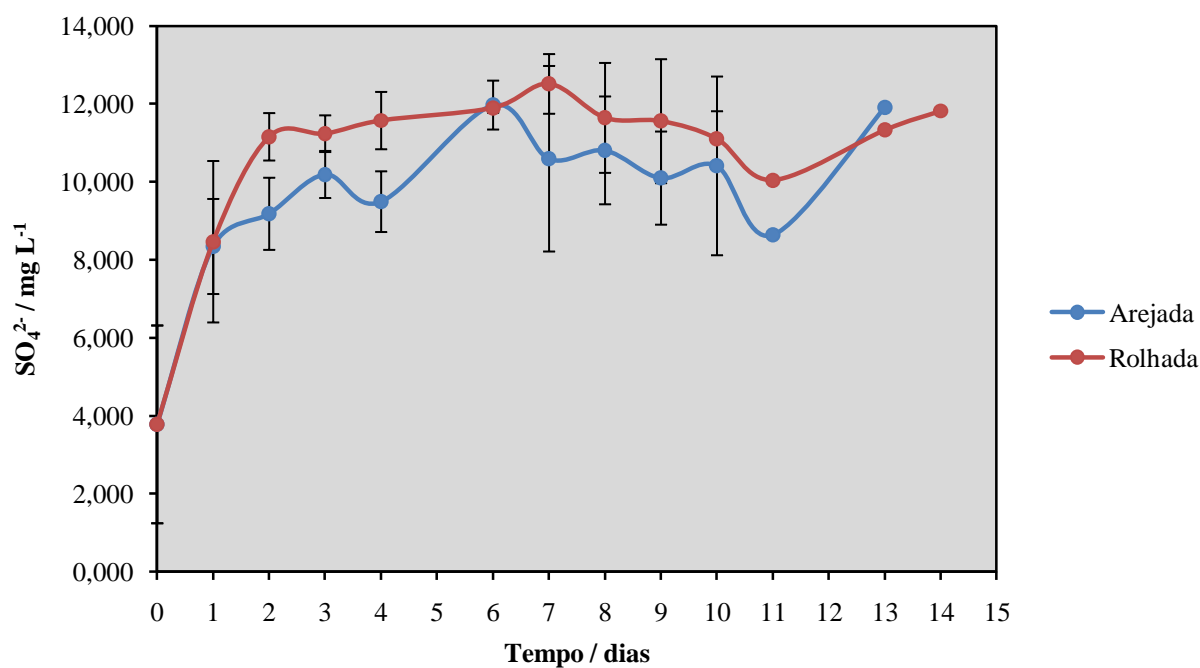


Figura 5.4 – Representação gráfica dos valores médios e desvio padrão do teor em Sulfureto em função do tempo.

Tabela 5.5 – Valores médios e desvio padrão do teor em Sulfato em função do tempo.

Tempo/dias	N.º de determinações	$\text{SO}_4^{2-} / \text{mg L}^{-1}$			
		Arejada		Rolhada	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
0	5	3,606	2,309	3,606	2,309
1	5	7,907	1,525	7,775	2,508
2	5	8,488	1,886	9,783	3,407
3	5	10,190	0,604	11,235	0,470
4	2	9,492	0,778	11,572	0,735
5	-	-	-	-	-
6	3	11,969	0,627	11,898	0,127
7	4	9,456	3,274	11,560	2,231
8	4	10,807	1,383	11,641	1,410
9	4	10,096	1,194	11,557	1,590
10	2	10,410	2,292	11,098	0,714
11	1	8,636	-	10,043	-
12	-	-	-	-	-
13	1	11,908	-	11,327	-
14	1	-	-	11,817	-

**Figura 5.5** – Representação gráfica dos valores médios e desvio padrão do teor em Sulfato em função do tempo.

Os resultados laboratoriais obtidos para cada amostra em particular referentes a todos os parâmetros em estudo encontram-se detalhados nos anexos 7 a 13.

Na Tabela 5.6 podemos encontrar os valores dos parâmetros determinados *in situ*. As Figuras 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 correspondem à sua representação gráfica.

Tabela 5.6 – Valores dos parâmetros determinados *in situ*.

dia	temperatura / °C	pH	Condutibilidade / mScm-1	Potencial Redox /mV
25-03-2009	19,1	8,090	0,516	-289
14-04-2009	19,0	8,048	0,523	-296
21-04-2009	19,0	8,010	0,525	-235
04-05-2009	19,0	8,072	0,537	-204
05-05-2009	19,9	8,037	0,540	-215
07-05-2009	19,0	8,072	0,520	-182
11-05-2009	19,0	7,972	0,518	-204
12-05-2009	19,1	7,940	0,499	-250
18-05-2009	19,0	7,836	0,530	-212
19-05-2009	19,2	7,789	0,488	-258
20-05-2009	19,3	7,750	0,521	-212
26-05-2009	19,1	7,759	0,503	-249
28-05-2009	19,0	7,832	0,512	-251
29-05-2009	20,6	7,760	0,538	-209
02-06-2009	19,3	7,779	0,506	-255
04-06-2009	20,0	7,758	0,532	-201
Média	19,3	7,907	0,519	-233
Desvio padrão	0,5	0,135	0,015	33

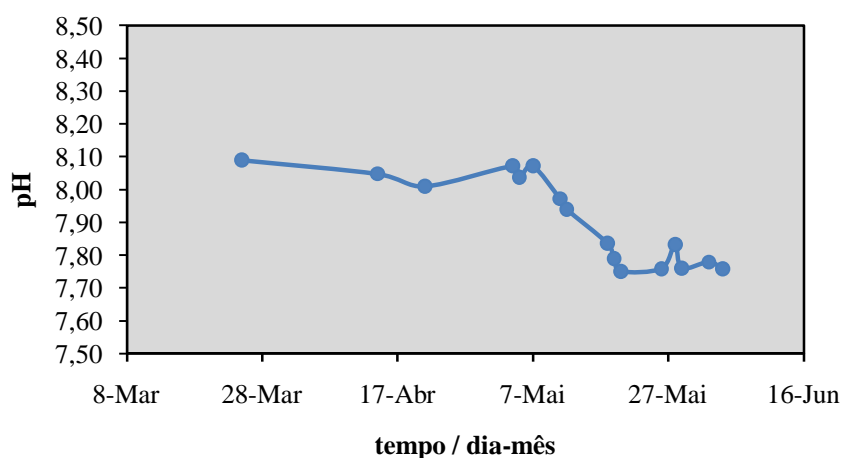


Figura 5.6 – Representação gráfica do pH *in situ* em função do tempo.

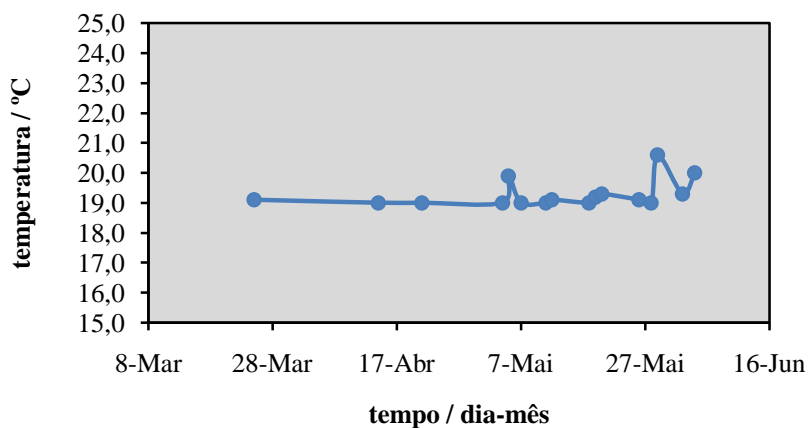


Figura 5.7 – Representação gráfica da temperatura de emergência *in situ* em função do tempo.

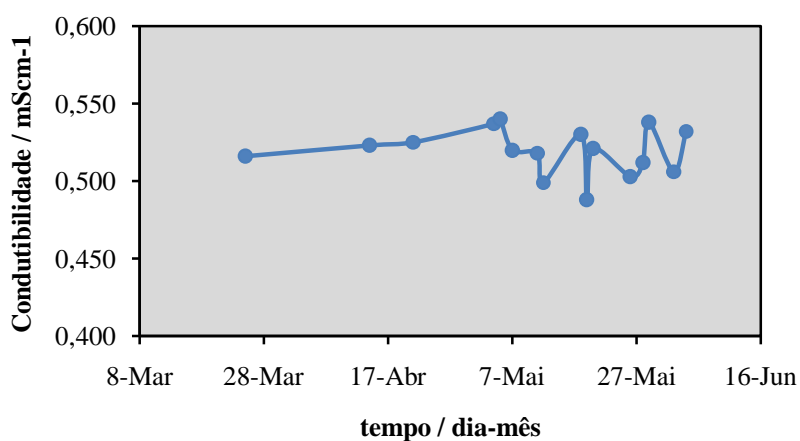


Figura 5.8 – Representação gráfica da Condutibilidade *in situ* em função do tempo.

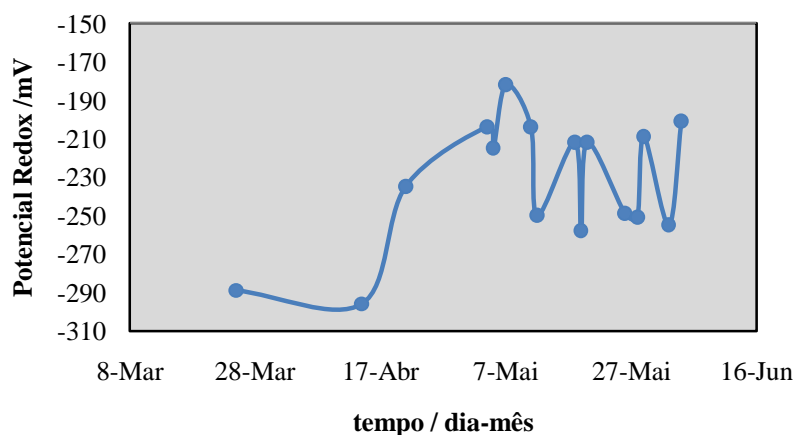


Figura 5.9 – Representação gráfica do Potencial Redox *in situ* em função do tempo.

5.2 – ANÁLISE E DISCUSSÃO

Um aspecto importante a ter em conta na discussão dos resultados obtidos prende-se com a colheita da amostra. A torneira de recolha encontrava-se a debitar a elevadas pressões pelo que foi impossível contornar a turbulência no enchimento dos recipientes e o elevado arejamento da água.

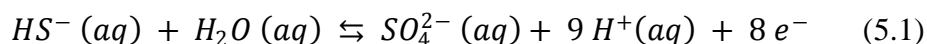
Analisando os valores de pH, nomeadamente no que respeita aos valores médios iniciais medidos no laboratório (Tabela 5.6) e *in situ* e confrontando com os resultados estatísticos apresentados no Anexo 4, podemos confirmar o pH alcalino característico destas águas, sem grandes oscilações (desvio padrão pequeno).

Na análise do comportamento do pH das amostras ao longo do tempo observamos uma ligeira descida nos primeiros dias, com nova subida e estabilização dos valores. A acidificação da água foi mais relevante nas amostras rolhadas, as quais apresentaram sempre valores de pH mais baixo em relação às amostras arejadas. É importante referir uma experiência citada por Calado, C. feita com a água da Fadagosa de Nisa, onde se encheu um balde de plástico com capacidade de 100 L, directamente a partir da captação ACP4 (furo) e se fizeram medições de temperatura, potencial redox, pH, condutibilidade e sulfuração total durante 19 dias [50]:

Tabela 5.7 – Evolução da água da Fadagosa de Nisa em depósito; adaptado de Calado, C. [50].

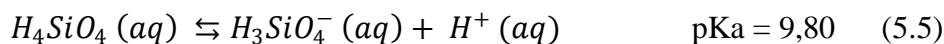
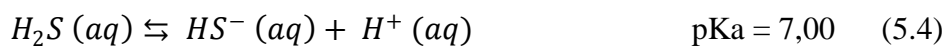
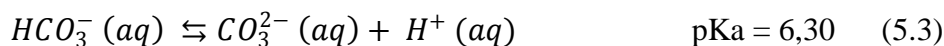
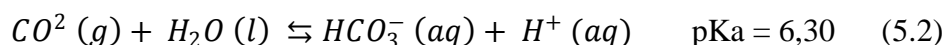
tempo decorrido / horas	temperatura da água / °C	Eh/ mV	pH	condutibilidade a 20 °C / $\mu\text{S cm}^{-1}$	somatório S^{II} (mL $\text{L}^{-1} \text{I}^2 \text{0,01N}$)
0	20,2	-60	8,30	546	21,8
4	20,7	-43	8,17	553	16,2
28	21,3	-53	8,00	542	9
52	19,8	-56	7,98	535	3,6
76	18,4	-44	7,78	537	1
100	19,5	-49	7,91	535	0
124	20,8	-59	8,04	559	0
148	19,6	-60	8,05	540	0,4
172	18,0	-62	8,09	518	0
196	14,9	-63	8,10	484	0,2
258	15,2	-34	8,00	488	0
282	15,5	74	8,10	498	
306	15,3	86	8,09	490	
354	13,6	96	8,16	476	
416	13,2	106	8,17	467	
440	12,7	150	8,14	461	
464	13,5	155	8,15	458	

Nesta experiência, observou-se igualmente uma descida inicial do pH nos primeiros dias com nova subida e estabilização. Possivelmente a acidificação poder-se-á dever à oxidação do HS^- em SO_4^{2-} com aumento da concentração de H^+ , como foi sugerido no mesmo trabalho:



Mas porquê a maior descida nas amostras rolhadas, quando seria de esperar que as arejadas teriam mais condições oxidativas devido ao contacto com os gases atmosféricos? É possível verificar-se uma perda de gás sulfídrico e consequente diminuição do HS^- como descrito num estudo de Popoff, G. do fenómeno de “envelhecimento” de uma água mineral nos Pirinéus Orientais do mesmo tipo das sulfúreas alcalinas portuguesas, citado por Calado, C [50]. Esta situação pode justificar em parte que nas amostras arejadas o pH não acidifique tanto por perda de HS^- no sentido da libertação desse gás em detrimento da sua oxidação a sulfato. Comparando as Figuras 5.4 e 5.5, nas amostras arejadas o decréscimo em HS^- é mais rápido, contudo as concentrações em SO_4^{2-} são mais elevadas nas amostras rolhadas, deduzindo-se maiores perdas no sentido do gás sulfídrico nas águas arejadas.

O pH original das águas sulfúreas alcalinas é influenciado pela composição química, nomeadamente ao conteúdo em carbonatos, bicarbonatos e silicatos. Assentam em quatro equilíbrios fundamentais [50,64]:



Calado, C. descreve que existe incorporação de CO_2 gasoso no circuito das águas sulfúreas alcalinas. Fenómenos de exsolução deste gás foram observados nas águas da Fadagosa de Nisa [50]. A perda em CO_2 poderá alcalinizar as amostras e justificar em parte a ligeira subida nos valores de pH, nomeadamente nas amostras arejadas.

Recorde-se que as variações de pH ao longo do estudo foram subtis e que não é de descartar a influência das variações de temperatura das amostras ao longo de cada série, apesar de não se verificarem grandes oscilações (Anexo 13). A presença de outras espécies também deve ser tida em conta no contributo para as alterações do pH, nomeadamente os silicatos.

No que respeita à condutibilidade, os valores iniciais em laboratório são concordantes com os descritos nos valores estatísticos no Anexo 4. Não se verificaram variações significativas nas amostras rolhadas. Todavia foi observada uma pequena tendência de aumento com ligeiras oscilações nas águas arejadas. De recordar que a condutibilidade de uma solução está intimamente relacionada com as espécies ionizadas e sua concentração. A diferença entre os dois grupos de amostras prende-se com o facto das arejadas estarem em contacto permanente com os gases atmosféricos. Provavelmente estes influenciarão no sentido do incremento das espécies ionizadas e conseqüente alteração nos valores de condutibilidade. Note-se que as variações de temperatura, apesar de ligeiras, não demonstraram à partida influência nas amostras rolhadas.

O pH ligeiramente mais alcalino verificado nas amostras arejadas poderá apresentar-se como um factor que contribua para a subida dos valores de condutibilidade, nomeadamente por aumento da solubilidade da sílica, como foi referido por Calado, C.

Voltando à experiência referida por Calado, C., verificou-se uma tendência inversa, com ligeira diminuição dos valores de condutibilidade na amostra em arejamento (Tabela 5.7); note-se contudo que esta não sofreu as condições de arejamento iniciais em relação às amostras deste trabalho e que se observou uma diminuição gradual da temperatura ao longo dos 19 dias, pelo que não podemos correlacionar directamente os resultados.

Observando os resultados obtidos para os valores do potencial redox (Figura 5.3), confirmamos o carácter redutor que as águas sulfúreas alcalinas das Termas da Fadagosa de Nisa possuem. Verificou-se uma rápida tendência positiva, no sentido de uma água mais oxidante, atingindo um patamar entre o segundo e o terceiro dia em valores próximos de 275 mV. A estabilização dos valores de Eh coincide com o esgotamento da espécie reduzida HS^- e a estabilização da concentração de SO_4^{2-} nas amostras.

A redução do HS^- a SO_4^{2-} tem sido descrita como uma reacção de cinética lenta [39]. Vários estudos acerca das águas sulfúreas têm demonstrado que os valores de Eh lidos à emergência são superiores aos valores de Eh calculados para o sistema $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$, evidenciando a tendência da oxidação das espécies reduzidas. Este desequilíbrio tende a ser maior quanto maior for a temperatura de emergência [39,50,63].

Comparando os valores médios de Eh obtidos in situ e no laboratório na primeira leitura das amostras ($Eh_{in\ situ} = -233 \pm 33$ mV e $Eh_{laboratório} = -72,3 \pm 11,7$ mV), verificamos uma diferença significativa. No que respeita ao estudo apresentado por Calado, C. (Tabela 5.7), não foi registado um aumento do potencial tão acentuado em relação às amostras em estudo. Possivelmente a turbulência inicial que as amostras sofreram, com elevado arejamento, potenciou a elevação do Eh, particularmente nas soluções que mantiveram o contacto com os gases atmosféricos (arejadas).

Analisando o diagrama de Pourbaix para as gamas de pH e Eh verificadas no decorrer do trabalho (Figura 5.10), podemos confirmar que as espécies mais estáveis nestas condições são o HS^- e o SO_4^{2-} . Justifica-se portanto a expressão das formas reduzidas de enxofre em $\text{mg L}^{-1} \text{HS}^-$.

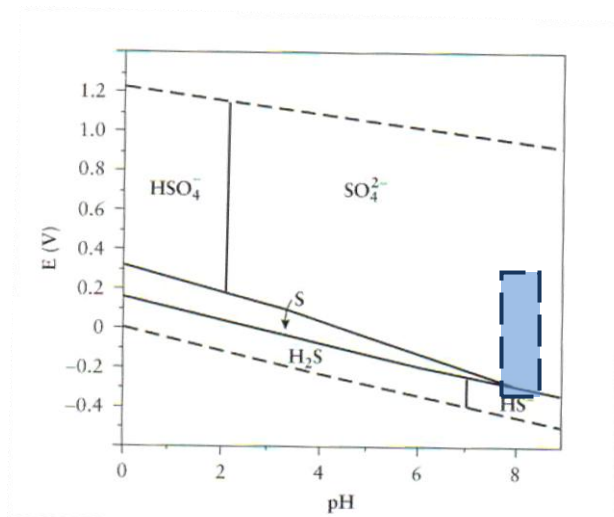


Figura 5.10 – Adaptação do diagrama de Pourbaix para o sistema enxofre para os limites de pH e Eh determinados no decorrer do trabalho.

Nas águas sulfúreas alcalinas são sobretudo as formas reduzidas de enxofre que estão relacionadas com as suas características. Como já foi discutido, comprovou-se a sua

instabilidade com perda praticamente total ao fim de 2 a 3 dias por oxidação a SO_4^{2-} , não pondo de parte a hipótese de perdas por libertação de gás sulfídrico, sobretudo nas amostras arejadas.

Os valores médios de HS^- obtidos para a primeira leitura encontram-se ligeiramente abaixo dos descritos nos valores estatísticos da mesma água entre 1990 e 1996 (Anexo 4). Como atrás descrito, após a emergência, a tendência é uma rápida quebra nos valores desta espécie, pelo que não é de descurar o tempo decorrido entre a colheita e a análise no laboratório (aproximadamente 2,5 horas).

É importante referir que no sexto e oitavo dia das determinações foi detectado o reaparecimento de HS^- , podendo estar associado ao erro do método. No entanto esta situação também foi descrita por Calado, C. (Tabela 5.7), colocando também a hipótese da presença de bactérias assimiladoras de enxofre que em situação de stress (carência), utilizam o enxofre elementar acumulado o que pode levar à produção de formas reduzidas. A sua presença foi reconhecida nas águas da Fadagosa de Nisa [50].

Observando os resultados obtidos para o teor em sulfato, constatou-se um rápido aumento até ao terceiro dia, com tendência a atingir um patamar, coincidindo com o consumo da espécie reduzida HS^- . As concentrações atingem valores mais elevados nas amostras rolhadas pelos motivos já discutidos (mais HS^- disponível para oxidação por possíveis menores perdas sob a forma de gás sulfídrico).

Está descrito que as águas das Termas da Fadagosa de Nisa apresentam valores baixos de sulfato à emergência, como podemos observar na Tabela 5.5 [50]. Os valores médios obtidos na primeira leitura laboratorial encontram-se na ordem dos $3,6 \pm 2,5 \text{ mg L}^{-1}$. Mais uma vez se chama a atenção para o tempo decorrido entre a recolha e a análise e a rápida oxidação do HS^- verificada, pelo que seriam de esperar estes valores.

Os resultados gerais obtidos *in situ* não mostraram variações significativas durante o período em estudo; apenas foram verificadas ligeiras alterações nos valores do potencial redox. Essa situação de estabilidade vai de encontro ao descrito para estas águas.

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O termalismo actual está cada vez mais associado ao conceito de prevenção. Dirige-se a uma população mais vasta; não apenas a pessoas possuidoras de uma patologia, mas também a gente jovem e sã.

Os estabelecimentos termais têm vindo a modernizar-se, tornando a sua oferta mais abrangente, superando a reabilitação, cura ou prevenção de enfermidades e convertendo-se em centros de saúde e lazer. As novas tendências são, desta forma, complexos hoteleiros designados por spas de que é exemplo o novo complexo termal das Termas da Fadagosa de Nisa.

As aplicações terapêuticas das águas termais estão relacionadas com a sua composição química. Nas águas sulfúreas, o efeito terapêutico deve-se à presença das formas mais reduzidas do enxofre, maioritariamente HS^- . Sabe-se que é aconselhável a realização dos tratamentos no local da nascente, de modo a assegurar a sua eficácia.

Este trabalho incidiu sobre o estudo do comportamento das águas sulfúreas ao longo do tempo. Em particular, foi analisada a água da Fadagosa de Nisa. Para isso foram determinados vários parâmetros: pH, condutibilidade, potencial redox, teor em sulfureto e sulfato nas águas em situação de rolhadas e arejadas, mantidas à temperatura ambiente.

As determinações efectuadas vêm a confirmar a presença de hidrogenossulfureto e sulfato nestas águas. Confirmou-se o pH alcalino (aproximadamente 8) e o carácter redutor com potenciais redox negativos.

Com excepção do pH e condutibilidade, verificaram-se desde logo alterações significativas no potencial redox, teor em sulfureto e sulfato. A variação destes parâmetros está concordante com uma diminuição do teor em sulfureto, atingindo uma concentração nula entre o segundo e o terceiro dia. Esta variação é mais acentuada no caso das águas arejadas, possivelmente relacionada a fenómenos de oxidação a sulfatos, não pondo de parte a hipótese de perdas sob a forma de gás sulfídrico.

Poder-se-á considerar que as águas mantêm, no essencial, as suas características durante dois ou três dias, prevendo-se que não hajam, neste período, grandes perdas nas propriedades terapêuticas.

Estas águas foram um sistema químico complexo. As várias espécies químicas presentes e sua interacção devem ser consideradas de forma a melhor correlacionar os resultados obtidos. Sugere-se assim a determinação de outros parâmetros que contribuem para a interpretação das variações verificadas.

Outras perspectivas para trabalhos futuros são a análise *in situ* das diferentes formas de enxofre e maior período de tempo de modo a estabelecer-se uma relação com alterações climáticas. Dadas as características radioactivas da água da Fadagosa de Nisa, seria pertinente o estudo das radiações radão.

BIBLIOGRAFIA

1. DALLA VIA, Gudrun – *A Hidroterapia: a cura pela água*. Lisboa: Estampa, 1997.
2. LANGREO, Nuria – *Salud y belleza com arcillas, fangos y algas*. Barcelona: Tikal, 2000.
3. MIDÕES, Carla; FERNANDES, Judite – *Água subterrânea: conhecer para proteger e preservar*. Lisboa: Instituto Geológico e Mineiro, 2001.
4. BARATA, António Jorge; FILIPE, Maria João – *Roteiro das termas de Portugal*. Lisboa: Caminho, 1999.
5. VALENZUELA, M. Armijo; BACAICOA, J. San Martin – *La salud por las aguas termales*. Madrid: Edaf, 1984.
6. PICOTO, António – Mineral water and spas in Portugal. *Clinics in Dermatology*. New York. 14 (1996), 637-639.
7. CRUZ, José e outros – Breve caracterização das ocorrências termais com temperatura superior a 20°C em Portugal Continental. *Boletim de Minas*. Lisboa: DGGM. 33:2 (1996), 129-137.
8. LOURENÇO, Carla; CRUZ, José – *Catálogo de recursos geotérmicos em Portugal Continental*. Lisboa: INETI, 2008. [acedido em 15-11-08]. Disponível em http://e-geo.ineti.pt/bds/recursos_geotermicos/default.htm.
9. LOURENÇO, Carla; CRUZ, José – *Aproveitamentos geotérmicos em Portugal Continental*. XV Encontro Nacional do Colégio de Engenharia Geológica e de Minas da Ordem dos Engenheiros. Ponta Delgada. 26 a 29 de Maio de 2005.
10. CUNHA, Licínio – Importância das curas termais na economia nacional. *Boletim de Minas*. Lisboa: DGGM. 7:1 (1970), 95-109 (pp. 95-98).
11. TERNISA E.M. – *Termas da Fadagosa de Nisa*. Nisa: Ternisa E.M., 2008. [acedido em 8-11-08]. Disponível em <http://www.ternisa.pt>.
12. SIMÕES, Maria Manuela – Águas minerais portuguesas. Da sua caracterização físico-química ao esboço duma classificação. *Boletim de Minas*. Lisboa: DGGM. 30:1 (1993), 13-26.
13. CALADO, Carlos – *Notícia explicativa da carta de nascentes minerais do atlas do ambiente*. Lisboa: Direcção Geral de Ambiente, 1995.
14. CRUZ, José – *Reconhecimento e prospecção hidrogeológica*. Prospecção, pesquisa e captação de águas minerais naturais, recursos geotérmicos e águas de nascente. Lisboa: Instituto Geológico e Mineiro, 2002.

15. DECRETO-LEI nº 90/90. *D.R. I série*. 63 (16-03-1990), 1296-1304.
16. LOURENÇO, Cristina – Enquadramento legal dos recursos hidrogeológicos em Portugal. *Boletim de Minas*. Lisboa: DGGM. 41:1 (2006), 21-29.
17. DECRETO-LEI nº 86/90. *D.R. I série*. 63 (16-03-1990), 1254-1264.
18. PORTARIA nº 1220/00. *D.R. I série-B*. 299 (29-12-2000), 7486-7487.
19. DECRETO-LEI nº 142/04. *D.R. I série-A*. 136 (11-06-2004), 3632-3640.
20. CARVALHO, José Martins e outros. Prospecção e pesquisa de recursos hidrominerais e de água de nascente no Maciço Antigo Português. *Boletim de Minas*. Lisboa: DGGM. 42:2 (2007), 161-196.
21. [s.a.] – *Hipocrates de Cos*. Barcelona: 2004. [acedido em 15-11-08]. Disponível em <http://www.biografiasyvidas.com/biografia/h/hipocrates.htm>.
22. WITTENBERG UNIVERSITY: DEPARTMENT OF HISTORY – *Carabath*. Ohio, Wittenberg University, 2008. [acedido em 15-11-08]. Disponível em <http://www4.wittenberg.edu/academics/hist/crom/image/Roman/carabath.jpg>.
23. LARGO, Raimundo – *La curación por el agua: Hidroterapia y Crenoterapia*. Madrid: Libsa, 1998.
24. HENRIQUES, Francisco da Fonseca – *Aquilégio Medicinal*, Lisboa Ocidental: Oficina da Música, 1726. Edição fac-similada. Lisboa: Instituto Geológico e Mineiro, 1998.
25. [s.a.] – *Vidago Palace*. Vidago: Unicer turismo, 2008. [acedido em 15-11-08]. Disponível em <http://www.vidagopalace.com/photogaleria.asp>.
26. MINISTÉRIO DAS CIDADES - *Recursos hídricos subterrâneos de Portugal Continental*. Lisboa: Instituto da Água, 2004.
27. ARANGO, Carmen – *Balnearios y curhoteles andaluces*. Andaluzia: Castillejo, 1996.
28. FLURIN, R.; LA TOUR, J. – *Mieux comprendre les cures thermales*. Paris: Expansion scientifique française, 1986.
29. SNIRH – *Águas subterrâneas: actualização do inventário dos sistemas aquíferos de Portugal Continental*. Lisboa: SNIRH, 2008. [acedido em 03-11-08]. Disponível em http://snirh.inag.pt/snirh/atlas/portugues/docs/aquiferos_PortugalCont/principal.php?tema=link4.
30. RODRIGUES, J. Delgado – *Caracterização Sumária dos recursos hídricos subterrâneos de Portugal*. Lisboa: LNEC, 1989.

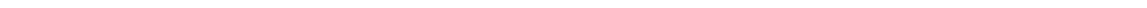
31. DGGE – *Termas em actividade*. Lisboa: DGGE, 2008. [acedido em 23-10-08]. Disponível em <http://www.dgge.pt>.
32. HÉRISSON, Christian – *Crénothérapie et readaptation*. Paris: Masson, 1989.
33. CARVALHO, Herculano – *Guia de análise química das águas*. Lisboa: IST, 1961.
34. PLÁCIDO, Elisabete – *Qualidade da água mineral do campo geotérmico e hidromineral de São Pedro do Sul*. Covilhã: Universidade da Beira Interior, 2007. Dissertação de Mestrado.
35. ANTUNES, Cristina – *Glossário de Termos Hidrogeológicos*. Lisboa: INETI, 2008. [acedido em 3-11-08]. Disponível em http://e-geo.ineti.pt/bds/lexico_hidro/glossario.aspx.
36. SILVA, J.; VAZ, M. – *Lições de química-física hidrológica*. Lisboa: Instituto de Hidrologia de Lisboa, 1988.
37. LAFUENTE, J. – *Química del agua*. Madrid: Blume, 1979.
38. CUSTÓDIO, Emílio; LLAMAS, Manuel – *Hidrología subterránea*. 2ª ed. Vol. 1. Barcelona: Omega, 2001.
39. ALMEIDA, C.; CALADO, C. – *Chemical components of deep origin in sulphide waters of the portuguese sector of the Hesperian massif*. Memoires of the 24th Congress International association of Hydrogeologists. Oslo. 1993. part I, 377-387.
40. AUPY, G. e outros – *Abrege de crenotherapie et de climatologie*. [S.l.]: Fédération Thermale et Climatique Française, [S.d.].
41. SCHILLIGER, Philippe; BARDELAY, Gilles – *Savoir évaluer et prescrire une cure thermal*. Paris: Frison-Roche, 1990.
42. BELO, José – *Tipos de tratamentos efectuados nas termas de Monfortinho*. Monfortinho: Companhia das águas da fonte santa de Monfortinho, 2008. [acedido em 23-11-08]. Disponível em <http://www.monfortur.pt/tiposdetratamentos.htm>.
43. FIGUEIREDO, J. F. – *Monografia da notável vila de Nisa*. Edição fac-similada. Lisboa: Casa da Moeda, 1956.
44. EXTRACTO DE CONTRATO DE EXPLORAÇÃO. *D.R. III série*. 17 (21-01-92), 1078.
45. DESPACHO nº 50/94. *D.R. II série*. 298 (27-12-94), 13214.
46. CAVACO, A. – *Pesquisa hidrológica e captação de água mineral na Fadagosa de Nisa*. Relatório final. Obra nº 2224. Lisboa, 1990.
47. CAVACO, A. – *Fornecimento e montagem de equipamento electromecânico no furo ACP4*. Relatório final. Obra nº 2411. Lisboa, 1992.

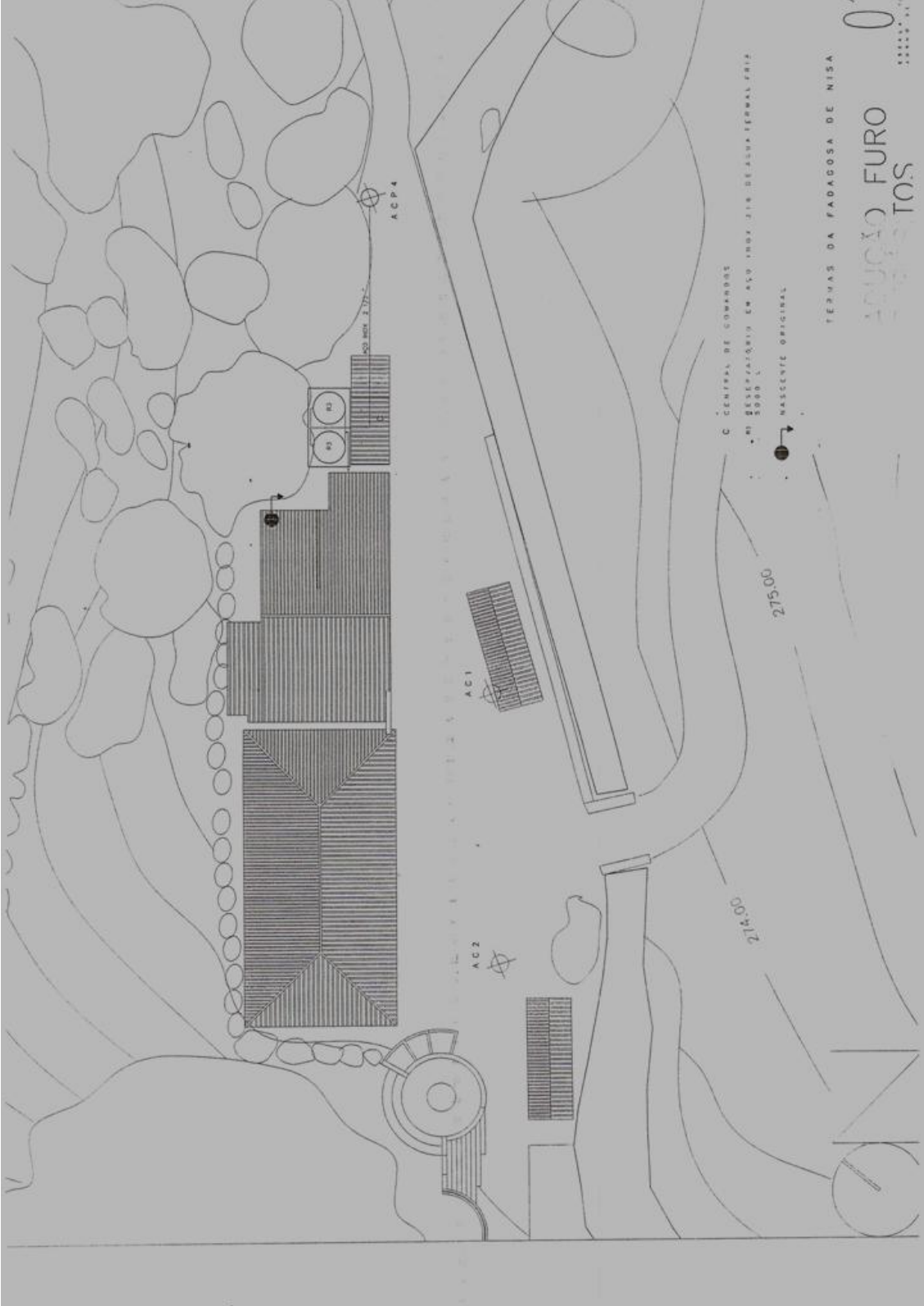
48. PORTARIA nº 948/92. D.R. I série-B. 225 (29-09-92), 4584-4585.
49. CAVACO, A. – *Estudo hidrogeológico das nascentes minero-medicinais da Fadagosa de Nisa – 1ª Fase*. Relatório final. Obra nº 1683. Lisboa, 1983.
50. CALADO, Carlos – *A ocorrência de água sulfúrea alcalina no maciço Hespérico: quadro hidrogeológico e quimiogénese*. Lisboa. Universidade de Lisboa, 2001. Dissertação de Doutoramento.
51. HERCULANO, Carvalho – *Relatório da análise da água de Fadagosa de Nisa*. Lisboa: Instituto de Hidrologia de Lisboa, 1962 (não publicado). **in** CALADO, Carlos – *A ocorrência de água sulfúrea alcalina no maciço Hespérico: quadro hidrogeológico e quimiogénese*. Lisboa. Universidade de Lisboa, 2001. Dissertação de Doutoramento.
52. FAÍSCA, Maria; DUARTE, Pedro – *Determinação de taxas de exalação de radão em solos da região das termas da Fadagosa de Nisa*. Relatório DPRSN-C nº 13. Sacavém: Instituto Tecnológico e Nuclear, 2002.
53. RODEIA, Natércia – *Relatório sucinto sobre as análises de águas sulfurosas das termas de Nisa, efectuadas no laboratório de microbiologia da FCUL*. Lisboa: Departamento de Biologia Vegetal da FCUL, 1999.
54. FRANCO, Clara – *Fadagosa de Nisa: controlo de qualidade da água mineral natural*. 10ª semana de Engenharia. Portalegre. 13-03-07.
55. EATON, a.D. e outros – *Standard Methods for the Examination of water and waste water*. 19ª ed. USA: APHA, AWWA, WEF, 1995.
56. HARRIS, Daniel – *Análise Química Quantitativa*. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2005.
57. REBELO, Maria José – *Química das Soluções para Estudantes de Biologia*. Lisboa: Vislis Editores, 2000.
58. BASSETT, J. e outros – *Análise Inorgânica Quantitativa*. 4ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.
59. OHLWEILER, Otto – *Química Analítica Quantitativa*. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1981.
60. POURBAIX, Marcel – *Lições de corrosão electroquímica*. 3ª ed. Bruxelas: Cebelcor, 1987.
61. BAILEY, R. A. e outros – *Chemistry of the Environment*, 2ª ed. Londres: Academic Press, 2002.

62. MENDES, B.; OLIVEIRA, J. – *Qualidade da água para consumo humano*. Lisboa: Lidel Edições Técnicas Lda., 2004.
63. FAGUNDO, J. R. e outros – Relaciones entre potenciales redox y concentraciones de sulfuros en aguas termales de Cuba. *Contribución a la Educación y la Protección Ambiental*. Havana. 6 (2005), Q31-Q44.
64. MACHADO, M. J. – *Estudos notas e trabalhos*. Lisboa: DGGM, 1988.

ANEXO 1

Planta Topográfica de localização das Termas da Fadagosa de Nisa





TERMAS DA FADGOSA DE NISA

ADUÇÃO FURO
TOS

0

C CENTRAL DE COMANDOS

RESERVAÇÃO EM AÇO IND. JIN DE AQUÍFERAL PR12
5000 L

NASCENTE ORIGINAL

AC4

AC1

AC2

275.00

212.00

ANEXO 2

Excerto da Carta Militar nº 334 com os perímetros de protecção e área de concessão das Termas da Fadagosa de Nisa

Carta de Localização

Perímetro de Delimitação da Zona de Protecção

Termas da Fadagosa de Nisa



Extracto da Carta Militar 334

ESCALA 1 / 25000

ANEXO 3

Boletim de análises da água das Termas da Fadagosa de Nisa (1983)

C.H.

BOLETIM DE ANÁLISE DE ÁGUA - NISA - N.º: 26 *Fabriga*

remetida pela SONDAGENS E FUNDAÇÕES A. CAVACO, Lda.
 em 10 de Outubro de 1983

ANÁLISE QUÍMICA

1 — Exame organolético

Aparência	---
Cor	---
Cheiro	---
Depósito	---

2 — Constantes físico-químicas

Resíduo seco a 180 ^o C (mg por litro)	333,5
Dureza (p. p. 10 ^o de CaCo ₃)	2,8
Alcalinidade (ml N/10)	25,2
pH	7,70
Conductividade eléctrica a ____ °C (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)	---
Resistividade eléctrica a ____ °C (ohm.cm)	---

3 — Composição Química

		mg por litro	milieq. por litro
Aniões — Cloreto	Cl ⁻	75,97	2,14
Sulfato	SO ₄ ²⁻	13,14	0,28
Carbonato	CO ₃ ²⁻	0,0	---
Bicarbonato	HCO ₃ ⁻	153,72	2,52
Nitrato	NO ₃ ⁻	0,0	---
Nitrato	NO ₂ ⁻	- nulo -	---
Fluoreto	F ⁻	10,07	0,53
Sulfureto	SH ⁻	2,5	0,15
Soma		255,70	5,62
Catiões — Sódio	Na ⁺	115,0	5,00
Potássio	K ⁺	2,4	0,06
Amônio	NH ₄ ⁺	- vestígios -	tenuíssimos -
Cálcio	Ca ²⁺	10,0	0,50
Magnésio	Mg ²⁺	0,73	0,06
Ferro	Fe ²⁺	0,04	---
Soma		128,17	5,62

Silica (SiO ₂)	31,2	mg/l
Oxidabilidade (em oxigênio)	0,24	»
Oxigênio livre (O ₂)	---	»
Anidrido carbônico livre (CO ₂)	5,9	»
Matérias em suspensão	---	»
Radão (Rn)	35,5 nC/l	»

4 — Resumo
(mg por litro)

Aniões	255,70
Catiões	128,17
Silica	31,2
<i>Mineralização</i>	<u>415,07</u>

5 — Conclusões

Água medianamente mineralizada, "doce", com reacção alcalina.

É uma bicarbonatada e cloretada sódica, fluoretada e sulfídrica.

É muito radioactiva.

Lisboa, 19 de Outubro de 1983.

Pel' O Director do laboratório,

Simão Legrand de Sousa

ANEXO 4

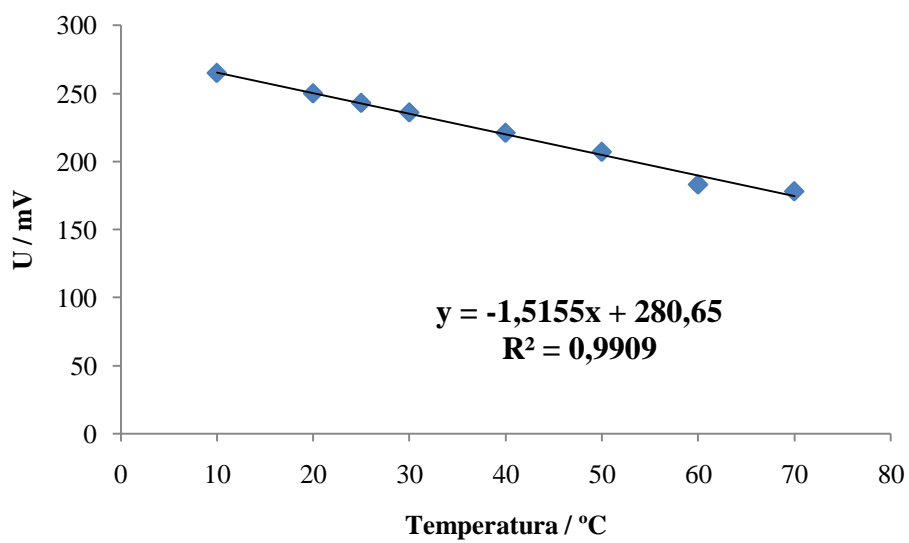
Fadagosa de Nisa - Estatística de alguns parâmetros entre 1990 e 1996 (32 análises)

Parâmetro	Unidade	Classe Modal	Média	σ	C.V. %	Assimetria	Curto se	Min	1° Q	Mediana	3° Q	MAX
<i>pH</i>	-	8,25-8,33	8,15	0,169	2,07	-1,26	5,13	7,58	8,05	8,17	8,28	8,35
<i>Alcalinidade</i>	mL HCl N/10	25,8-26,0	25,8	0,688	2,67	-1,287	4,20	23,8	25,5	25,9	26,2	26,6
<i>Condut. Elect.</i>	$\mu\text{S cm}^{-1}$	460-470	483	31,4	6,5	-0,001	3,10	407	464	479	500	551
<i>TSD</i>	mg L^{-1}	382-385	384	6,72	1,75	-0,094	2,39	3,69	379	383	289	396
<i>SiO₂ Total</i>	“	31,5-32,0	31,4	1,13	3,58	-0,207	2,31	28,9	30,4	31,6	32,2	33,4
<i>S(-II) Total</i>	“	3,6-3,7	3,6	0,220	6,12	-0,316	3,71	3,0	3,4	3,6	3,7	4,1
<i>CO₂ Total</i>	mmol L^{-1}	2,47-2,50	2,55	0,067	2,64	0,536	2,75	2,43	2,50	2,53	2,58	2,71
<i>F</i>	mg L^{-1}	10,13-10,5	10,3	0,50	4,48	-0,325	2,61	9,3	9,9	10,3	10,5	11,0
<i>Cl</i>	“	70,5-71,0	69,3	1,78	2,57	-0,458	2,70	65,3	67,7	69,6	70,7	72,4
<i>HS</i>	“	3,68-3,75	3,7	0,209	5,67	-0,587	3,40	3,1	3,5	3,7	3,8	4,0
<i>SO⁴⁻</i>	“	0,8-1,0	0,9	0,462	51,8	0,477	2,92	0,1	0,6	0,9	1,2	2,1
<i>HCO₃²⁻</i>	“	154,0-155,0	152,5	3,52	2,31	0,036	2,38	146,4	148,8	153,0	154,5	160,4
<i>Li⁺</i>	“	0,50-0,52	0,53	0,027	5,00	1,100	4,07	0,50	0,51	0,52	0,54	0,61
<i>Na⁺</i>	“	99-100	100,6	2,53	2,51	-0,124	2,48	95,1	99,0	101,0	102,2	105,0
<i>K⁺</i>	“	2,1-2,2	2,2	0,07	3,32	1,00	3,76	2,1	2,2	2,2	2,2	2,4
<i>NH⁴⁺</i>	“	0,20-0,23	0,22	0,056	25,4	0,625	4,20	0,09	0,18	0,22	0,24	0,38
<i>Mg²⁺</i>	“	0,68-0,73	0,7	0,096	13,4	-0,230	3,23	0,50	0,68	0,71	0,77	0,90
<i>Ca²⁺</i>	“	10,6-10,9	10,8	0,302	2,8	1,12	5,15	10,4	10,6	10,8	11,0	11,8

ANEXO 5

Valores do potencial da solução padrão utilizada em função da temperatura

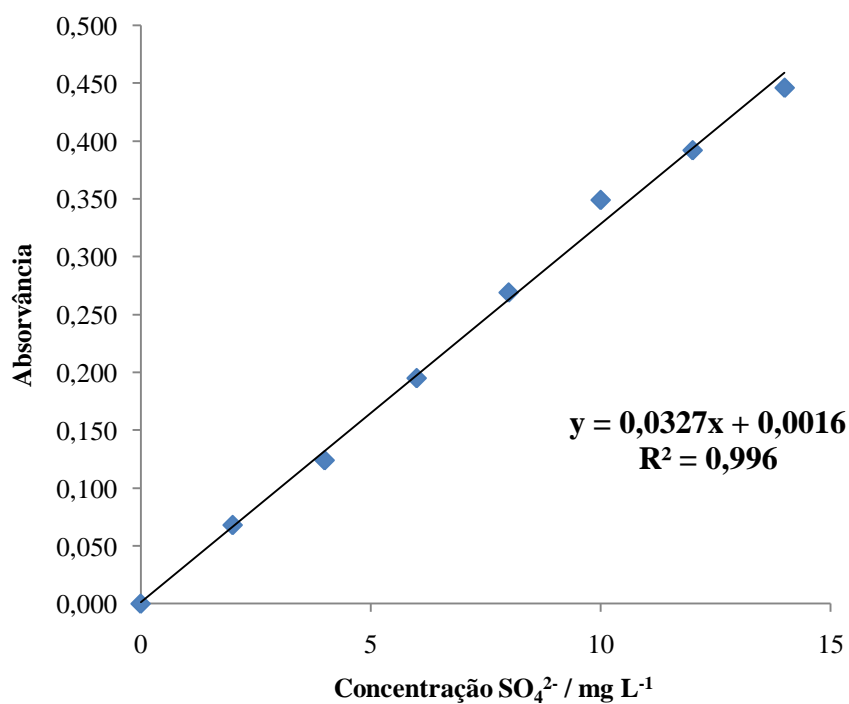
Temperatura / °C	U / mV
10	265
20	250
25	243
30	236
40	221
50	207
60	183
70	178



ANEXO 6

Dados relativos à curva de calibração para o cálculo da concentração de SO_4^{2-}

$\text{SO}_4^{2-} / \text{mgL}^{-1}$	ABS sem BaCl_2	Absorvância com BaCl_2 após 5 minutos	Absorvância corrigida (Turbidez da amostra)	Absorvância corrigida (Branco)
0	0,095	0,419	0,324	0,000
2	0,092	0,484	0,392	0,068
4	0,093	0,541	0,448	0,124
6	0,093	0,612	0,519	0,195
8	0,094	0,687	0,593	0,269
10	0,093	0,766	0,673	0,349
12	0,114	0,803	0,689	0,392
14	0,115	0,858	0,743	0,446



ANEXO 7

Valores de pH determinados para as amostras arejadas e rolhadas

Tempo / Dias	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Série Arejada	a1	8,135	8,143	8,362	8,222	-	-	8,334	8,384	8,370	8,389	8,471	-	-	8,491	-
	a2	8,314	8,100	8,268	8,317	-	-	8,504	8,440	8,457	8,459	-	-	-	8,532	8,479
	a3	8,423	8,343	8,326	8,399	8,470	-	-	8,561	8,523	8,445	8,483	-	-	-	-
	a4	8,303	8,199	8,370	8,256	8,348	-	-	8,490	-	8,437	-	-	-	-	-
	a5	8,274	8,213	8,355	8,248	-	-	8,488	-	8,465	-	-	-	-	-	-
	a6	8,422	8,255	8,355	-	-	-	8,385	8,465	-	-	-	-	-	-	-
Série Rolhada	r1	8,135	7,965	8,002	7,966	-	-	8,114	7,836	7,905	7,974	7,989	-	-	8,054	-
	r2	8,314	7,987	8,043	7,921	-	-	8,001	8,047	8,068	7,934	-	-	-	7,976	8,070
	r3	8,423	8,088	8,027	8,086	8,146	-	-	8,196	8,009	7,990	8,113	-	-	-	-
	r4	8,303	7,964	7,856	7,931	8,014	-	-	8,168	-	7,867	-	-	-	-	-
	r5	8,274	8,290	7,868	7,931	-	-	8,116	-	8,046	-	-	-	-	-	-
	r6	8,422	8,035	7,874	-	-	-	8,077	7,905	-	-	-	-	-	-	-

ANEXO 8

Valores de Condutibilidade / mS m⁻¹ determinados para as amostras arejadas e rolhadas

Tempo / Dias	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Série Arejada	a1	0,476	0,483	0,482	0,485	-	-	0,485	0,488	0,491	0,491	0,487	-	-	0,493	-
	a2	0,477	0,479	0,487	0,481	-	-	0,494	0,517	0,497	0,509	-	-	-	0,524	0,523
	a3	0,479	0,476	0,475	0,482	0,499	-	-	0,526	0,504	0,519	0,519	0,521	-	-	-
	a4	0,479	0,481	0,485	0,497	0,507	-	-	0,512	-	0,519	-	-	-	-	-
	a5	0,473	0,481	0,497	0,472	-	-	0,488	-	0,503	-	-	-	-	-	-
	a6	0,485	0,484	0,485	-	-	-	0,501	0,510	-	-	-	-	-	-	-
Série Rolhada	r1	0,476	0,477	0,477	0,478	-	-	0,472	0,475	0,480	0,479	0,472	-	-	0,477	-
	r2	0,477	0,478	0,478	0,472	-	-	0,481	0,476	0,478	0,482	-	-	-	0,472	0,474
	r3	0,479	0,479	0,481	0,473	0,482	-	-	0,475	0,479	0,479	0,479	0,482	-	-	-
	r4	0,479	0,480	0,474	0,481	0,478	-	-	0,483	-	0,487	-	-	-	-	-
	r5	0,473	0,473	0,489	0,477	-	-	0,481	-	0,484	-	-	-	-	-	-
	r6	0,485	0,473	0,492	-	-	-	0,492	0,483	-	-	-	-	-	-	-

ANEXO 12

Valores das absorvâncias observadas e concentrações em SO_4^{-2} / mg L^{-1} determinadas para as amostras arejadas e rolhadas

Absorvâncias

tempo / Dias	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Série Arejada	a1	0,264	0,298	0,311	0,362	-	-	0,413	0,419	0,365	0,381	0,395	-	-	-	-
	a2	0,141	0,330	0,350	0,344	-	-	0,372	0,405	0,358	0,335	-	-	-	0,391	-
	a3	0,074	0,241	0,285	0,332	0,294	-	-	0,255	0,294	0,286	0,289	0,284	-	-	-
	a4	0,078	0,268	0,273	0,327	0,330	-	-	0,313	-	0,325	-	-	-	-	-
	a5	0,069	0,235	0,290	0,309	-	-	0,394	-	0,403	-	-	-	-	-	-
Série Rolhada	r1	0,264	0,314	0,341	0,383	-	-	0,392	0,411	0,399	0,446	0,381	-	-	-	-
	r2	0,141	0,328	0,363	0,349	-	-	0,386	0,443	0,366	0,322	-	-	-	0,372	0,388
	r3	0,074	0,277	0,356	0,356	0,363	-	-	0,382	0,436	0,362	0,348	0,330	-	-	-
	r4	0,078	0,311	0,381	0,379	0,397	-	-	0,407	-	0,388	-	-	-	-	-
	r5	0,069	0,162	0,391	0,378	-	-	0,394	-	0,328	-	-	-	-	-	-

Concentração em SO_4^{-2} / mg L^{-1}

tempo / Dias	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Série Arejada	a1	8,024	9,064	9,462	11,021	-	-	12,581	12,765	11,113	11,602	12,031	-	-	-	-
	a2	4,263	10,043	10,654	10,471	-	-	11,327	12,336	10,899	10,196	-	-	-	11,908	-
	a3	2,214	7,321	8,667	10,104	8,942	-	-	7,749	8,942	8,697	8,789	8,636	-	-	-
	a4	2,336	8,147	8,300	9,951	10,043	-	-	9,523	-	9,890	-	-	-	-	-
	a5	2,061	7,138	8,820	9,401	-	-	12,000	-	12,275	-	-	-	-	-	-
Série Rolhada	r1	8,024	9,554	10,379	11,664	-	-	11,939	12,520	12,153	13,590	11,602	-	-	-	-
	r2	4,263	9,982	11,052	10,624	-	-	11,755	13,498	11,144	9,798	-	-	-	11,327	11,817
	r3	2,214	8,422	10,838	10,838	11,052	-	-	11,633	13,284	11,021	10,593	10,043	-	-	-
	r4	2,336	9,462	11,602	11,541	12,092	-	-	12,398	-	11,817	-	-	-	-	-
	r5	2,061	4,905	11,908	11,511	-	-	12,000	-	9,982	-	-	-	-	-	-

ANEXO 13

Temperaturas / °C das amostras na determinação do pH, Condutibilidade e Eh

tempo / Dias	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
série 1	13	13	13	13	-	-	13	14	15	17	18	-	-	17	-
série 2	14	16	17	18	-	-	17	18	17	17	-	-	-	18	19
temperatura / °C	série 3	18	19	20	21	21	-	-	21	21	19	19	18	-	-
	série 4	19	19	20	21	22	-	-	22	-	21	-	-	-	-
	série 5	19	20	21	22	-	-	22	-	21	-	-	-	-	-

Média	18,2
Desvio Padrão	2,8
Máximo	13,0
Mínimo	22,0
