

1. INTRODUÇÃO

O Termalismo é a ciência da utilização das águas termais. Em Portugal, o Termalismo teve um crescimento muito significativo a partir do séc. XIX. Os mais antigos registos da utilização da água em banhos e abluções são de 4000 a.c, na Índia. Os Hebreus e os Egípcios admitiam que certos tipos de banhos poderiam tratar a lepra, mas é Heródoto (séc. V, a.c.) quem distinguiu o potencial terapêutico das águas com alto teor de minerais e tentou sistematizá-las e relacionar as acções dessas águas com a época do ano. Foram, contudo, os romanos que desenvolveram os banhos públicos, acumulando conhecimentos sobre as acções e os tipos de água [1].

Em Portugal, há vestígios arqueológicos na cidade de Braga da fonte do Idro, cuja água tinha indicações terapêuticas, já aplicadas antes da invasão romana.

O primeiro estudo, no nosso país, da composição química das águas minero-medicinais aparece após a reforma pombalina do ensino universitário e foi realizado na Universidade de Coimbra, com águas obtidas nas Caldas da Rainha, termas que até hoje mantêm o nome que as relaciona com D. Leonor, rainha de Portugal no séc. XV, que fundou estas Caldas junto a Óbidos [1].

Actualmente, volta a recolocar-se a importância desta forma terapêutica e discutem-se os princípios que a orientam, considerando essas acções numa perspectiva global.

As propriedades físico-químicas e a experiência clínica acumulada permitem sistematizar as indicações. Estas águas devem estar livres de poluição, visto que não poderão ser tratadas sem que o seu quimismo seja alterado. Os principais agentes poluidores são os nitratos orgânicos, usados na agricultura, hidrocarbonetos e pesticidas, metais pesados e microrganismos patológicos. A exploração das estâncias termais deve ter em conta estas possibilidades de contaminação, cujas consequências sobre a saúde dos aquíferos podem ser graves.

Consoante as características físicas, microbiológicas, de mineralização total e constituição química, presença de substâncias indesejáveis e/ou tóxicas e radioactividade, assim se pode avaliar o grau de dureza, a

concentração, o pH, a temperatura, o grau de pureza microbiana, a mineralização total e a presença de substâncias de risco potencial.

Assim, o conhecimento das características da água a prescrever é tão importante como o conhecimento da actividade farmacológica de qualquer medicamento.

As águas termais são meios terapêuticos complementares que devem ser incluídos no plano de tratamento de algumas doenças. Em Portugal, desde Trás-os-Montes aos Açores, há uma grande variedade de águas termais com propriedades diversas, nem todas utilizadas em estâncias termais.

Recentemente, o Termalismo foi enriquecido com a aplicação dos recursos termais na terapêutica fisiátrica, permitindo a combinação da hidrocinesoterapia (terapêutica pelo movimento aquático) com a termoterapia (terapêutica pelo calor), com melhoria dos movimentos e diminuição da dor esquelética.

As águas sulfúreas quentes, isto é, com mais de 35°C, estão indicadas no tratamento de doenças osteo-musculares.

Qualquer que seja a natureza das águas utilizadas, estas podem ser aplicadas de diversas formas, por diferentes técnicas terapêuticas, conforme a doença a tratar, o apetrechamento material e humano da estância ou, até, os seus costumes. Há, no entanto, uma que é quase obrigatória para que o objecto da cura seja eficaz: é que a cura deve ser efectuada no local da nascente para que se obtenha o efeito máximo das suas águas pois qualquer intenção de conservação das águas implicaria perda de actividade com alteração da temperatura, do pH, da radioactividade e de alguns aspectos relacionados com a sua composição química, que alteram o seu equilíbrio.

Com o trabalho a desenvolver, pretende-se investigar quais as alterações que estas águas podem sofrer com o tempo e exposição ao ar. No desenvolvimento deste trabalho, foram estudadas, em particular, as águas sulfúreas. Os parâmetros a analisar foram o teor em sulfureto, o teor em sulfato, o pH, a condutibilidade e o potencial redox. Numa primeira fase, foi feito o estudo com soluções preparadas em laboratório, cuja composição é mais facilmente controlada. Numa segunda fase, foram recolhidas águas em estâncias termais e foi feito o mesmo estudo, sob as mesmas condições, por forma a poderem ser estabelecidas comparações e tiradas conclusões.

2. A ÁGUA

2.1. A ÁGUA NA RELIGIÃO

A água é considerada como uma substância purificadora na maioria das religiões, incluindo o Hinduísmo, Cristianismo, Judaísmo, Islamismo, Xintoísmo e Wicca [2]. O baptismo nas igrejas cristãs é praticado com água, simbolizando o nascimento de um novo ser, purificado com remissão dos pecados.

Seguindo um princípio semelhante, noutras religiões, incluindo o Judaísmo e o Islamismo, é ministrado aos mortos um banho de água purificada, simbolizando a passagem para a nova vida espiritual eterna. Ainda no Islão, os fiéis apenas podem praticar as cinco orações diárias após a lavagem do corpo com água limpa, no ritual de ablução denominado "wudu". No Xintoísmo e na Wicca, a água é usada em quase todos os rituais de limpeza dos praticantes. Na nova versão internacional da Bíblia, o termo "água" é mencionado 442 vezes.

Na mitologia Celta, Sulis é a deusa das nascentes termais. No Hinduísmo, o rio Ganges é personificado como uma deusa, enquanto que Sarasvati é referida como a deusa dos Vedas. A água é também um dos "tatvas" (cinco elementos básicos da natureza hindu, onde se incluem o fogo, a terra, o ar e o akasha que significa a manifestação da energia divina). Noutras tradições, deuses e deusas são mencionados como patronos locais de nascentes, rios ou lagos, como no exemplo da mitologia grega e romana, onde Peneus era o deus do rio. Na religião Wicca, a água é tida como um dos símbolos da Grande-Deusa, assim como o cálice e o caldeirão.

O antigo filósofo grego Empédocles defendia que a água era um dos quatro elementos da natureza básicos, em conjunto com o fogo, a terra e ar, sendo respeitada como a substância básica do Universo, denominada Ylem.

Nas antigas tradições chinesas, a água era um dos cinco elementos, em conjunto com a terra, o fogo, a madeira e o metal.

Nas religiões neopagãs, como é o caso da Wicca, também existe a crença na existência de cinco elementos constituintes do Universo, sendo eles: o fogo, o ar, a água, a terra e o akasha.

2.2. DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA NO PLANETA TERRA

A água é um recurso extremamente reduzido e de fundamental importância para o desenvolvimento económico e para a qualidade e sustentabilidade dos ciclos de vida no planeta, uma vez que é utilizada por inúmeros sectores de actividade desempenhando funções básicas, sendo por isso destacada, dentre as questões ambientais de âmbito global, como prioritária, principalmente em relação à sua preservação e uso racional.

A Terra é o único planeta do Sistema Solar que possui água nos três estados (sólido, líquido, gasoso) e a sua alteração de estado influencia o ciclo hidrológico, consequentemente, os ecossistemas terrestres e aquáticos.



Fig. 2.1 – Distribuição da água na superfície da Terra

Como se pode observar na figura 2.1, a maior parte da superfície do nosso planeta apresenta-se coberta com água (azul). Cerca de dois terços da superfície da Terra está coberta por água, 97,2% dos quais constituem os cinco oceanos. O aglomerado de gelo do Antártico contém cerca de 90% de toda a água potável existente no planeta (região inferior do globo). A água em forma de vapor encontra-se, na sua maior parte, na atmosfera, contribuindo para o albedo da Terra, que consiste na percentagem da energia solar total que é reflectida na atmosfera e no solo.

Na Terra há cerca de 1 360 000 000 km³ de água que se distribuem da seguinte forma [2]:

- 1 320 000 000 km³ são água do mar

- 40 000 000 km³ são água doce, dos quais
 - 25 000 000 km³ como gelo,
 - 14 000 000 km³ como água subterrânea,
 - 250 000 km³ em lagos e rios,
 - 13 000 km³ como vapor de água.

A figura 2.2 mostra como a água se encontra distribuída na Terra, fazendo referência a percentagens aproximadas. É evidente a importância das águas subterrâneas na totalidade da água doce disponível.

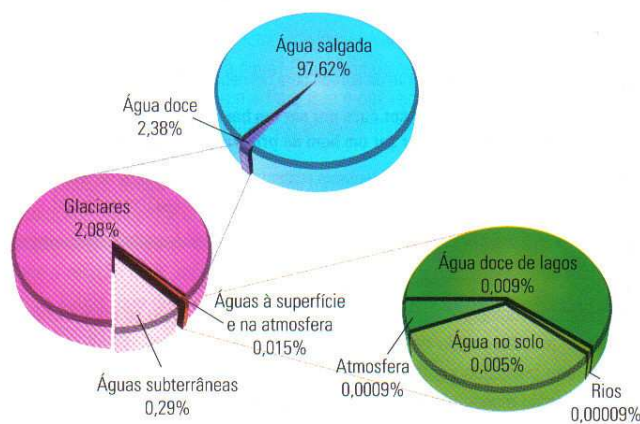


Fig. 2.2 – Distribuição da água na Terra

A água disponível no nosso planeta é utilizada nas várias actividades de acordo com a distribuição apresentada no gráfico (percentagens aproximadas) da figura 2.3. Verifica-se que a maior parte da água é utilizada na actividade agrícola (69%) e que apenas 10% é utilizada nos diversos usos domésticos [4].

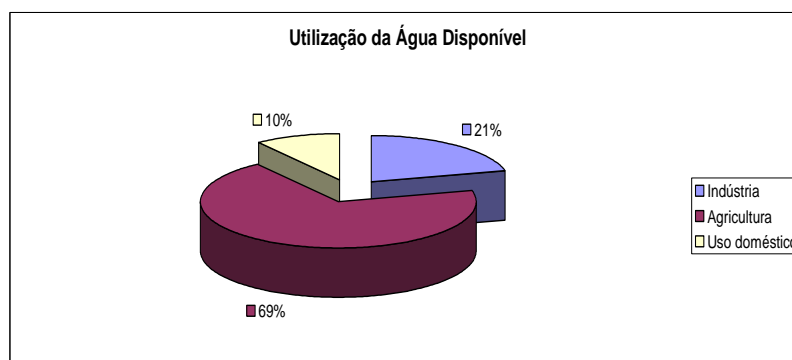


Fig. 2.3 – Utilização da água disponível na Terra.

A água existente na Terra não constitui uma realidade estática. Tal como todos os outros elementos essenciais à vida, integra-se em complexos ciclos biogeoquímicos, que a mantêm numa circulação permanente entre os diversos compartimentos identificáveis no seu ciclo planetário. Estabelece-se, assim, um sistema fechado, no qual a quantidade total se mantém praticamente constante. Os principais responsáveis pela circulação da água no ciclo hidrológico são a energia solar e a força gravítica, negligenciando a contribuição do calor interior da Terra. A figura 2.4 mostra a dinâmica dos processos envolvidos no ciclo da água.

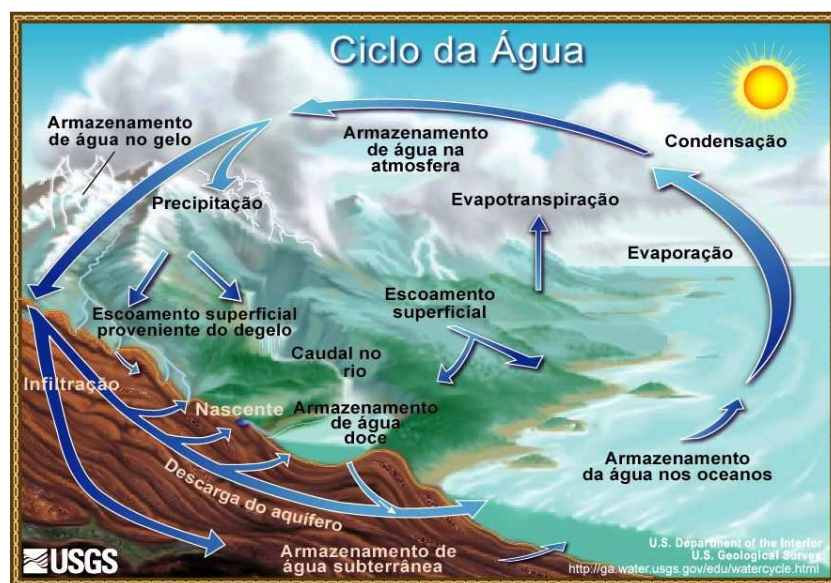


Fig. 2.4 – Ciclo hidrológico

Globalmente, podem identificar-se os seguintes fenómenos no mecanismo do ciclo hidrológico [3]:

- Transferência da água, na fase de vapor, do planeta para a atmosfera, por evaporação a partir dos estados líquido e sólido e por transpiração das plantas;
- Transporte da água, entre as suas diversas fases, através de diferentes processos de circulação (locais e regionais) e pela circulação atmosférica global;
- Condensação parcial do vapor de água da atmosfera sob a forma de partículas (líquidas e sólidas), presentes em suspensão no ar, onde formam aerossóis (nuvens e nevoeiros);

- Transferência da água, presente nas fases líquida ou sólida da atmosfera, para a superfície do planeta, por precipitação ou por outras formas de deposição de hidrometeoros;
- Escoamento e retenção da água na superfície e sua infiltração no subsolo, com processos adicionais de absorção pelos sistemas radiculares das plantas.

O ciclo hidrológico é o processo que regula a disponibilidade e distribuição de água no planeta, no entanto, há que destacar que essa distribuição não ocorre de forma homogénea, uma vez que o ciclo hidrológico apresenta características heterogéneas, associadas a inúmeros aspectos (clima, relevo, etc.). Na figura 2.5 estão indicados os vários subsistemas integrados no ciclo da água, bem como a dimensão de alguns dos compartimentos e principais fluxos envolvidos na manutenção do seu equilíbrio dinâmico [3].

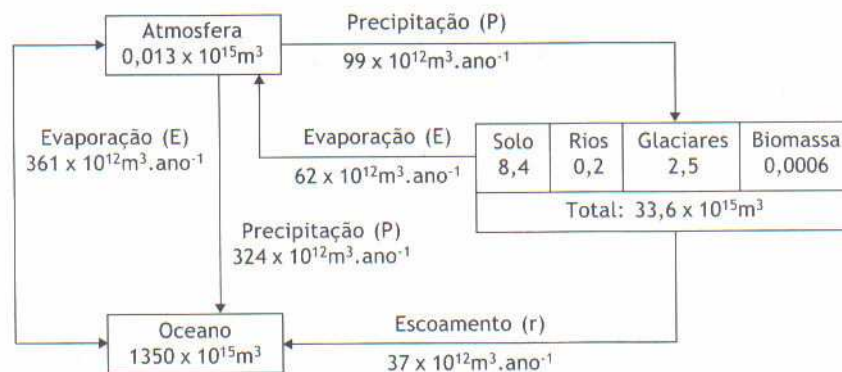


Fig. 2.5 – Ciclo da água, definido pelos vários subsistemas nele integrados.

A água subterrânea também faz parte integrante do ciclo hidrológico e é toda a água que ocorre abaixo da superfície da Terra e que resulta da infiltração da água que provém da precipitação e da alimentação directa dos rios e lagos. Ela armazena-se nos interstícios das formações geológicas (poros, cavidades, fissuras, etc.). De acordo com a forma de armazenamento, o aquífero tem designações diferentes [5].

Assim, tem-se:

- Aquífero poroso – aquífero em que a água se armazena em poros resultantes dos arranjos dos grãos (areia) (Fig. 2.6 – A);

- Aquífero cársico – aquífero em que a água, que se armazena em cavidades originadas pela dissolução da rocha, pode ter uma circulação rápida (calcários) (Fig. 2.6 – B);
- Aquífero fracturado ou fissurado – aquífero em que a água se armazena em espaços resultantes de fracturas que afectam o material de suporte (granito) (Fig. 2.6 – C).

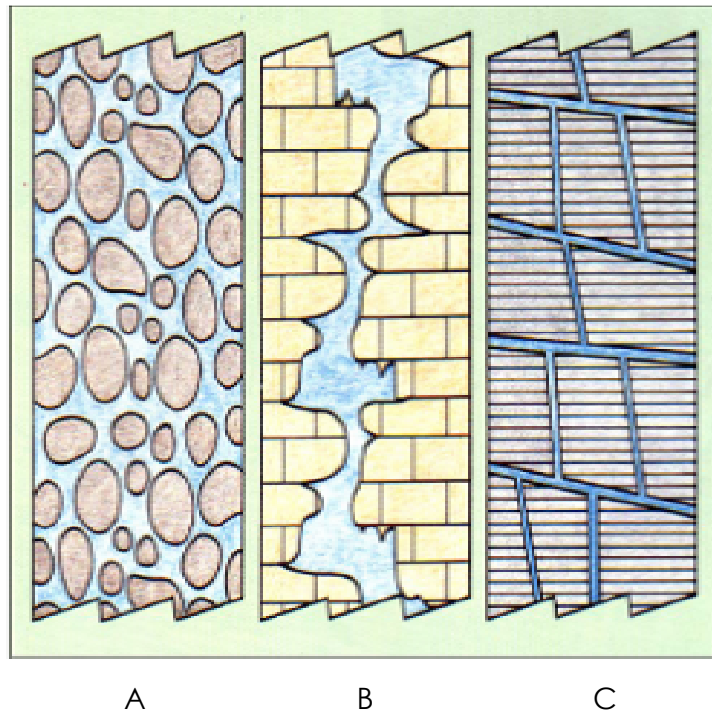


Fig. 2.6 – Formas de armazenamento das águas subterrâneas.

As águas subterrâneas podem classificar-se em diferentes categorias, de acordo com a sua origem e processo de formação. De acordo com este critério, podem identificar-se os seguintes subtipos [3]:

- Águas de origem meteórica, resultantes de processos de escoamento/infiltração de águas superficiais, conduzindo ao seu armazenamento no subsolo, a diferentes profundidades;
- Águas juvenis, resultantes de processos de condensação do vapor de água, libertado do magma, na sequência de fenómenos vulcânicos;
- Águas cósmicas, correspondentes à água recebida do espaço exterior através dos meteoritos, que colidem, ou colidiram no passado com a Terra e aí permaneceram;

- Águas de restituição, formadas na sequência de fenómenos de compressão de terrenos, onde se encontram presentes minerais hidratados, que, por via mecânica, sofrem um processo de desidratação, libertando água contida nas suas estruturas moleculares;
- Águas fósseis, geralmente salgadas, que representam formações remanescentes de águas marinhas inclusas nos sedimentos, após a sua formação, em tempos geológicos passados.

Tendo em conta o tipo de armazenamento, a água subterrânea apresenta algumas características que tornam o seu uso mais vantajoso em relação às águas superficiais, dentre as quais se destaca o facto dessas águas serem filtradas e purificadas naturalmente através da percolação, além de não ocuparem espaço à superfície e terem menor influência nas variações climáticas.

Apesar de se encontrarem melhor protegidas contra contaminações do que as águas superficiais, e apesar do poder filtrante e autodepurador das camadas superficiais, as águas subterrâneas não se encontram imunes à poluição pelas diversas actividades antrópicas. Uma vez poluídas, podem gerar processos praticamente irreversíveis, sendo a sua descontaminação muito difícil. Assim, houve a necessidade de serem estabelecidas algumas directivas, pelos países membros da União Europeia, sistematizadas na Directiva 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro de 2006, relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração. Esta Directiva foi publicada no Jornal Oficial da União Europeia em 27/12/2006.

2.3. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DA ÁGUA

A molécula de água apresenta uma geometria (angular) que faz com que ela seja polar e, portanto, apresente um valor de momento dipolar relativamente elevado ($\mu=1,87D$), Fig. 2.7.

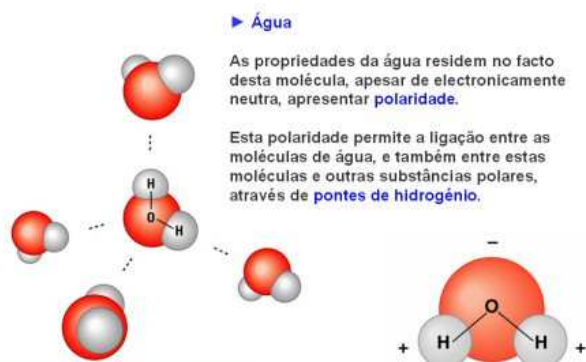


Fig. 2.7 -Representação esquemática de uma molécula de água.

A polaridade da molécula permite não só a ligação entre as moléculas de água, como também entre elas e outras substâncias carregadas electricamente.

Entre as moléculas de água estabelecem-se ligações por pontes de hidrogénio, que vão ser responsáveis pela grande coesão molecular e outras propriedades muito importantes. Cada molécula de água pode estabelecer quatro ligações por pontes de hidrogénio com moléculas vizinhas, sendo, portanto, muito intensas as forças que as mantêm unidas. Na figura 2.8 ilustram-se as ligações entre as moléculas de água, no estado sólido e no estado líquido (as esferas vermelhas representam átomos de oxigénio e as cinzentas representam átomos de hidrogénio).

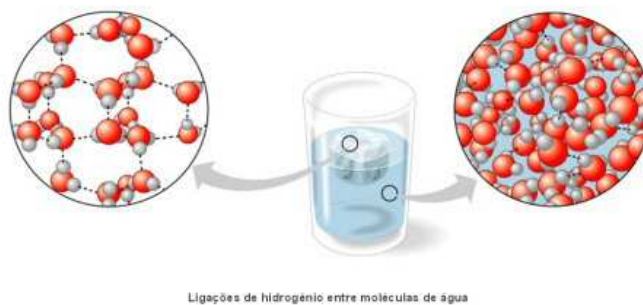


Fig. 2.8 - Ligações por pontes de Hidrogénio na água líquida (à direita) e na água sólida (à esquerda).

A água possui muitas propriedades pouco comuns que são críticas para a vida: é um bom solvente, como já foi referido, e possui alta tensão superficial ($0,07198\text{Nm}^{-1}$, a 25°C). A água pura tem a sua maior densidade à temperatura de $3,984^\circ\text{C}$: $999,972\text{ kg/m}^3$ e tem valores de densidade menores ao arrefecer e ao aquecer. Quando a temperatura baixa, a água começa a expandir a partir dos $3,984^\circ\text{C}$, voltando a contrair após solidificação. Isso explica o facto de a água congelar primeiro na superfície, pois a água que atinge a temperatura de 0°C torna-se menos densa que a água a 4°C , ficando, conseqüentemente, na superfície. Este fenómeno é importante para a manutenção da vida nas águas frias, pois faz com que a água a 4°C fique no fundo e mantenha mais aquecidas as criaturas que ali vivem [2].

Por ser uma substância estável na atmosfera, desempenha um papel importante como absorvente da radiação infravermelha, crucial no efeito estufa da atmosfera.

A água possui capacidade térmica mássica peculiarmente elevada ($75,327\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, a 25°C), e por isso desempenha um grande papel na regulação do clima global. Pode absorver ou libertar grandes quantidades de energia sem que a temperatura sofra grandes variações. Esta propriedade tem importantes conseqüências para o clima, visto que os oceanos podem acumular grande quantidade de energia solar e voltar a libertá-la sem que a sua temperatura varie de modo apreciável, constituindo um regulador térmico em vários pontos do globo terrestre. Nos organismos, a água funciona também como regulador térmico, tendendo a manter a temperatura do organismo constante.

Um outro aspecto muito importante é o facto de a água dissolver quase todas as substâncias em quantidades superiores à maioria dos líquidos. No entanto, existem substâncias que não se misturam bem com a água, incluindo óleos e outros, podendo ser classificadas como insolúveis e, em alguns casos, hidrofóbicas.

O elevado momento dipolar, devido ao facto de as cargas estarem assimetricamente distribuídas na molécula, vai, também, contribuir para o grande poder solvente da molécula de água, já que esta estabelece ligações formando espécies químicas mais estáveis.

Para solutos polares, não ionizáveis, que contenham grupos $-OH$ e $-NH_2$, a sua solubilização é devida ao estabelecimento de pontes de hidrogénio entre as suas moléculas e as da água.

No caso de substâncias iónicas e substâncias polares ionizáveis, a solubilização deve-se ao carácter dipolar da água que lhe confere uma constante dieléctrica que se traduz na sua grande capacidade de dificultar a atracção entre as cargas eléctricas de sinal contrário (catiões e aniões). Cada ião em solução tem à sua volta um determinado número de moléculas de água (solvatação), Fig. 2.9, que actua como um campo de isolamento eléctrico que diminui a força de atracção entre iões com cargas opostas, mantendo-os afastados na solução.



Fig. 2.9 – Solvatação dos iões Na^+ e Cl^- numa solução aquosa.

A solubilização de algumas substâncias apolares é devida às forças de Van der Waals entre as moléculas do soluto e as moléculas de água.

Apresentam-se a seguir valores de alguns parâmetros relativos à água [2]:

Ponto de fusão: $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273,15K)

Ponto de ebulição: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (373,15K) à pressão de $1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$

Ponto crítico: $T_c = 647,096 \text{ K}$; $P_c = 22,0664 \text{ MPa}$; $d = 322 \text{ kg/m}^3$

Constante dieléctrica: $87,9$ ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$); $78,4$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$); $55,6$ ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Condutibilidade: $0,04 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

3. ÁGUAS TERMAIS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS TERMAIS PORTUGUESAS

As águas termais podem ser caracterizadas segundo a sua temperatura de emergência e segundo a sua composição mineralógica.

3.1.1. TEMPERATURA DAS OCORRÊNCIAS

A maioria das águas termais tem a sua origem na precipitação atmosférica que, infiltrando-se em profundidade, vai ganhando características físico-químicas particulares em função da composição mineralógica das formações geológicas por onde circula.

A temperatura de emergência das águas termais é, fundamentalmente, função da profundidade a que essas águas circulam. Nas zonas geologicamente instáveis (associadas à Tectónica de Placas) a elevada temperatura das águas termais é o resultado da existência, em profundidade, de um foco de calor activo (vulcanismo activo – ex. Açores). Na figura 3.1 está esquematizada uma nascente termal de alta entalpia [5].

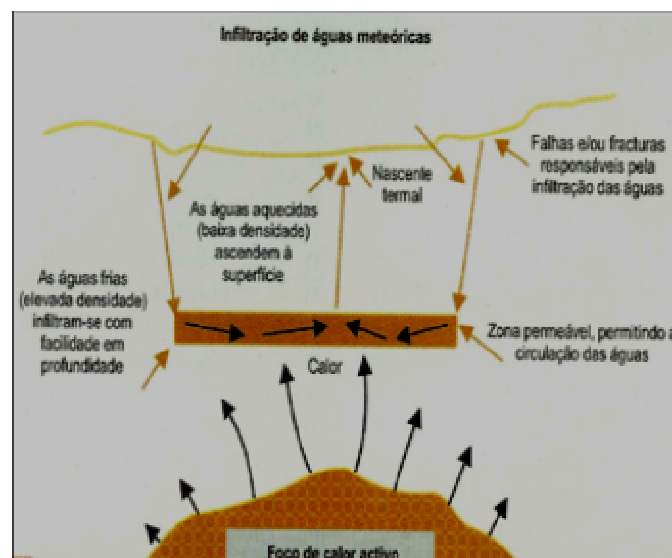


Fig. 3.1 – Esquema de uma nascente termal de alta entalpia

A temperatura de emergência que a grande maioria destas águas termais apresenta (entre 20 °C e 76 °C) permite uma variedade de utilizações

(balneoterapia, aquecimento urbano, aquecimento de estufas, piscicultura, etc.) tornando-as num recurso com grandes potencialidades no futuro.

Tomando como definição de água termal a adoptada no Congresso de Praga em 1968, água de origem subterrânea cuja temperatura de emergência excede os 20 °C, pode-se considerar que Portugal Continental está repleto deste tipo de ocorrências. No entanto, a temperatura de emergência nunca excede 80 °C, predominando as temperaturas com valores entre 20 °C e 40 °C [6]. Observa-se na figura 3.2 que a maior parte (78%) das ocorrências termais portuguesas apresentam uma temperatura da água entre 20 °C e 40 °C. As ocorrências termais com água de mais alta temperatura representam apenas 8% do total.

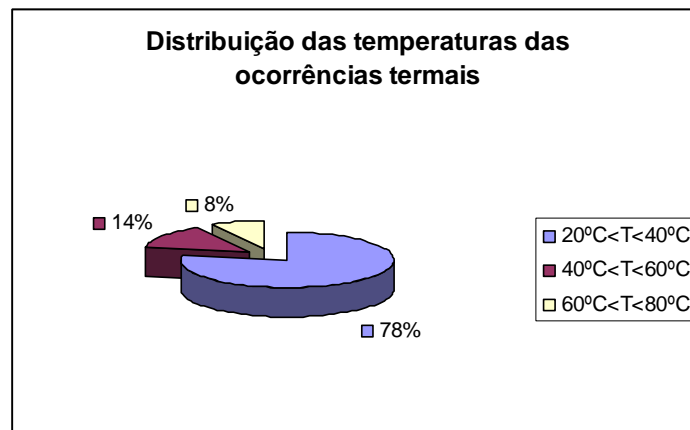


Fig. 3.2 – Distribuição das temperaturas das ocorrências termais em Portugal.

No mapa da figura 3.3 estão indicados os locais das ocorrências termais, em Portugal, e a temperatura a que a água emerge [6]. Verifica-se que as ocorrências com temperatura mais elevada se situam a norte do país e que mais a sul diminui a temperatura de emergência e também o número de ocorrências termais.

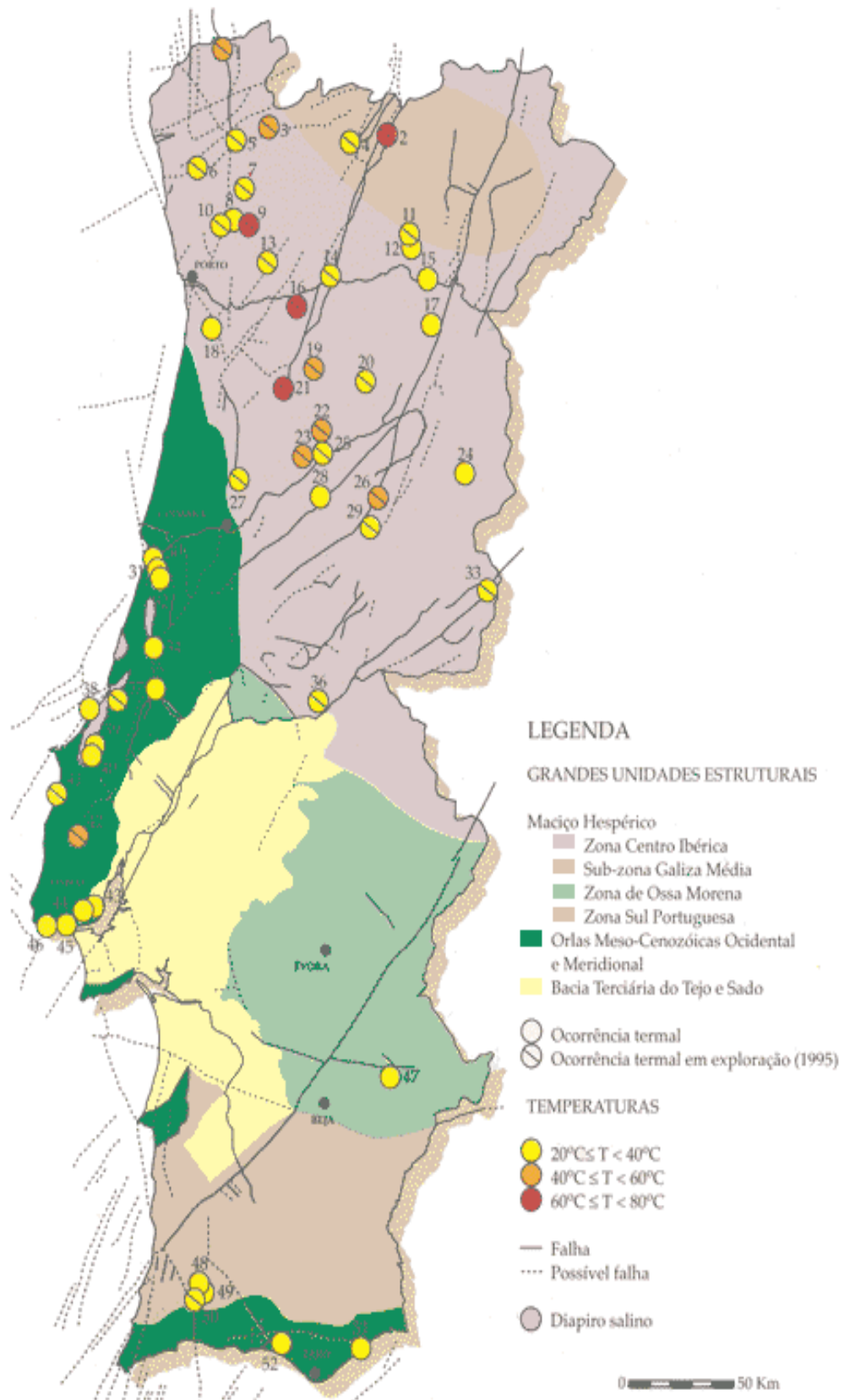


Fig. 3.3 – Ocorrências termais e respectivas temperaturas.

3.1.2. QUIMISMO DAS OCORRÊNCIAS

As águas com temperaturas superiores a 20 °C ocorrem sob quimismos diversos, sendo frequentes as bicarbonatadas e cloretadas. Contudo, a maior parte destas águas são, do ponto de vista químico, as chamadas águas sulfúreas, que são caracterizadas, na sua maioria, pela presença de formas reduzidas de enxofre, elevado teor em sílica, ião flúor e têm valores de pH elevados.

A composição química das águas termais, como é natural, depende da composição geológica do subsolo e do solo em que elas emergem.

A grande variabilidade geológica de Portugal Continental faz com que as estâncias termais existentes apresentem águas termais com características físico-químicas distintas, apresentando cada nascente especificidades muito próprias.

No Maciço Hespérico existem dois tipos principais de águas termais: as águas bicarbonatadas e as águas cloretadas, cuja maioria também são águas sulfúreas, apresentando geralmente valores de pH superiores a 8 [7].

Na Orla Meso-Cenozóica Ocidental, as águas termais são essencialmente cloretadas/bicarbonatadas sódicas, podendo também ocorrer águas sulfatadas cálcicas. O pH destas águas tem um valor próximo do valor correspondente à neutralidade [7].

Na Orla Meso-Cenozóica Meridional, as águas termais têm como característica comum o facto de serem bicarbonatadas e sódicas cálcicas [7].

Na figura 3.4 é possível verificar que a composição química das águas das diferentes estâncias termais é diferente de região para região, dependendo das características do solo e subsolo dos locais onde elas existem. Como já foi referido, as águas sulfúreas ocorrem, fundamentalmente, na parte norte do país.

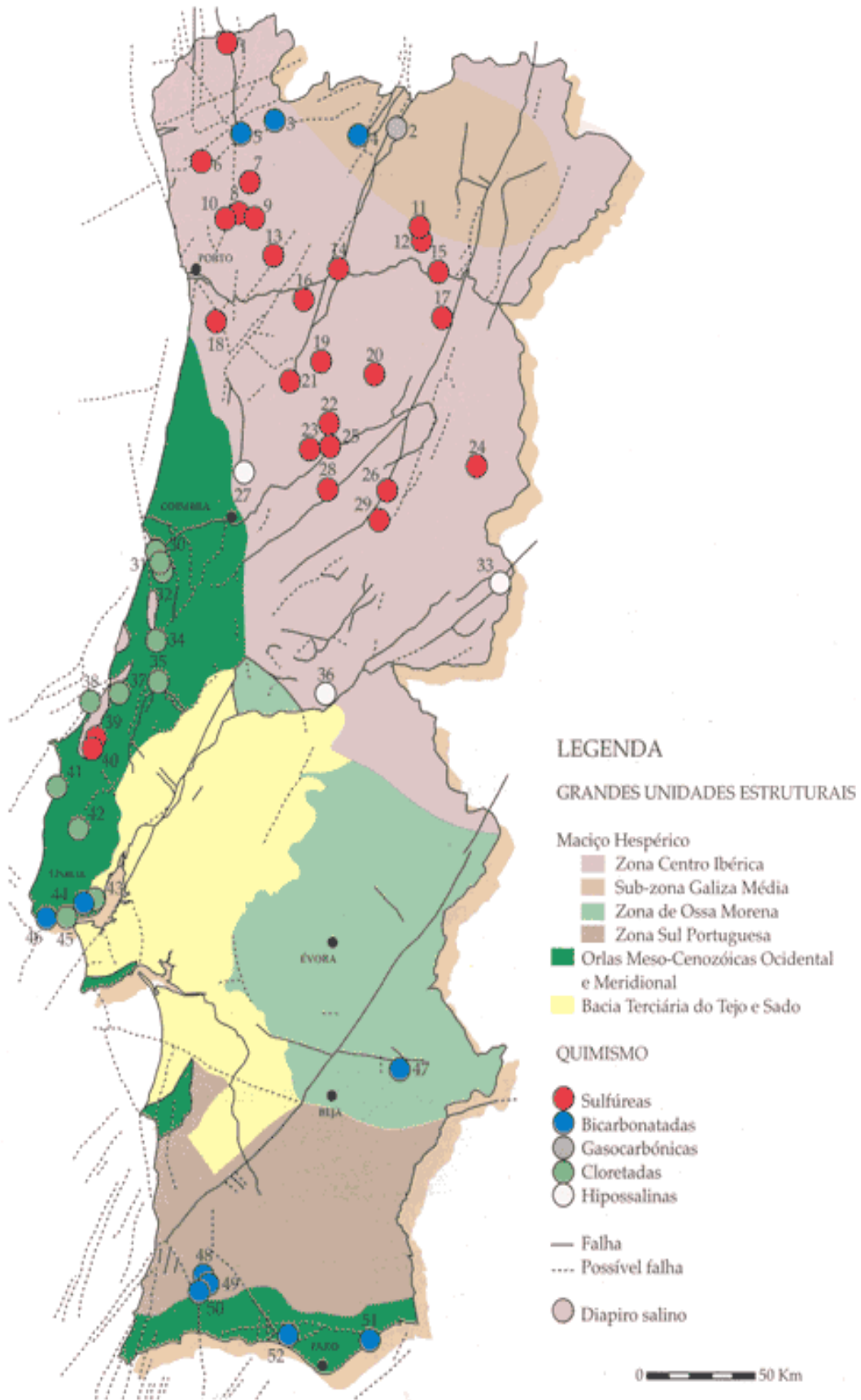


Fig. 3.4 – Ocorrências termais e respectivo quimismo.

No quadro que se segue, apresentam-se as emergências termais que em Portugal estão catalogadas como recursos geológicos e são usadas em tratamentos termais. Também são apresentadas as suas características fundamentais, quer no que respeita a temperatura, quer no que respeita a características químicas [7].

Quadro 3.1 - Emergências Termais, Temperatura Máxima Registada e Características Químicas da Água

Nº	EMERGÊNCIA TERMAL	TEMP. MÁX. (°C)	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS
1	Monção	50	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
2	Chaves	76	HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻ , CO ₂
3	Gerês	47	HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
4	Carvalhelhos	22	HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
5	Caldelas	33	HCO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ , F ⁻
6	Eirogo	25	H ₂ S, Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
7	Taipas	32	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
8	S. Miguel das Aves	22	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺
9	Vizela	62	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , F ⁻ , Na ⁺
10	Caldinhas	30	H ₂ S, Cl ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
11	Carlão	29	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
12	São Lourenço	30	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , K ⁺
13	Canavezes	35	H ₂ S, F ⁻ , HCO ₃ ⁻ , Na ⁺
14	Moledo	45	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
15	Fonte Sta. do Seixo	21	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺
16	Aregos	62	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
17	Longroiva	34	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺
18	S. Jorge	23	H ₂ S, Cl ⁻ , Na ⁺
19	Carvalhal	41	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
20	Cavaca	29	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
21	S. Pedro do Sul	69	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
22	Alcafache	51	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
23	Sangemil	50	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
24	Cró	23	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺
25	Felgueira	36	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
26	Manteigas	48	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻

Nº	EMERGÊNCIA TERMAL	TEMP. MÁX. (°C)	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS
27	Luso	27	SiO ₂ , Cl ⁻ , Na ⁺ , K ⁺
28	São Paulo	23	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺
29	Unhais da Serra	37	H ₂ S, HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
30	Amieira	27	Cl ⁻ , Ca ²⁺ , Na ⁺
31	Bicanho	28	Cl ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺
32	Azenha	29	Cl ⁻ , Na ⁺
33	Monfortinho	28	SiO ₂ , Cl ⁻ , Na ⁺ , K ⁺
34	Fonte Quente	24	Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , Na ⁺
35	Salgadas	23	Cl ⁻ , Na ⁺
36	Envendos	22	SiO ₂ , Cl ⁻ , Na ⁺ , K ⁺
37	Piedade	27	Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , Na ⁺
38	Salir	20	Cl ⁻ , Na ⁺
39	Caldas da Rainha	36	H ₂ S, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
40	Arrábidos (Gaeiras)	29	H ₂ S, Cl ⁻ , Na ⁺
41	Vimeiro	26	HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Na ⁺ , Ca ²⁺
42	Cucos	40	Cl ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
43	Alcaçarias	30	Cl ⁻ , Na ⁺
44	Hosp. Força Aérea	50	HCO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
45	Oeiras - S.S.F.A.	30	HCO ₃ ⁻ , Na ⁺
46	Estoril	35	Cl ⁻ , Na ⁺
47	Santa Comba	22	HCO ₃ ⁻ , Ca ²⁺
48	Malhada Quente	28	HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , SO ₄ ²⁻
49	Alferce	27	HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ ,
50	Monchique	32	HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , F ⁻
51	Santo António	25	HCO ₃ ⁻ , Ca ²⁺
52	Fte. Sta. Quarteira	21	HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺

Em síntese, o potencial geotérmico de Portugal encontra-se directamente relacionado com aspectos essencialmente tectónicos. As propriedades físico-químicas de uma água estão relacionadas directamente com a natureza das formações geológicas por onde circula, com o tipo de fluxo seguido (local, regional), com a profundidade alcançada e com o tempo de permanência num determinado local. Quando se pretende interpretar a história hidrológica de uma água é condição necessária

considerar um conjunto de circunstâncias que afectam e intervêm ao longo da sua viagem subterrânea, que fazem com que uma água seja algo vivo, em permanente estado de equilíbrio dinâmico com o meio. Assim, a interpretação das características físico-químicas de uma água deve ser precedida de um conhecimento prévio de ordem geológica, hidrogeológica e hidrodinâmica do local onde as águas emergem.

O gráfico da figura 3.5 mostra a mineralização média total das ocorrências referenciadas em Portugal, constatando-se a maior carga mineral das águas ocorrentes na Orla Meso-Cenozóica Ocidental, na qual o contacto com os diapiros salíferos se traduziu num apreciável enriquecimento em cloretos, sulfatos, sódio e cálcio que atinge os 3400 mg/L [7].

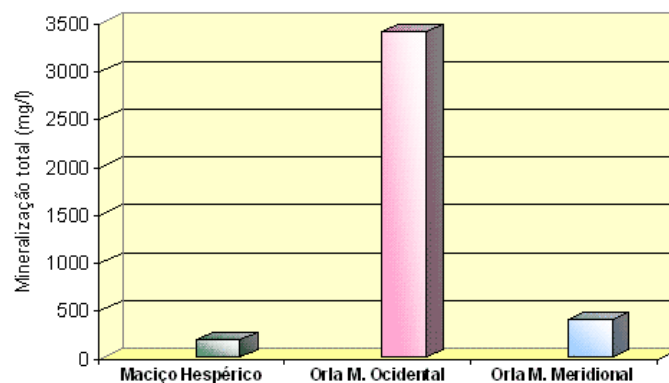


Fig. 3.5 – Distribuição da mineralização total média das ocorrências termiais

Pode considerar-se uma classificação hidrológica mais alargada das águas baseada, não apenas na sua composição química, mas também nas suas propriedades físico-químicas, nomeadamente, a temperatura, a radioactividade, o potencial redox e a acidez [8].

I – Características Físico-Químicas

1 – Temperatura de emergência

Hipotermiais – Temperatura de emergência inferior a 25°C

Mesotermiais – Temperatura de emergência entre 25°C e 35°C

Termiais – Temperatura de emergência entre 35°C e 45°C

Hipertermiais – Temperatura de emergência superior a 45°C

2 – Radioactividade

Consideram-se radioactivas as águas com um teor de radão dissolvido que corresponde a uma actividade superior a 5 nanocuries por litro.

3 – Potencial redox

Águas redutoras – Quando, a pH7, têm um potencial redox inferior a 0,4V.

Águas oxidantes – Quando, a pH7, têm um potencial redox superior a 0,4V.

Para outros valores de pH deverá ter-se em conta as correcções correspondentes, usando-se o valor de rH_2 que é definido pela expressão [8,9]:

$$rH_2 = 2(E / 0,059 + pH) \quad (\text{a } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (3.1)$$

O símbolo rH_2 corresponde a $\log\left(\frac{1}{p_{H_2}}\right)$ e a expressão apresentada obtém-se de:

$$E = E^0 + 0,059 \log\left(\frac{[H^+]}{p_{H_2}^{1/2}}\right) \quad (3.2)$$

que é a equação de Nernst para a reacção:



Assim, têm-se:

Águas redutoras – Com valores de rH_2 inferiores a 27,6

Águas oxidantes – Com valores de rH_2 superiores a 27,6

4 – Acidez

Tendo em conta o valor de pH, têm-se:

Águas ácidas – Valor de pH inferior a 7

Águas neutras – Valor de pH igual a 7

Águas alcalinas – Valor de pH superior a 7

II – Composição química

No que se refere à classificação quanto à composição química, referir-se-á, em primeiro lugar, a mineralização total, depois os aniões e catiões predominantes e, finalmente, a presença de certas espécies, ainda que muitas vezes com teores muito baixos.

1 – Mineralização total

Hipossalinas – Mineralização total inferior a 200mg/L

Franco mineralizadas – Mineralização total entre 200 -1000mg/L

Mesossalinas – Mineralização total entre 1000 – 2000mg/L

Hipersalinas – Mineralização total superior a 2000mg/L

2 – Aniões

Carbonatadas

Bicarbonatadas

Cloretadas

Sulfatadas

3 – Catiões

Sódicas

Cálcicas

Mistas

4 – Espécies em quantidades vestigiárias

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 3mg/L

Alumínicas – Contendo o ião Al^{3+} em teor superior a 1mg/L

Fluoretadas – Contendo o ião F^- em teor superior a 1mg/L

Silicatadas – Contendo SiO_2 em teor superior a 100mg/L

Arsenicais – Contendo vestígios de arsénio

Litiadas – Contendo lítio em teor superior a 3mg/L

No quadro 3.II está descrita, de uma forma sucinta, a classificação das águas minero-medicinais portuguesas [8].

Quadro 3.II - Classificação das Águas Minero-Medicinais Portuguesas

CLASSIFICAÇÃO GENÉRICA	CLASSIFICAÇÃO ESPECÍFICA		CARACTERÍSTICAS	EXEMPLOS
Hipossalinas (mineralização <200mg/L)	a) Sem características especiais b) Radioactivas c) Férricas 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
Fracamente mineralizadas (mineralização 200-1000mg/L)	Sulfúreas	Sódicas	Fracamente mineralizadas, alcalinas, redutoras com F- elevado (excepto Monchique); algumas radioactivas (s. Gemil, Fadagosa de Nisa)	Manteigas U. Serra S. Pedro do Sul Monchique S. Gemil
		Cálcicas	Mesossalinas ou hipersalinas, neutras, redutoras, sulfídricas	Caldas Rainha (mesossalinas) Monchito da Póvoa (hipersalinas)
	Hiperacalinas		Fortemente alcalinas (pH > 11,5), com sódio e cálcio	Cabeço de Vide
Mesossalinas (mineralização 1000-2000mg/L)	Carbonatadas	Bicarbonatadas sódicas	Hipotermais (excepto Chaves), ácidas ou neutras, mesossalinas ou hipersalinas, fluoretadas, férricas, 1,5-2,5g/L CO ₂ , Na ⁺ > 95% dos catiões	Pedras Salgadas Vidago Campilho Chaves
		Bicarbonatadas mistas	Análogas à bicarbonatadas sódicas mas com teor elevado de cálcio. Muito férrea	Melgaço
		Gasocarbónicas	Muito ácidas (pH 4), com baixo teor de HCO ₃ ⁻ Não existem no continente	Açores: Lombados Serra do Trigo
Hipersalinas (mineralização >2000mg/L)	Não gasocarbónicas (500mg/L CO ₂)	Sódicas	Alcalinas, com teor F- elevado	Gerês Monção
		Cálcicas	Neutras. Com predominância de HCO ₃ ⁻ e Ca ²⁺	Moura Vimeiro
	Cloretadas	Mesossalinas		Simplemente cloretadas, neutras, redutoras, algumas radioactivas
Hipersalinas		Cloretadas e nitradas (com Cl ⁻ e NO ₃ ⁻ 300mg/L)	Santa Marta Castelo de Vide	
Sulfatadas	Sódicas		Normalmente Hipersalinas; neutras	Termas Salgadas da Batalha
	Cálcicas		Normalmente Hipersalinas (3g/L), com SO ₄ ²⁻ e Ca ²⁺ ; neutras	Monte Real Cúria

As estâncias termais, em funcionamento em Portugal, estão classificadas de acordo com as suas características físico-químicas, sendo a sua distribuição pelos diferentes grupos [10] a indicada nos gráficos da figura 3.6.

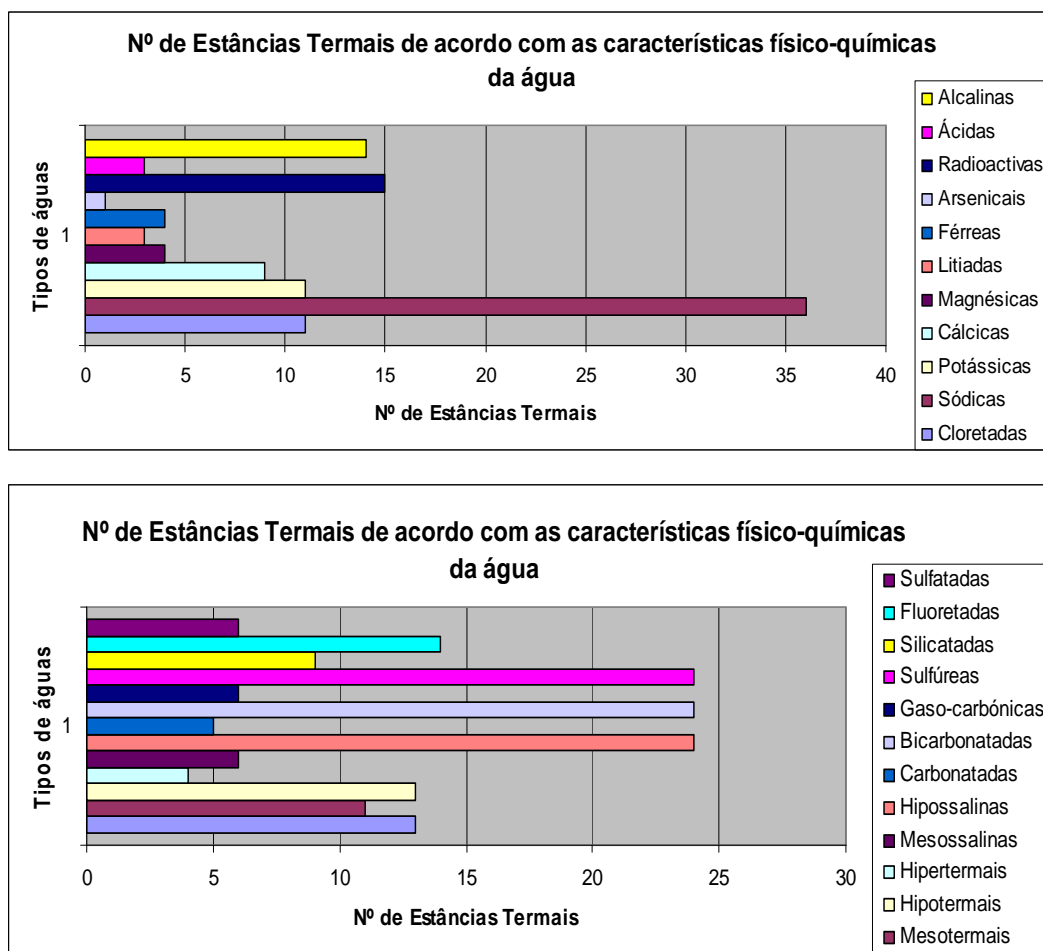


Fig. 3.6 – Número de estâncias termais em Portugal

O número total de estâncias termais indicadas nos gráficos excede o número total das existentes no país, uma vez que a maior parte pertence a mais do que um dos grupos considerados.

3.2. EFEITOS FISIOLÓGICOS E BIOQUÍMICOS DA ÁGUA TERMAL

Em primeiro lugar, deve-se considerar a importância que a água e as espécies nela dissolvidas, quer orgânicas, quer inorgânicas, representam para a vida do Homem. A água desempenha um papel primordial no desenvolvimento de todos os seres vivos. É ela que permite uma verdadeira corrente no interior do organismo que constitui o meio necessário para a realização das reacções biológicas, intervindo em diversas fases do metabolismo, quer como agente físico, quer com agente físico-químico. Neste caso, o papel da água está intimamente ligado ao das substâncias que contém dissolvidas, em particular, sais minerais, o que faz depender o metabolismo dos seres vivos das condições do meio ambiente [9].

Podem considerar-se múltiplas funções da água no organismo, das quais se salientam as seguintes [11]:

- Faz a regulação da temperatura. Toda a água do organismo actua como que um reservatório de calor, devido à sua elevada capacidade térmica mássica. É fundamentalmente através da água do sistema circulatório que se mantém uniforme a temperatura do corpo, através dos mecanismos de vasodilatação e vasoconstricção. O papel da água e do sistema vascular é muito importante, já que o organismo precisa de eliminar o calor produzido no seu metabolismo, pois o homem produz cerca de 3000 calorias diárias nas suas actividades habituais. Se não houvesse uma regulação eficiente da temperatura, a temperatura corporal elevar-se-ia de 32 °C .
- Actua como meio de transporte. Através do sistema circulatório, a água funciona como veículo de transporte de nutrientes e de resíduos com a finalidade de manter o chamado meio interno. Segundo Claude Bernard (1867) "A existência do ser desenvolve-se não no meio externo, mas sim no meio interno líquido, formado pelo líquido orgânico que rodeia todos os elementos anatómicos dos tecidos" [11].

Pode, então, dizer-se que é necessária a existência de mecanismos que regulam a eliminação e a absorção da água de forma a que mantenham a quantidade de água necessária ao seu meio interno. Portanto, não só é importante a função de excreção como o é também a função de ingestão, secreção e reabsorção ao nível do aparelho digestivo [11].

A quantidade de água necessária depende das combustões internas, do conteúdo das substâncias dissolvidas, dos líquidos orgânicos e das funções secretoras. Considera-se como necessário, num adulto normal, o consumo de 3000mL por dia, o que equivale a 1mL por caloria. Essa água terá de provir, em parte, da água ingerida e também da água que resulta da metabolização dos alimentos [11].

A água é, de facto, essencial à vida, assim como o são também os minerais que, fazendo parte das espécies inorgânicas, estão na água na forma de compostos indissociados ou de iões e são de grande importância, desempenhando funções distintas no organismo.

Quanto às águas termais, estas vão actuar possivelmente por múltiplos mecanismos, entre os quais se pode mencionar:

- Transporte de substâncias inorgânicas
- Efeitos térmicos
- Facilidade da mecânica corporal
- Modificações físico-químicas e químicas
- Efeitos antitóxicos
- Efeitos sobre os mecanismos de defesa

O transporte de substâncias inorgânicas pode fazer-se quer por ingestão, quer através da pele. Oshima y Yokota, em 1952, utilizando isótopos radioactivos, confirmaram a passagem através da pele do ião sulfato, cálcio, bicarbonato, ferro e sódio, já que anteriormente se tinha provado a penetração do gás carbónico, do sulfureto, do radão e do iodo, dependendo esta passagem da quantidade de minerais existentes na água, da temperatura e do tempo de contacto da água com a pele. Estes minerais que são absorvidos através da pele passam posteriormente ao sangue, por via linfática e são posteriormente utilizados pelo organismo.

Os efeitos térmicos podem ser gerais e locais. O calor actua sobre a circulação produzindo vasodilatação e aumentando o volume de sangue que circula por minuto. Ainda por efeito do calor se produz um aumento da diluição do plasma, uma subida do número de glóbulos vermelhos, um aumento de leucócitos e uma diminuição de eosinófilos. Igualmente, com o aumento de temperatura, a pressão sistólica e diastólica aumentam. Um aumento de temperatura incrementa também a sudação e, no rim, produz

diminuição na formação de urina, aumenta a densidade e diminui a eliminação de ureia [11].

As águas minero-medicinais actuam por múltiplos mecanismos e têm uma importante acção geral, salientando-se, por ser de relevante interesse, a acção equilibradora das águas, capazes de regular a hiper e a hipocloridria, a diarreia e a obstipação. Importante, é também a sua acção sobre a actividade enzimática, a sua acção antitóxica e ainda a sua acção anti-histamínica [12].

Pode concluir-se que o tratamento hidrotermal é eficiente no tratamento e prevenção de muitas doenças.

Qualquer que seja a natureza das águas utilizadas, estas podem ser aplicadas de diversas formas, por diferentes técnicas terapêuticas variáveis, conforme a doença a tratar, o apetrechamento material e humano da estância ou, até, os seus costumes [13]. Há, no entanto, uma que é quase obrigatória para que o objecto da cura seja eficaz: é que a cura deve ser efectuada no local da nascente para que se obtenha o efeito máximo das suas águas pois qualquer intenção de conservação das águas implicaria perda de actividade com alteração da temperatura, do pH, da radioactividade e de alguns aspectos relacionados com a sua composição química, que alteram o seu equilíbrio.

3.3. ÁGUAS SULFUROSAS

3.3.1. COMPOSIÇÃO

As águas minero-medicinais sulfurosas têm origem profunda, composição e temperatura constante e são bacteriologicamente puras. A formação de ácido sulfídrico é muito frequente em algumas águas subterrâneas e, também em redes de distribuição em que a circulação seja reduzida. Nestas condições, devido à falta de oxigénio, sulfatos, eventualmente existentes na água, são reduzidos a sulfuretos, por bactérias anaeróbias do ciclo do enxofre [3]. Na figura 3.7 estão indicados os principais reservatórios e fluxos de troca dominantes no ciclo do enxofre. As unidades são equivalentes a Teragramas (10^{12} grama) de enxofre.

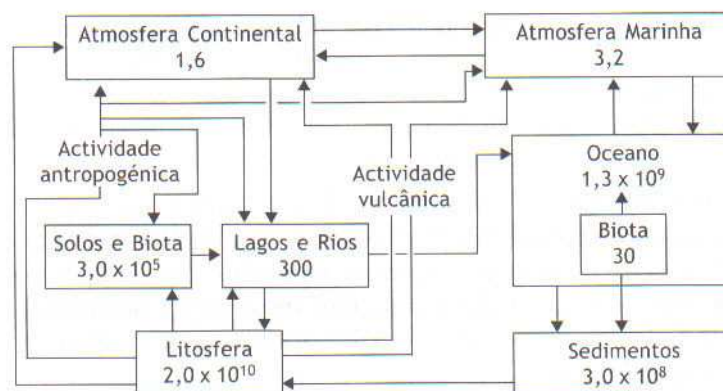


Fig. 3.7 – Ciclo do enxofre mostrando as quantidades envolvidas

Geralmente, as águas sulfurosas apresentam valores de pH superiores a 7, concentração de sílica que representa mais de 10% das respectivas mineralizações totais, concentração de fluoreto superior a 5mg/L e contêm formas reduzidas de enxofre (HS^- e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Quanto à sua composição química, são caracterizadas por conterem enxofre, em quantidade superior a 1mg/L, em formas pouco estáveis, H_2S , HS^- , S^{2-} , espécies essas que predominam consoante o pH [3], tal como se mostra no gráfico da figura 3.8.

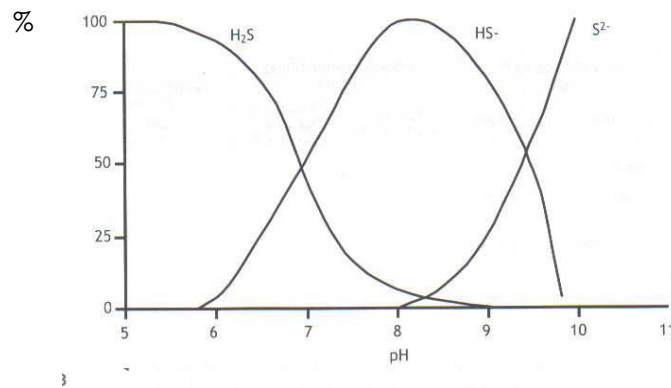


Fig. 3.8 – Variação das percentagens das espécies H₂S, HS⁻ e S²⁻, em função do pH.

Analisando o gráfico podem-se tirar as seguintes conclusões:

- Se o pH é inferior a 7, predomina o H₂S;
- Se o pH está compreendido entre 7 e 9, há equilíbrio entre H₂S e HS⁻;
- Se o pH está compreendido entre 9 e 12, a concentração de H₂S é muito pequena;
- Se o pH for igual a 12, existe só S²⁻.

Existem também nestas águas alguns aniões importantes, tais como: cloreto, sulfato, tiosulfato, carbonato, silicato e catiões como o sódio e cálcio. Estão ainda presentes alguns gases, como o gás carbónico, o azoto, o radão, etc. e alguns oligoelementos [12,14]. A par da constituição mineral das águas existe também um certo depósito de enxofre e matéria orgânica e inorgânica, de que se destacam os feldspatos, micas e algas que conferem à água uma untuosidade própria. Há, além disso, uma flora de microorganismos que globalmente recebe o nome de "sulfuraria" [12,14,15].

3.3.2. PROPRIEDADES

As águas sulfurosas apresentam um cheiro característico com intensidade variável, conforme o conteúdo em ácido sulfídrico, bem como o maior ou menor contacto com o ar.

O sabor é igualmente característico, dependendo dos restantes componentes mineralizadores. Têm uma untuosidade própria. Em grandes volumes, apresentam uma cor amarelo-esverdeada ou azulada, segundo o grau de oxidação do enxofre [12].

A temperatura é variável, sendo, nalguns casos, superior a 45°C. O enxofre, elemento característico deste tipo de águas, é absorvido por via digestiva, através do aparelho respiratório e ainda através da pele. Esta absorção é explicada pela grande solubilidade e difusibilidade nos lipóides. A absorção intestinal dos sulfuretos dá-se a nível do intestino delgado, mas o enxofre bivalente pode ser absorvido através da pele ou ainda por via percutânea. O enxofre é então absorvido por qualquer uma destas formas, principalmente na forma hidrogenossulfureto. O enxofre chega, normalmente, à intimidade dos tecidos na forma de compostos orgânicos como, por exemplo, aminoácidos, cistina, e metionina.

Nesta e noutras formas, o enxofre bivalente serve para formar albuminas sulfuradas, como a insulina e as hormonas do lóbulo posterior da hipófise [12].

A sua eliminação é feita na forma de sulfatos e apenas em muito pequenas quantidades, é eliminado na forma de H_2S , pela urina, pulmões e pele. Na sua maior parte é eliminado como produto de oxidação pelas vias biliares, intestinos e vias urinárias. No entanto, parte dos sulfatos permanece no organismo na forma de carboidratos complexos. Entre estes, refere-se o ácido condroitinossulfúrico que forma o componente principal do tecido cartilaginoso e unido à albumina também o da mucina do líquido sinovial.

A principal acção farmacodinâmica do enxofre parece ser a captação de hidrogénio e oxigénio, para formar respectivamente, hidrogenossulfureto e derivados oxidados como sulfitos e sulfatos, podendo assim intervir em processos de oxidação e redução [12,14].

O enxofre tem ainda uma acção antitóxica geral a nível hepático, acção anti-anafilática e anti-alérgica, uma acção de estimulação metabólica, que se traduz por uma maior eliminação do azoto, creatinina e ureia pela urina, tanto o tratamento se faça por via oral ou por balneação. Apresentam também um efeito hipoglicemiante com conseqüente aumento das reservas glicogénicas hepáticas e musculares assim como uma importante acção trófica sobre os tecidos articulares [12].

3.3.3. INDICAÇÕES TERAPÊUTICAS PRINCIPAIS

As principais indicações terapêuticas são [12,16]:

- Doenças reumáticas e músculo-esqueléticas:

Reumatismos crónicos inflamatórios ou artrites crónicas, reumatismos crónicos degenerativos ou artroses, reumatismos para-articulares e sequelas de traumatismos.

- Doenças do aparelho respiratório:

Rinites mucopurulentas e atróficas, sinusites purulentas crónicas, faringites crónicas e recidivantes, amigdalites, laringites e bronquites crónicas, otites serosas crónicas de repetição e preparação de intervenção cirúrgica.

- Doenças de pele:

Eczemas, pruridos, acne, psoríase e dermatoses diversas, nomeadamente, seborreias.

- Doenças do aparelho digestivo.
- Doenças metabólicas.
- Doenças do aparelho circulatório.

Existem, contudo, algumas contra-indicações [12,13], tais como:

- Doenças reumáticas e músculo-esqueléticas:

Reumatismos agudos, doenças degenerativas malignas e afecções ósseas benignas e malignas.

- Doenças do aparelho respiratório:

Asma brônquica de agravamento recente, asma de origem cardíaca, fibrose pulmonar e malformações do aparelho respiratório.

- Doenças da pele:

Cancro cutâneo, micose fungóide, tuberculose cutânea, dermatozonoses, dermatomicoses, processos cutâneos determinados por vírus ou bactérias e lúpus eritematoso.

4. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA SULFUROSA EM CONDIÇÕES AERÓBIAS E ANAERÓBIAS

4.1. O ENXOFRE NA ÁGUA

Chama-se Química Aquática ao ramo da Química Ambiental que estuda os fenómenos químicos na água [19]. Na sua maior parte, trata de fenómenos químicos relacionados com as chamadas “águas naturais”, sendo estas as águas dos rios, lagos, oceanos, aquíferos subterrâneos e as existentes nos solos, nas rochas e nos sistemas vivos. Este ramo da Química Ambiental tem grande interesse porque, para além de estudar a composição química da água, estuda também os fenómenos que determinam a distribuição e circulação das espécies químicas existentes nas águas naturais.

Todas as águas naturais possuem, em graus distintos, um conjunto de sais em solução. As águas subterrâneas possuem, em geral, teores mais elevados do que as águas superficiais, por estarem intimamente expostas ao contacto dos materiais solúveis presentes no solo e nas rochas. Em regiões onde chove muito a salinização das águas é menor do que em regiões onde chove pouco.

O odor e o sabor de uma água dependem dos sais e dos gases dissolvidos. Na tabela 4.1 apresenta-se o sabor conferido à água pela presença de algumas substâncias [20].

TABELA 4.1 – Sabor conferido à água pela presença de algumas substâncias

SUBSTÂNCIA	SABOR
Cloreto de sódio ($NaCl$)	Salgado
Sulfato de sódio (Na_2SO_4)	Ligeiramente salgado
Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$)	Ligeiramente salgado e doce
Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	Amargo e salgado
Sulfato de cálcio ($CaSO_4$)	Ligeiramente amargo
Cloreto de cálcio ($CaCl_2$)	Fortemente amargo
Sulfato de magnésio ($MgSO_4$)	Ligeiramente amargo em saturação
Cloreto de magnésio ($MgCl_2$)	Amargo e doce
Dióxido de carbono (CO_2)	Picante

De um modo geral, as águas subterrâneas são desprovidas de odor. No entanto, algumas fontes termais exalam cheiro a “ovo podre” devido ao seu conteúdo de H_2S .

As reacções químicas que ocorrem na água e as espécies químicas nela encontradas estão fortemente relacionadas com o ambiente onde está a água. A química da água exposta ao ar é diferente da da água não exposta ao ar. Também os microorganismos desempenham um papel determinante na sua composição.

No meio aquático ocorrem vários tipos de transformações químicas: reacções ácido - base, reacções de complexação, reacções de precipitação e reacções de oxidação – redução. No esquema da figura 4.1 apresentam-se alguns dos processos químicos característicos do meio aquático [19].

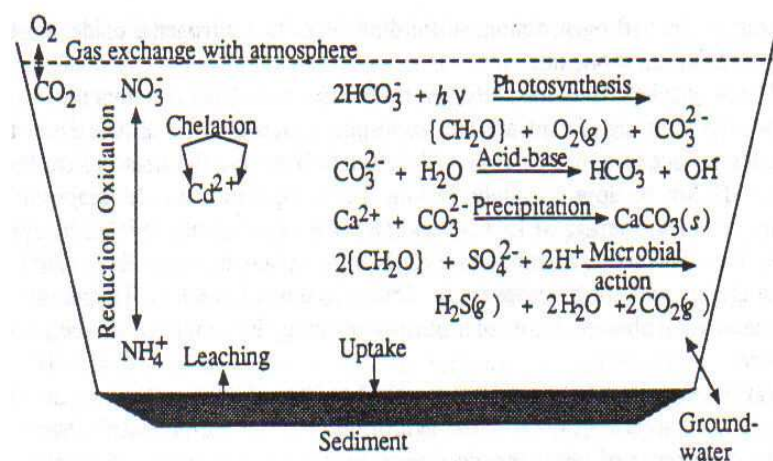


Fig. 4.1 – Processos químicos no meio aquático

O enxofre é um elemento essencial, relativamente abundante. É um componente da poluição do ar, particularmente nas áreas mais industrializadas. Nos sistemas ambientais encontram-se vários estados de oxidação para o enxofre. O estado mais estável em condições aeróbias é $S(VI)$ presente no SO_3 e nos sulfatos (SO_4^{2-}). A forma reduzida $S(-II)$ encontra-se nos sulfuretos orgânicos, incluindo alguns aminoácidos, no H_2S e nos sulfuretos metálicos [21].

A maior parte do enxofre nas águas naturais ocorre na forma SO_4^{2-} . O sulfureto está presente na água geralmente como resultado da poluição industrial ou por redução do SO_4^{2-} por bactérias anaeróbias. A ocorrência de

SO_3^{2-} nas águas naturais é rara porque o SO_3^{2-} é rapidamente oxidado, pelo ar, a SO_4^{2-} . Geralmente as formas reduzidas, $S_2O_3^{2-}$ e $S_4O_6^{2-}$, só existem quando produzidas nos solos tratados com enxofre elementar. Além do enxofre orgânico, algumas águas podem conter pequenas quantidades de enxofre orgânico [22].

Analisando o ciclo do enxofre, Fig. 4.2, verifica-se que este é relativamente complexo [19]. Está relacionado com o ciclo do oxigénio, uma vez que o oxigénio e o enxofre se combinam. Entre as espécies envolvidas, distinguem-se o sulfureto de hidrogénio, H_2S , e o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , principal componente das chuvas ácidas.

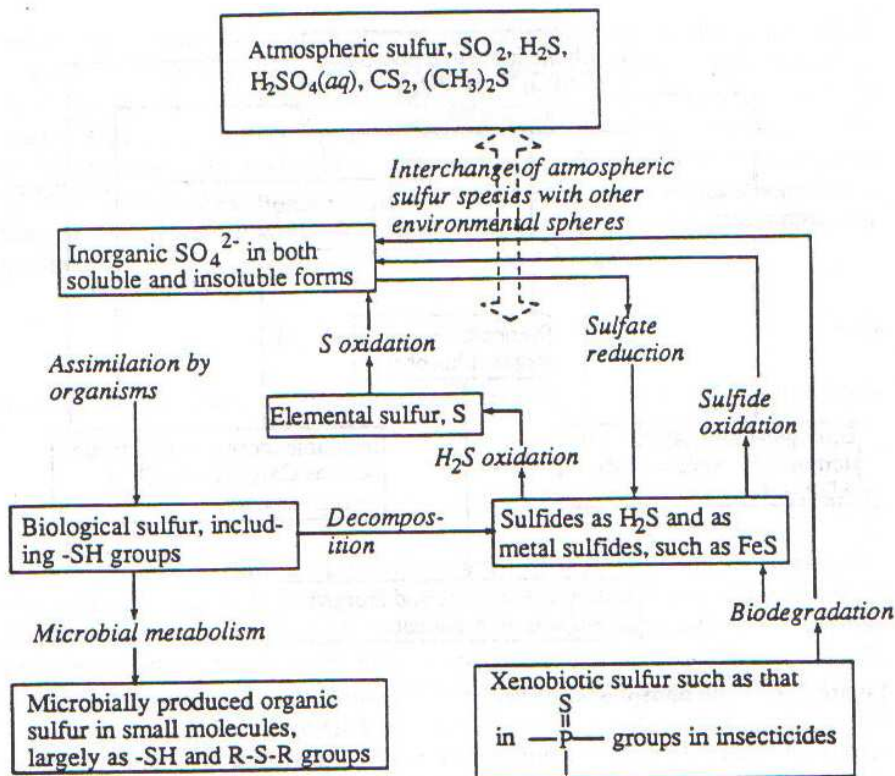


Fig. 4.2 – Ciclo do enxofre evidenciando alguns processos químicos.

A figura 4.3 mostra as inter-relações entre os vários processos de oxidação e redução em que os microorganismos estão envolvidos [23].

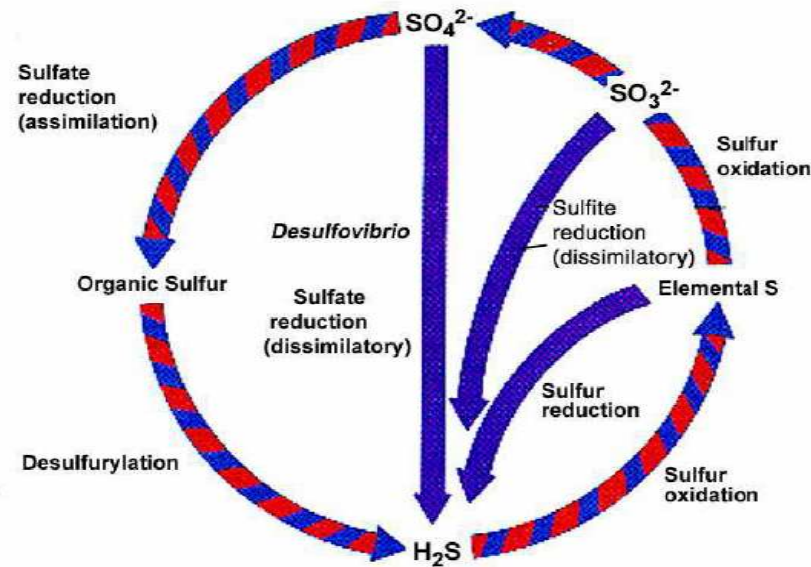


Fig. 4.3 - Ciclo do enxofre referente aos processos pelos quais são responsáveis os microorganismos.

Fazendo uma sistematização, poder-se-á relacionar cada um dos processos com o tipo de microorganismos responsáveis. Assim, tem-se:

- A oxidação do enxofre ($S^0 \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$), da responsabilidade dos *Thiobacillus*, *Beggiatoa* e *Sulfolobus* (aeróbia) e de bactérias fotoautotróficas (anaeróbias);
- A redução assimilatória do sulfato ($SO_4^{2-} \rightarrow -SH$ proteínas), cuja responsabilidade é de microorganismos aeróbios e anaeróbios;
- A dessulfurilação ($-SH \rightarrow H_2S$) causada por microorganismos aeróbios e anaeróbios;
- A oxidação do H_2S ($H_2S \rightarrow S^0$) fruto da actividade dos *Thiobacillus*, *Thiothrix* e *Beggiatoa* (anaeróbias) e *Chlorobium* e *Chromatium* (fotoautotróficas anaeróbias);
- A redução dissimilatória do sulfato ($SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$) provocada pelas anaeróbias restritas *Desulfovibrio* e *Desulfobactérias* (bactérias sulfatoredutoras);
- A redução do enxofre elementar ($S^0 \rightarrow H_2S$) produzida pelas *Desulfuromonas* (anaeróbia estrita), arqueobactérias termofílicas e cianobactérias.

Uma grande parte do SO_2 provém da combustão dos contaminantes sulfurosos do petróleo. Outra parte dos óxidos de enxofre tem origem na actividade vulcânica, em processos químicos e na incineração. O dióxido de enxofre é também formado a partir do H_2S , que é libertado para a atmosfera, dos vulcões e da decomposição anaeróbia da matéria orgânica nos solos e sedimentos.

O SO_2 e o SO_3 têm tempos de residência na atmosfera relativamente curtos, mais ou menos 2 dias, dependendo das condições de precipitação [21].

O dióxido de enxofre é termodinamicamente mais instável do que o trióxido de enxofre, em condições naturais. Contudo, na atmosfera a oxidação do SO_2 a SO_3 é relativamente lenta. As reacções destes gases com a água originam H_2SO_3 e H_2SO_4 , respectivamente, ácidos responsáveis pelo aparecimento das chuvas ácidas.

Os compostos orgânicos de enxofre libertam para a atmosfera, através de processos biológicos, H_2S , CS_2 , OCS , CH_3SCH_3 , CH_3SH e CH_3SSCH_3 . Os três primeiros são emitidos principalmente dos sistemas anaeróbios da água enquanto que o quarto é produto do fitoplacton do oceano e constitui a maior fonte biogénica de compostos de enxofre na atmosfera.

Na tabela 4.II, apresentam-se algumas quantidades estimadas de enxofre emitido, por ano, para a atmosfera [21].

TABELA 4.II – Massa estimada de emissões de enxofre, por ano

FONTE	EMISSÕES DE ENXOFRE($gx10^{12}/ano$)
Antropogénica	
Combustão	113
Indústria Química	29
Vulcânica	28
Biogénica	
Terra	18
Mar	39

Verifica-se que as principais fontes de enxofre são de origem antropogénica e que a actividade vulcânica também dá um contributo importante.

4.2. REACÇÕES DE OXIDAÇÃO - REDUÇÃO ENVOLVENDO ENXOFRE

As reacções de oxidação – redução envolvem mudanças nos estados de oxidação dos elementos envolvidos e, por conseguinte, alterações nos valores dos potenciais redox dos respectivos sistemas. O potencial, E , de um par redox, M / M^{n+} , é dado por um valor numérico baseado numa célula electroquímica na qual M está em equilíbrio com os seus iões, conforme indicado na equação (4.1).



O potencial é medido em relação a um par de referência, H_2 / H^+ , para o qual se convencionou um valor de potencial padrão exactamente zero volts, a qualquer temperatura.



O potencial relaciona-se com a variação de energia livre de Gibbs do processo pela relação

$$\Delta G = -nFE \quad (4.3)$$

onde F é a constante de Faraday e n é o número de electrões envolvidos na transferência. Nos processos espontâneos, os potenciais são positivos e a variação de energia livre é negativa.

Chama-se potencial padrão ao potencial que se refere a uma reacção em que os reagentes e produtos têm concentrações unitárias, mais exactamente, actividades unitárias.

O potencial varia com a concentração de acordo com a Equação de Nernst que, para o processo descrito pela reacção (4.1), é, a 25°C,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] \quad (4.4)$$

onde R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. Os potenciais nesta escala também se podem representar por E_H .

Pode-se considerar uma grandeza, pE , que se define formalmente por [21]:

$$pE = -\log(\text{actividade dos } e^-) \quad (4.5)$$

Apesar de não existirem electrões livres em sistemas químicos típicos, o valor de pE representa uma medida das propriedades oxidantes ou redutoras da solução. O valor de pE dá uma indicação quantitativa das condições de oxidação ou redução necessárias para que um dado estado de oxidação de um elemento seja estável. A quantidade pE é adimensional, análoga ao pH , enquanto que E é uma grandeza medida em volt (V). Na prática, pE é calculado, a 25°C, pela expressão

$$pE = \frac{E}{\left(\frac{RT}{F}\right)\ln 10} = \frac{E}{0,059} \quad (4.6)$$

Relaciona-se com a energia livre de Gibbs através da expressão [19]

$$\Delta G = -2,303nRT(pE) \quad (4.7)$$

Por exemplo, o valor de pE para o oxigénio em meio aquoso pode ser calculado com base na equação de eléctrodo, em meio ácido:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \log\left([H^+]^4 p_{O_2}\right) \quad (4.9)$$

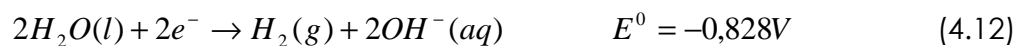
Em condições de equilíbrio com a atmosfera, onde a pressão parcial do oxigénio é 0,21 atm,

$$pE = \frac{1,229}{0,059} + \frac{4(-pH) + \log 0,21}{4} \quad (4.10)$$

Para um valor de pH igual a 8, o valor de pE para as águas naturais é 12,6.

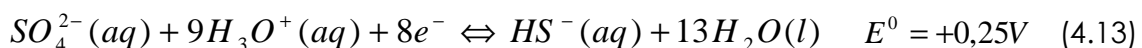
Assim, pode-se concluir que, na ausência de outros agentes oxidantes, o poder oxidante duma água é, de facto, determinado pela concentração de oxigénio dissolvido.

O poder oxidante ou redutor numa solução aquosa é condicionado pelo facto de a água, ela própria, poder ser oxidada ou reduzida, de acordo com as seguintes equações:



Assim, verifica-se que os valores de pE dependem do pH e das pressões parciais de equilíbrio do oxigénio ou do hidrogénio.

Um outro exemplo de aplicação do pE é o estudo do equilíbrio entre o ião sulfato, S(IV), e o sulfureto, S(-II). As condições sob as quais o sulfato ou o sulfureto predominam em solução aquosa podem ser relacionadas com o valor de pH . A reacção de equilíbrio é:



Para valores de pH com interesse ambiental, a forma predominante do sulfureto é HS^- . As espécies sulfito e o enxofre elementar são desprezadas porque em muitas das situações da química do enxofre, em meio aquoso, elas não são significativas.

Para a equação (4.13) pode escrever-se

$$pE = \frac{E^0}{0,059} + \frac{1}{8} \log \frac{[SO_4^{2-}] \times [H_3O^+]^9}{[HS^-]} \quad (4.14)$$

$$pE = 4,24 + \frac{1}{8} \log \frac{[SO_4^{2-}]}{[HS^-]} - \frac{9}{8} pH \quad (4.15)$$

Para $pH = 8$, tem-se:

$$pE = -4,76 + \frac{1}{8} \log \left[\frac{SO_4^{2-}}{HS^-} \right] \quad (4.16)$$

Verifica-se que, quando $pE = -4,76$, as concentrações de SO_4^{2-} e HS^- são iguais. Também se verifica que, para água saturada de oxigénio, quando $pE = 12,6$, a razão $\frac{[SO_4^{2-}]}{[HS^-]}$ é muito grande, sendo $\log \frac{[SO_4^{2-}]}{[HS^-]} = 138,9$. Isto significa que a espécie dominante, portanto a mais estável, é SO_4^{2-} . Este facto pode ser observado elaborando um gráfico pE vs \log concentração para as espécies SO_4^{2-} e HS^- . Na figura 4.4 está representado o referido gráfico para $pH = 10$ [21].

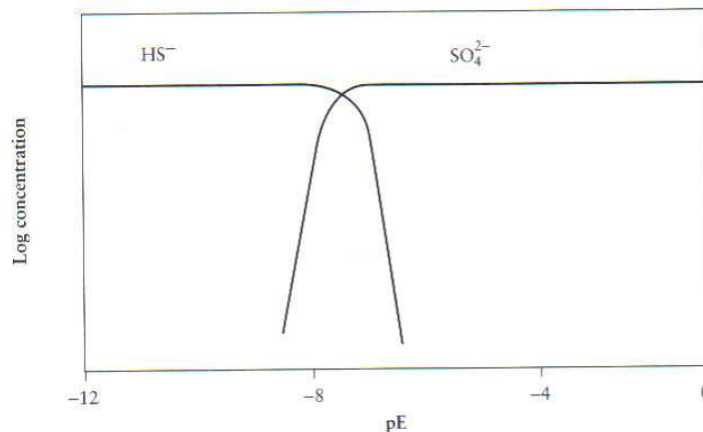


Fig. 4.4 – Concentração de algumas espécies de enxofre em função de pE , a pH 10.

A este valor de pH , o $S(-II)$ existe na forma HS^- predominantemente para valores de pE inferiores a -7 e a espécie SO_4^{2-} existe predominantemente para valores de pE superiores a -7 .

A tabela 4.III apresenta os valores de pE^0 de algumas reacções importantes que ocorrem na água e envolvem o elemento enxofre [19].

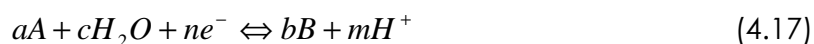
TABELA 4.III – Valores de pE^0 para algumas reacções redox importantes nas águas naturais envolvendo enxofre, a 25°C.

REACÇÃO	pE^0	$pE^0(w)^a$
$\frac{1}{6}SO_4^{2-} + \frac{4}{3}H^+(w) + e^- \Leftrightarrow \frac{1}{6}S(s) + \frac{2}{3}H_2O$	+6,03	-3,30
$\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{5}{4}H^+(w) + e^- \Leftrightarrow \frac{1}{8}H_2S(g) + \frac{1}{2}H_2O$	+5,75	-3,50
$\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+ + e^- \Leftrightarrow \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	+4,13	-3,75
$\frac{1}{2}S(s) + H^+(w) + e^- \Leftrightarrow \frac{1}{2}H_2S(g)$	+2,89	-4,11

^a(w) indica $a_{H^+} = 1,00 \times 10^{-7} M$ e $pE^0(w)$ é pE para $a_{H^+} = 1,00 \times 10^{-7} M$

Para uma reacção electroquímica envolvendo gases e/ou espécies dissolvidas, tal como para uma reacção química, existe uma constante de equilíbrio cujo valor depende da temperatura. Enquanto que para as reacções químicas a constante depende também das pressões parciais (ou fugacidades) das espécies gasosas envolvidas e das concentrações (ou actividades) das espécies dissolvidas, para as reacções electroquímicas a constante depende ainda duma diferença de potencial (potencial de eléctrodo) [24].

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



Assim, verifica-se que o equilíbrio depende da concentração dos iões H^+ e do número de electrões envolvidos. Na prática, pode-se concluir que:

- O pH será uma medida do efeito dos iões H^+ ;
- A tensão de eléctrodo (ou potencial de eléctrodo, E , será uma medida do efeito do número de electrões.

Com base nesta análise, Pourbaix propôs uma representação gráfica em que o potencial, E , é expresso em função do pH [21]. O diagrama está dividido em regiões e cada região do diagrama representa as condições de

E e pH para as quais uma determinada espécie química é estável. A esta forma de representação chama-se Diagrama de Pourbaix. Na figura 4.5 apresenta-se este diagrama para o caso do enxofre [21].

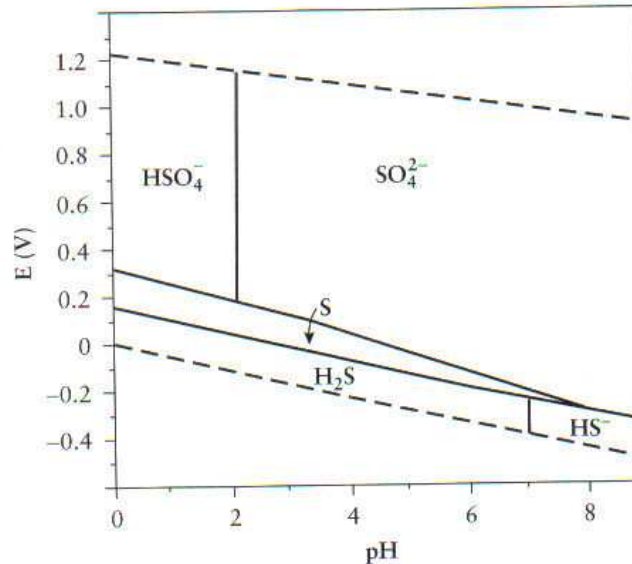


Fig. 4.5 – Diagrama de Pourbaix para o sistema enxofre

Uma linha vertical no diagrama representa uma reacção ácido-base que, segundo Pourbaix, é uma reacção química. Uma linha horizontal representa uma reacção redox que é independente do pH . As linhas oblíquas representam reacções redox que dependem do pH . O declive depende do número de electrões e de iões hidrogénio envolvidos na reacção. As linhas determinam as condições para as quais as concentrações das espécies solúveis envolvidas são iguais. De um lado e do outro da linha predomina uma das espécies. As linhas a tracejado representam os limites de estabilidade para a água.

5. MÉTODO EXPERIMENTAL

5.1. DESCRIÇÃO

Tendo em vista o estudo do comportamento das águas termais sulfurosas, quando afastadas do local onde naturalmente existem, foram feitas determinações de vários parâmetros em amostras de água provenientes das Termas de Manteigas na Serra da Estrela, e em soluções de sulfureto de sódio preparadas em laboratório, com teores em sulfureto próximos dos valores das águas termais utilizadas.

Uma vez que não se pretende fazer uma caracterização completa deste tipo de água, foram seleccionados parâmetros que permitissem tirar algumas conclusões sobre a forma como a concentração das espécies em que existe o enxofre nestas águas evolui com o decorrer do tempo quando estas permanecem expostas ao ar e rolhadas e compará-las com a análise das mesmas grandezas no caso das soluções, quando nas mesmas condições. As análises efectuadas foram a determinação do pH, a determinação da condutibilidade, a determinação do potencial redox, a determinação do teor em sulfureto e a determinação do teor em sulfato.

Os métodos utilizados foram seleccionados tendo como base dados relativos às águas das Termas de Manteigas constantes de trabalhos realizados anteriormente [25].

5.2. ANÁLISES

5.2.1. DETERMINAÇÃO DO pH

A determinação do pH é uma das mais comuns e importantes determinações no contexto da química da água.

O pH de uma solução é uma grandeza que está relacionada com a concentração dos iões H^+ presentes na solução. Define-se por:

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (5.1)$$

onde a_{H^+} indica a actividade do ião H^+ na solução que, por sua vez, está relacionada com a concentração, C_{H^+} , através do coeficiente de actividade, f_H ($a_{H^+} = C_{H^+} \cdot f_H$).

Para determinar o valor de pH pode usar-se um potenciómetro no qual o eléctrodo utilizado seja sensível à presença dos iões hidrogénio. Este tipo de eléctrodos chamam-se eléctrodos indicadores.

No caso de estarem envolvidos os iões hidrogénio, pode-se utilizar um eléctrodo de hidrogénio, mas um eléctrodo de vidro também pode ser utilizado sem que haja inconvenientes, sendo mais fácil de manusear [26]. Este eléctrodo é um exemplo de eléctrodos de membrana no qual o potencial desenvolvido entre a superfície de uma membrana de vidro e uma solução é uma função linear do pH da solução, de modo que pode ser utilizado para a medida da concentração do ião hidrogénio na solução.

O eléctrodo de vidro, (Fig. 5.1) [27], é o mais amplamente utilizado, dos eléctrodos que respondem ao ião hidrogénio. É constituído por um bolbo de vidro no qual se introduz ácido clorídrico (0,1M). Dentro do tubo, insere-se um eléctrodo de prata-cloreto de prata que permite que o circuito se feche quando o bolbo é mergulhado na solução cujo pH se pretende determinar. A concentração do ácido clorídrico, no interior do bolbo, é mantida constante garantindo, assim, que o potencial do eléctrodo de prata-cloreto de prata e o potencial entre a solução do ácido clorídrico e a superfície interna do bolbo de vidro se mantenham constantes. Desta forma, só poderá variar o potencial que se estabelece entre a superfície externa do bolbo de vidro e a solução, dependendo o potencial global apenas deste último. Na fig. 5.1 está representado o eléctrodo de vidro simples e o combinado [27].

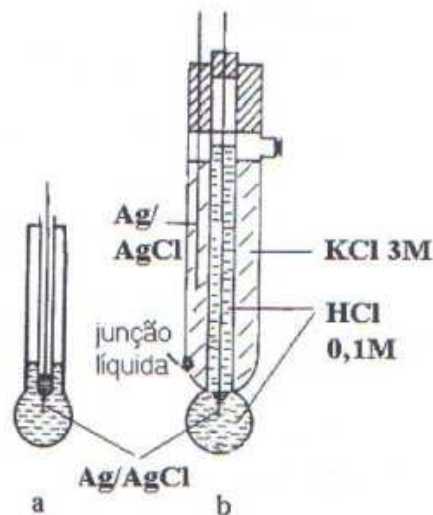
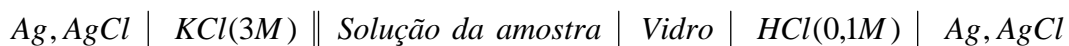


Fig. 5.1 – Eléctrodos de vidro medidores de pH: **a** – simples; **b** – combinado

Para se medir a concentração do ião hidrogénio (ou o pH), o eléctrodo de vidro deve ser combinado com um eléctrodo de referência, utilizando-se actualmente, com maior frequência, o eléctrodo de prata-cloreto de prata, resultando a pilha



Por uma questão prática, foram desenvolvidos eléctrodos combinados em que o eléctrodo de vidro e o de referência constituem uma única unidade, tornando-se o seu uso muito mais fácil do que usando os dois eléctrodos em separado.

O eléctrodo de vidro não permite uma relação directa entre a medida do potencial do eléctrodo e o pH da solução. Na realidade, o valor do potencial, E , é dado, em função do pH e a 25 °C, por:

$$E = k - 0,0591pH \quad (5.2)$$

onde k é uma constante dependente da natureza do vidro utilizado na construção da membrana e do carácter individual de cada eléctrodo: o seu valor pode variar com o tempo. Esta variação com o tempo está relacionada com a existência de um "potencial de assimetria" no eléctrodo de vidro, determinado pelas diferentes respostas das superfícies interna e externa do bulbo de vidro para mudanças da actividade do ião hidrogénio [28]. Desta forma, não se pode atribuir a k um valor constante.

Assim, é necessário proceder-se à calibração do eléctrodo. Para tal, usa-se a função do aparelho correspondente à "calibração" para, depois de introduzido o eléctrodo numa solução tampão de valor de pH definido, o valor registado ser ajustado ao valor real do pH do tampão (normalmente 4 e 7).

O uso de eléctrodos de vidro tem resultados muito satisfatórios num intervalo de pH entre 1 e 9, mas em soluções de alcalinidade mais elevada acontece o chamado "erro alcalino" com tendência para obtenção de valores de pH inferiores aos reais. Este erro aumenta com o aumento da concentração de iões de metais alcalinos na solução [27]. Nas soluções com valor de pH inferior a 0,5, acontece o chamado "erro ácido", causando leituras que correspondem a valores de pH superiores aos reais [29]. Além destes erros, ainda poderão existir outros causados por desidratação da membrana, variação do potencial de junção e erro no valor do pH das soluções padrão tampão utilizadas na calibração.

A Equação de Nernst mostra que o potencial depende da temperatura da solução. Por isso, o medidor de pH inclui um sistema controlador que permite o ajuste do valor de pH ao correspondente à temperatura da solução.

Para a determinação do valor de pH, foi usado um medidor de pH de bancada da marca Metrohm, modelo 744 (Fig. 5.2 – **(a)**) e o eléctrodo, marca Metrohm, referência 6.0228.000 (Fig. 5.2 – **(b)**).



Fig. 5.2 – Medidor de pH, Metrohm, modelo 744 **(a)** e eléctrodo, Metrohm, ref^a 0.0228.000 **(b)**.

A determinação do pH está sujeita a interferências, nomeadamente, devidas à variação de temperatura. Este facto pode produzir efeitos de dois tipos: mecânico, causado por mudanças nas propriedades físicas dos

eléctrodos e químico causado por mudanças no equilíbrio químico, por exemplo, sobre os tampões de pH [28].

5.2.2. DETERMINAÇÃO DA CONDUTIBILIDADE

A condutibilidade de uma solução electrolítica, a uma dada temperatura, depende somente dos iões presentes e da sua concentração. Quando uma solução de um electrólito é diluída, a condutibilidade é menor porque diminui o número de iões por unidade de volume de solução. Isto deve-se, no caso de electrólitos fortes, à diminuição das forças interiónicas e, no caso de electrólitos fracos, a um aumento do grau de dissociação [28]. Quando aumenta a temperatura, a condutibilidade de uma solução também aumenta.

Em relação a uma água natural, quando se comparam condutibilidades, fica-se com informação sobre a quantidade relativa de iões presentes em cada unidade de volume das soluções comparadas.

A condutimetria é um método eléctrico de análise que se baseia na medição da resistência eléctrica oferecida por uma solução à passagem de corrente eléctrica. Fundamenta-se na lei de Ohm que diz que existe uma razão constante entre a diferença de potencial (V) aplicada nos terminais de um condutor e a intensidade de corrente (I) que o percorre:

$$\frac{V}{I} = R \quad (5.3)$$

onde R é a resistência eléctrica, expressa em ohm.

O recíproco da resistência é chamada condutância (G) e é medida em ohm^{-1} . Para esta unidade foi proposto o nome siemens (S).

A resistência de uma amostra de material de comprimento l e área de secção a é dada por

$$R = \rho \frac{l}{a} \Leftrightarrow \rho = R \frac{a}{l} \quad (5.4)$$

onde ρ é a resistividade do material, expressa em ohm.m ($\Omega.m$).

O recíproco da resistividade é a condutibilidade, k , que, em unidades SI, é a condutância de um metro cúbico da substância e expressa-se nas unidades S.m^{-1} . A unidade mais comum para a condutibilidade é o S.cm^{-1} . A

grandeza l/a (ou θ) é uma constante para cada célula e denomina-se constante da célula.

Pode-se, no entanto, definir a condutibilidade molar (Λ) de um electrólito como sendo a condutibilidade devida a uma mol de substância e é dada por

$$\Lambda = 1000 \frac{k}{C} \quad (5.5)$$

onde C é a concentração da solução, expressa em mol/L.

No caso de electrólitos fortes, a condutibilidade molar aumenta à medida que a diluição aumenta, mas tende a aproximar-se de um valor limite chamado condutibilidade molar a diluição infinita, Λ_{∞} ; esta quantidade é representada por Λ_0 quando se considera a concentração em vez da diluição. A quantidade Λ_0 pode ser determinada por extrapolação, no caso de soluções diluídas de electrólitos fortes. No caso de electrólitos fracos, o método da extrapolação não pode ser utilizado para a determinação de Λ_0 , mas este pode ser calculado a partir das condutibilidades molares a diluição infinita dos respectivos iões usando-se a "lei da migração independente dos iões". A diluição infinita, os iões são independentes uns dos outros e cada um contribui com a sua parte para a condutibilidade total [28]. Assim,

$$\Lambda_0(\text{solução}) = \Lambda_0(\text{catião}) + \Lambda_0(\text{anião}) \quad (5.6)$$

Para se medir a condutibilidade de uma solução, 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.

No caso deste trabalho, a calibração foi feita com uma solução padrão de KCl 0,1M, cujo valor da condutibilidade deve ser igual a 11,67mS/cm [30]. A solução de KCl utilizada foi preparada com cloreto de potássio da marca Merck, grau de pureza 99,5%, previamente seco numa estufa, marca Memmert, a 105°C, durante 24 horas e depois arrefecido num excicador com sílica gel. A massa de sal necessária para a preparação da solução foi determinada numa balança analítica, marca Mettler, modelo AE 260 com uma precisão de $\pm 0,0001$ g (Fig. 5.3 - **(b)**).

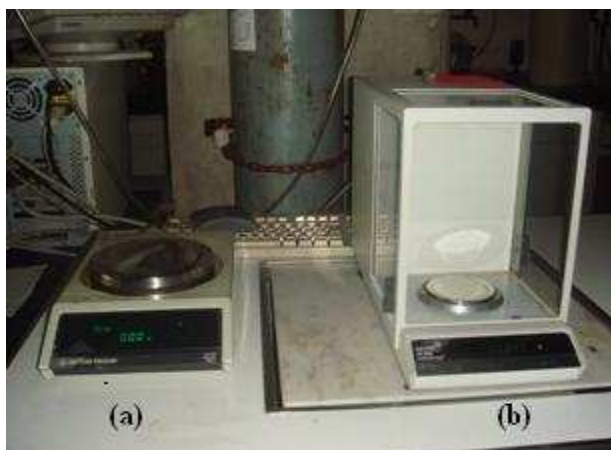


Fig. 5.3 – Balança electrónica Mettler PM 2000 **(a)** e balança analítica Mettler AE 260 **(b)**.

Para a determinação da condutibilidade usou-se um condutivímetro da marca Metrohm, modelo 660 (Fig. 5.4 – **(a)**) e uma célula, marca Metrohm com a referência 6.0901.110 (Fig. 5.4 – **(b)**).



Fig. 5.4 - Condutivímetro, Metrohm, modelo 660 **(a)** e célula, Metrohm, ref^a 6.0901.110 **(b)**

Uma das causas de erro na medida desta grandeza é o facto de a passagem da corrente eléctrica através da solução de electrólito poder produzir mudanças na composição da solução na vizinhança do eléctrodo e, deste modo, obterem-se valores de condutibilidade que não correspondem aos verdadeiros. Este efeito é devido à polarização causada pela electrólise. Deve-se, portanto, tentar reduzir ao mínimo os efeitos da polarização, usando

sempre corrente alternada, de modo que a extensão da electrólise e efeitos da polarização não sejam significativos.

5.2.3. DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL REDOX

As reacções redox desempenham um papel muito importante, quer nos sistemas biológicos, quer nos sistemas aquáticos. A reactividade e a mobilidade de elementos importantes dependem fortemente das condições redox do sistema em que existem.

Para medir o potencial redox de uma solução utiliza-se um eléctrodo indicador inerte e um eléctrodo de referência apropriado. O eléctrodo de referência tem por função fornecer um potencial conhecido e constante de modo que uma alteração do potencial da célula seja devida exclusivamente ao eléctrodo indicador. O eléctrodo indicador, idealmente, servirá apenas como dador e receptor de electrões em relação às espécies químicas oxidadas ou reduzidas existentes na solução [31]. Num equilíbrio redox, a diferença de potencial entre um eléctrodo indicador ideal e o eléctrodo de referência é igual ao potencial redox do sistema. No caso dos meios aquosos, e em particular das águas naturais, não existem eléctrodos indicadores com comportamento ideal.

A diferença de potencial medida numa solução entre um eléctrodo indicador inerte e o eléctrodo de referência não é igual ao potencial, E , uma propriedade termodinâmica da solução [31]. O facto de poder existir um conjunto de reacções à superfície do eléctrodo é apenas um dos aspectos que podem interferir no resultado.

Embora a medição do potencial redox, E , na água não levante qualquer dificuldade, muitos factores dificultam a interpretação dos valores medidos.

- A ocorrência de reacções irreversíveis;
- A contaminação do eléctrodo;
- A presença de múltiplos pares redox;
- Pequenas variações de corrente eléctrica;
- A presença de pares redox inertes.

Apesar destas limitações, o conhecimento do valor do potencial redox, quando correctamente interpretado, pode fornecer informações muito úteis sobre a química da água.

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

Neste trabalho foi usado um eléctrodo de platina como eléctrodo indicador e o eléctrodo de $Ag / AgCl$ como eléctrodo de referência [31].

Para testar a resposta do eléctrodo, utilizaram-se soluções padrão estáveis, cujo potencial redox se conhece exactamente para o par eléctrodo indicador e de referência específicos e para a temperatura a que a medição é efectuada.

Os potenciais das amostras são determinados em relação ao eléctrodo de referência utilizado ($Ag, AgCl$). No entanto, esses valores devem ser corrigidos, utilizando os valores teóricos do potencial da solução padrão em relação ao eléctrodo de referência padrão de hidrogénio e o valor determinado para esta solução à temperatura da experiência. Assim, o valor do potencial da solução é determinado, utilizando a seguinte relação [31]:

$$E_{h(sistema)} = E_{observado} + E_{href^a\ padrão} - E_{ref^a\ observado} \quad (5.7)$$

onde :

$E_{observado}$ - valor do potencial da amostra medido em relação ao eléctrodo de referência utilizado,

$E_{href^a\ padrão}$ - valor teórico do potencial da solução padrão em relação ao eléctrodo de referência padrão de hidrogénio,

$E_{ref^a\ observado}$ - valor do potencial da solução padrão medido em relação ao eléctrodo de referência utilizado.

Utilizou-se a solução redox padrão, marca Metrohm, ref^o 6.2306.020

($E = 250 \pm 5(20^{\circ}C)mV - vs\ Ag / AgCl, C_{KCl} = 3M$).

Para efectuar as determinações utilizou-se um potenciómetro da marca Metrohm, modelo 654 (Fig. 5.5 – **(a)**) e o eléctrodo combinado de platina e prata/cloreto de prata, marca Metrohm e referência 6.0420.100 (Fig. 5.5 – **(b)**).



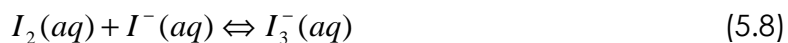
Fig. 5.5 – Potenciómetro, Metrohm, modelo 654 **(a)**, eléctrodo, Metrohm, ref^o 6.0420.100 **(b)** e solução redox padrão, Metrohm, ref^o 6.2306.020 **(c)**.

5.2.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR EM SULFURETO – TITULAÇÃO IODOMÉTRICA

O método de titulação iodométrica directo (por vezes chamado iodimetria) refere-se às titulações com uma solução padrão de iodo. O método de titulação iodométrica indirecto (algumas vezes chamado iodometria) consiste na titulação do iodo libertado em reacções químicas [28].

Na maior parte das titulações indirectas (método utilizado neste trabalho), utiliza-se uma solução de iodo em iodeto de potássio, e a espécie reactiva é, portanto, o ião triiodeto, I_3^- .

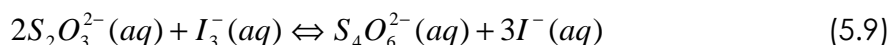
O iodo é muito pouco solúvel em água. Além disso, as soluções aquosas de iodo têm uma apreciável pressão de vapor de iodo; por esta razão, a concentração decresce ligeiramente, por causa da volatilização, durante a manipulação. Estas dificuldades são ultrapassadas dissolvendo-se o iodo numa solução aquosa de iodeto de potássio. O iodo dissolve-se facilmente em soluções de iodeto de potássio, aumentando a solubilidade com o aumento da concentração de iodeto [28]. O aumento da solubilidade é devido à formação do ião triiodeto,



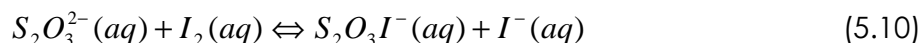
Apesar da solução resultante ter uma reduzida pressão de vapor, a perda por volatilização pode ser considerável, caso não se tomem algumas precauções, nomeadamente, manter sempre o frasco que contém a solução bem rolhado.

Quando a solução de iodo em iodeto é titulada com um redutor, o iodo livre reage com o agente redutor, deslocando o equilíbrio (5.8) para a esquerda e, no final, todo o triiodeto é decomposto e a solução comporta-se como se fosse uma solução de iodo livre. A solução de iodo pode ser padronizada com uma solução de tiosulfato de sódio, previamente padronizada com biiodato de potássio.

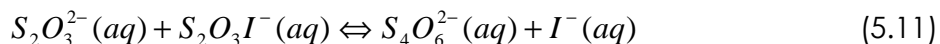
A reacção global que ocorre, em meio ácido, durante a titulação é:



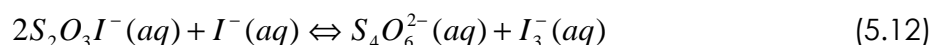
Admite-se que se forma o intermediário incolor $S_2O_3I^-$, pela reacção reversível:



Este intermediário reage com o ião tiosulfato para fornecer a etapa principal da reacção global:



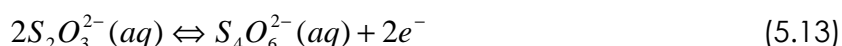
Este intermediário também reage com o ião iodeto:



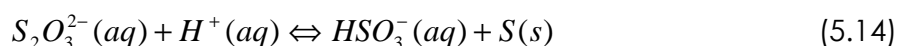
Esta reacção explica o reaparecimento do iodo após o ponto final da titulação de soluções muito diluídas de iodo com tiosulfato.

Na titulação dos sulfuretos, utiliza-se como titulante uma solução de tiosulfato de sódio, previamente titulada com uma solução padrão de biiodato de potássio [31].

O tiosulfato de sódio pode existir num estado de pureza elevado, mas a água que poderá estar presente é sempre difícil de quantificar, não sendo, portanto, uma substância adequada como padrão primário. O tiosulfato funciona como redutor, conforme a semi-equação (5.13).

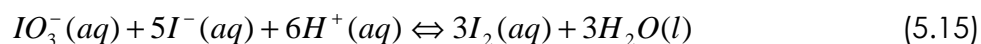


Antes de ser padronizada, devem-se ter alguns cuidados que permitem uma maior estabilidade da solução. Deve-se utilizar água fervida, porque a água destilada possui um excesso de dióxido de carbono, que pode produzir uma decomposição lenta, com formação de enxofre:



A decomposição pode, também, ser causada por acção bacteriana (*thiobacillus thiopurus*) [28], particularmente se a solução ficar guardada durante alguns dias. Este problema poderá ser resolvido adicionando algumas gotas de clorofórmio à solução.

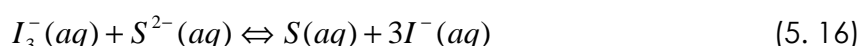
Na titulação do tiosulfato com biiodato de potássio, $[KH(IO_3)_2]$, começa-se por adicionar à solução de biiodato iodeto de potássio em excesso, livre de iodato, e ácido sulfúrico. Este procedimento tem por objectivo libertar iodo que depois será titulado com o tiosulfato. A reacção do iodato com o iodeto traduz-se pela seguinte equação química:



Durante a titulação do tiosulfato, a solução de iodo em iodeto, que tem uma cor amarela intensa, vai-se tornando cada vez menos escura até ficar um amarelo muito pálido. Este facto dificulta a detecção do ponto final, tornando-se necessário o uso de um indicador; neste caso, uma solução de amido. O indicador (amido) só deve ser adicionado imediatamente antes do

ponto final, uma vez que este forma, com o iodo, um complexo insolúvel na água.

Quando se utiliza o método iodométrico para a determinação do teor em sulfureto sem tratamento prévio da amostra, o que, na realidade, se mede é o volume de tiosulfato gasto para titular o iodo que não reagiu com o enxofre no estado de oxidação -2 (S^{2-}) e $+2$ ($S_2O_3^{2-}$). Na presença de iões S^{2-} , o iodo reage segundo a equação



e na presença do ião tiosulfato reage de acordo com a equação (5. 9).

No caso presente, as amostras não foram tratadas e considera-se que os valores determinados para o teor em enxofre reduzido é apenas devido à presença de S^{2-} .

A solução padrão de tiosulfato utilizada foi preparada com tiosulfato de sódio, $[Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O]$, 99,5%, Riedel de Haen, tendo sido depois padronizada com uma solução padrão de biiodato de potássio, preparada com biiodato de potássio, $[KH(IO_3)_2]$, 99,8%, Merck. Para a preparação da solução de iodo, usou-se iodo, $[I_2]$, 99,8%, Merck e iodeto de potássio, $[KI]$, 99,5%, Merck. Esta solução foi titulada com a solução de tiosulfato previamente padronizada. A solução de amido (indicador) foi preparada com amido, 10%, Riedel de Haen e ácido salicílico, $[C_7H_6O_3]$, 98%, Merck. Usou-se, ainda, hidróxido de sódio, $[NaOH]$, puro USP, Pronalab, ácido clorídrico, $[HCl]$, 37%, Panreac, e ácido sulfúrico, $[H_2SO_4]$, 95-97%, Riedel de Haen.

Para efectuar a titulação, utilizou-se um titulador automático da marca Metrohm, modelo Dosimat 775 (Fig. 5.6 – **(a)**) e um agitador magnético da marca Metrohm, modelo Stirrer 728 (Fig. 5.6 – **(b)**).



Fig. 5.6 – Titulador automático, Metrohm, 775 **(a)** e agitador magnético, Metrohm, 728 **(b)**.

5.2.5. DETERMINAÇÃO DO TEOR EM SULFATO – TURBIDIMETRIA

Muitas águas naturais contêm sulfatos. O sulfato provém de minerais dissolvidos, tais como a gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e a anidrita ($CaSO_4$), das chuvas ácidas, da oxidação de matéria orgânica e de despejos industriais [32]. Uma vez que nas águas naturais só o ião sulfato forma compostos insolúveis com o bário em meio ácido e o valor mínimo de concentração detectável é $1 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}$ [31], foi seleccionado o método turbidimétrico para o determinar o seu teor.

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 uma suspensão [28]. Este método é utilizado para determinar pequenas quantidades de componentes que possam formar compostos insolúveis, cujo estado de agregação produza suspensões mais ou menos estáveis. O precipitado deve ser muito fino, de modo que não se deposite rapidamente.

A absorvância da solução depende da concentração da fase dispersa. Para efectuar determinações turbidimétricas é necessária a construção de curvas de calibração, porque a relação entre as propriedades ópticas da suspensão e a concentração da fase dispersa é, na melhor das hipóteses, semi-empírica. Também são requeridos cuidados especiais durante a realização da análise, nomeadamente, o controlo da temperatura e a maneira, a ordem e a velocidade de mistura. O tempo de reacção também é

importante, uma vez que este determina o tamanho das partículas, factor decisivo nos valores das determinações efectuadas [33]. A presença de substâncias coloridas e de substâncias em suspensão tem de ser eliminada, uma vez que pode interferir nos resultados. A sílica em concentrações superiores a 500 mg/L também interfere nos resultados e, para águas naturais que contenham muita matéria orgânica, pode impedir que o sulfato de bário precipite satisfatoriamente [31].

Antes de se efectuarem as determinações nas soluções e nas águas, foram determinadas as absorvâncias de soluções padrão para a elaboração das curvas de calibração necessárias, que se encontram em anexo (Anexo III) e Anexo IV), exactamente nas mesmas condições em que foram efectuadas as medições nas amostras. Por se prever que os valores do teor em sulfato se situariam próximos dos 10 mg/L, usou-se uma solução tampão [31] preparada com cloreto de magnésio, $[MgCl_2 \cdot 6H_2O]$, 99%, Riedel de Haen, acetato de sódio, $[CH_3COONa \cdot 3H_2O]$, 99%, Merck, nitrato de potássio, $[KNO_3]$, 99%, Merck, sulfato de sódio anidro, $[Na_2SO_4]$, 99%, Merck e ácido acético, $[CH_3COOH]$, 99%, Pronalab, nas quantidades indicadas para o método seleccionado. Para precipitar o sulfato nas amostras a analisar foi utilizado cloreto de bário, $[BaCl_2 \cdot 2H_2O]$, 99%, Riedel de Haen.

Utilizou-se o espectrofotómetro UV/visível (Fig. 5.7), marca Thermo Electrom, modelo hélios gamma, com células de vidro de 4 cm. As determinações foram efectuadas a um comprimento de onda igual a 420 nm [31].



Fig. 5.7 – Espectrofotómetro UV/visível, Thermo Electrom, modelo hélios gamma.

6. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1. SOLUÇÕES PREPARADAS EM LABORATÓRIO

Foram preparadas 3 soluções com teores em sulfureto, aproximadamente, 1 ppm (solução 1), 1,5 ppm (solução 2) e 2 ppm (solução 3), utilizando sulfureto de sódio (Na_2S , 35%), marca Riedel de Haen.

Determinaram-se os valores de pH, condutibilidade, potencial redox, teor em sulfureto e teor em sulfato, imediatamente após a preparação. Depois, cada uma das soluções foi dividida por dois recipientes, permanecendo um rolhado (r) e o outro arejado (a), e à temperatura ambiente. Mediram-se as mesmas grandezas ao longo do tempo. Os resultados obtidos encontram-se registados nas tabelas I.A, I.B, I.C, I.D e I.E, do ANEXO I.

6.1.1. ANÁLISE GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO VALOR DE pH, AO LONGO DO TEMPO

A evolução do valor do pH para as soluções que permaneceram rolhadas pode ser avaliada através do gráfico da figura 6.1.

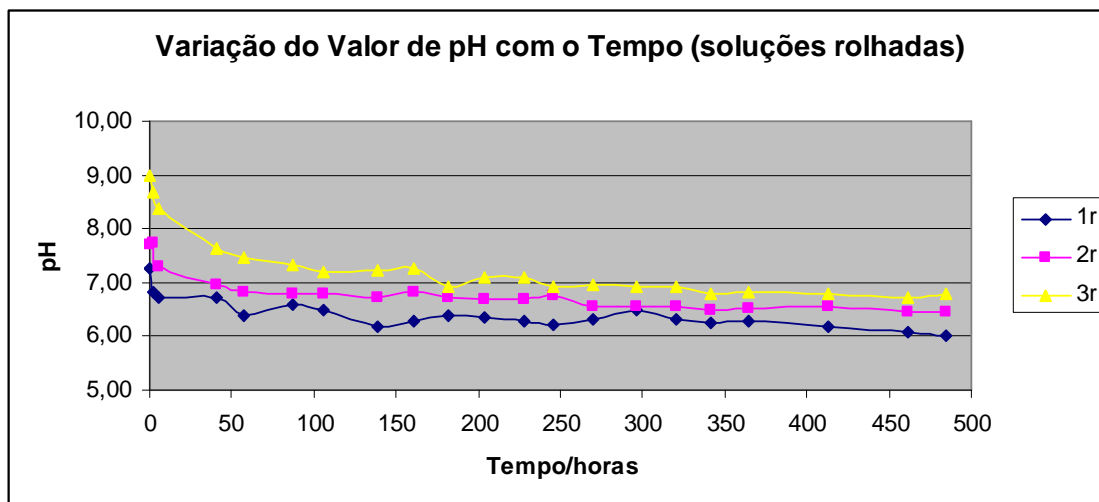


Fig. 6.1 – Variação do valor de pH, com o tempo, para soluções mantidas rolhadas.

Verifica-se que em todas as soluções o valor de pH diminui com o tempo, tendo-se constatado maior variação nos primeiros dois dias, depois da preparação das soluções. A partir de determinada altura, a tendência é para

que o valor se mantenha constante. Também se observa que o valor de pH da solução mais concentrada (3r) se mantém sempre mais elevado e que o valor de pH da solução menos concentrada (1r) se mantém sempre mais baixo.

Analisando o mesmo gráfico para as soluções que se mantiveram arejadas, Fig. 6.2, constata-se que a evolução é idêntica à das soluções rolhadas.

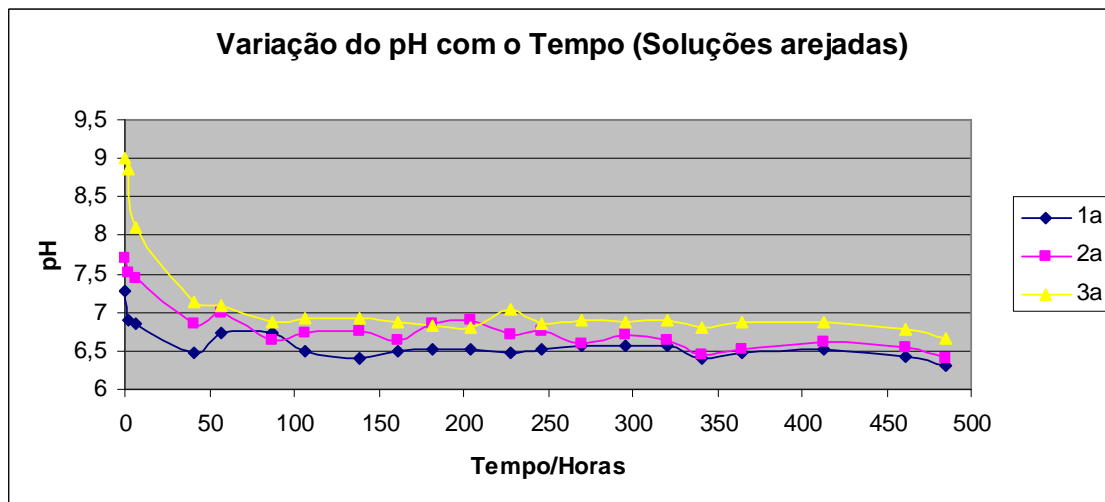


Fig. 6.2 - Variação do valor de pH, com o tempo, para soluções mantidas arejadas.

Se se comparar a evolução do pH das soluções rolhadas com a das soluções arejadas, Fig. 6.3, vê-se que a evolução é semelhante para as duas condições estudadas, embora a variação inicial pareça mais acentuada para as soluções mantidas em contacto com o ar. O valor de pH tende, com o decorrer do tempo, para o valor determinado para a água de consumo, à mesma temperatura: 6,52.

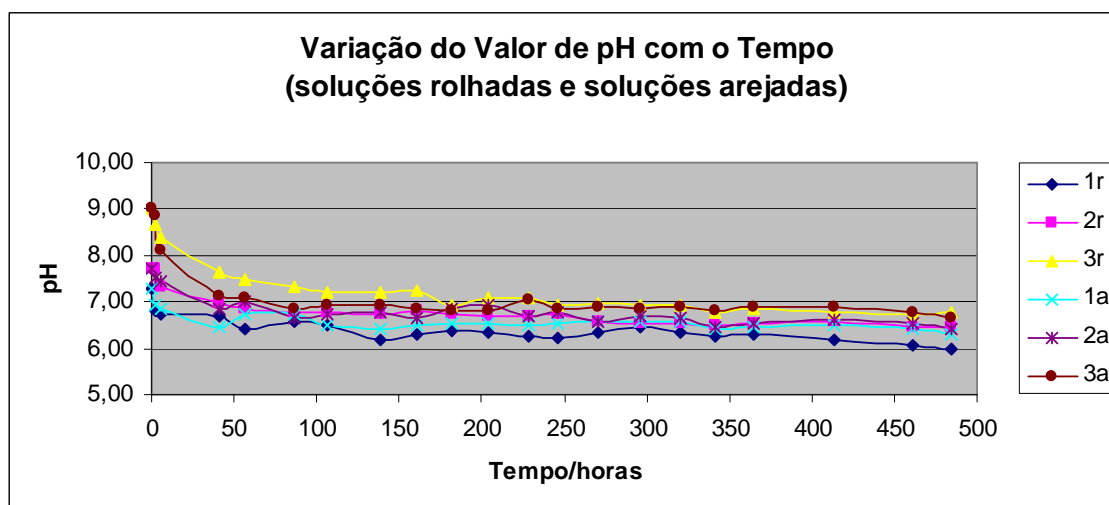


Fig. 6.3 – Comparação da variação do valor de pH das soluções rolhadas e arejadas.

6.1.2. ANÁLISE GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO VALOR DA CONDUTIBILIDADE, AO LONGO DO TEMPO

Considere-se o gráfico da figura 6.4, que permite uma visualização da evolução dos valores da condutibilidade das soluções mantidas rolhadas.

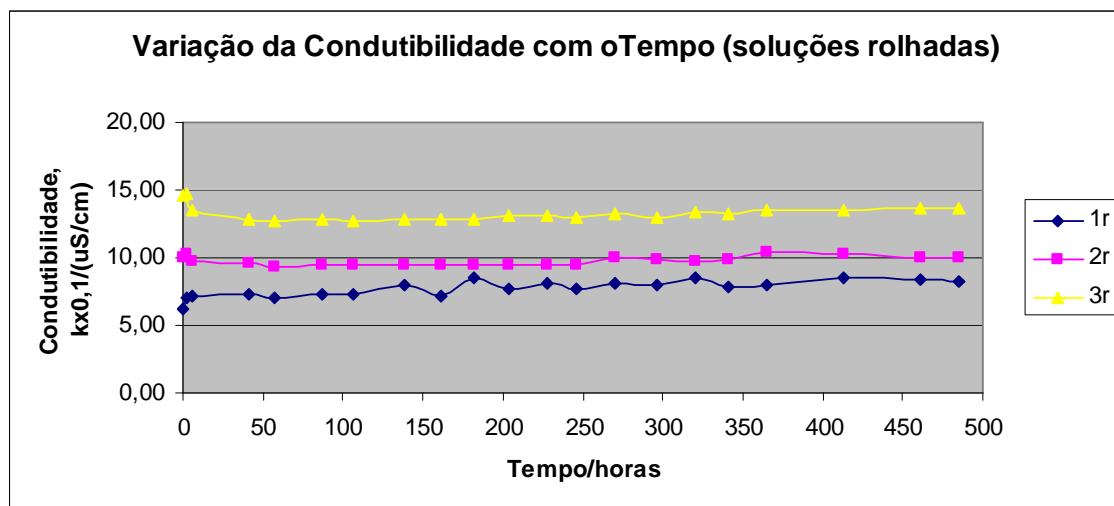


Fig. 6.4 – Variação do valor da condutibilidade, com o tempo, das soluções mantidas rolhadas.

Pode considerar-se que, no decorrer do tempo, a condutibilidade se manteve constante, sendo sempre maior o valor correspondente à solução de maior concentração e menor o valor da solução de menor concentração.

Quanto às soluções mantidas arejadas, Fig. 6.5, verifica-se que a evolução é a mesma, mantendo-se os valores mais ou menos constantes, ao longo do tempo.

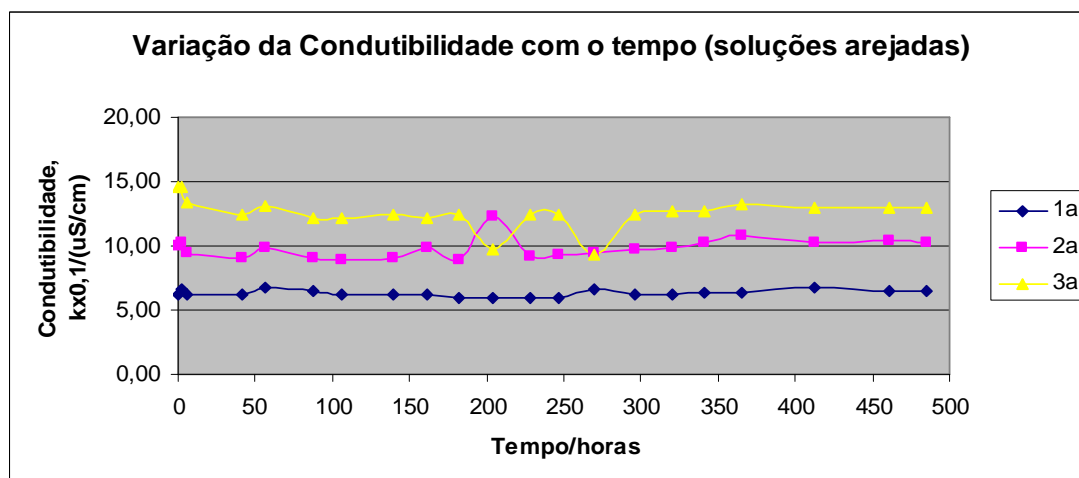


Fig. 6.5 – Variação do valor da condutibilidade, com o tempo, das soluções mantidas arejadas.

Comparando os valores das condutibilidades de todas as soluções, rolhadas e arejadas, Fig. 6.6, conclui-se que os valores se mantiveram muito semelhantes ao longo do tempo.

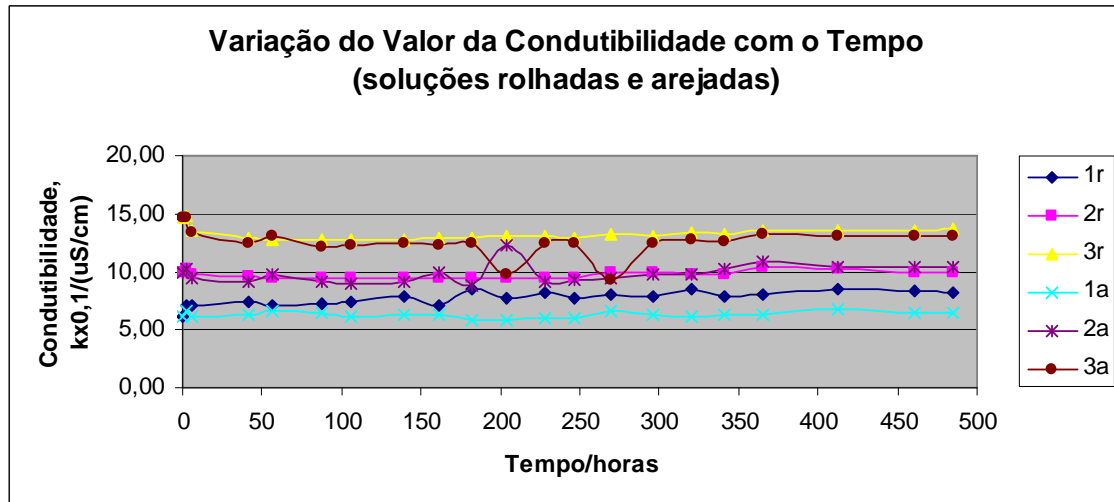


Fig. 6.6 – Comparação da variação do valor da condutibilidade, com o tempo, das soluções rolhadas e arejadas

6.1.3. ANÁLISE GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO VALOR DO POTENCIAL REDOX, AO LONGO DO TEMPO

Comece-se pela representação gráfica da variação do valor do potencial redox, ao longo tempo, para as soluções rolhadas (Fig. 6.7).

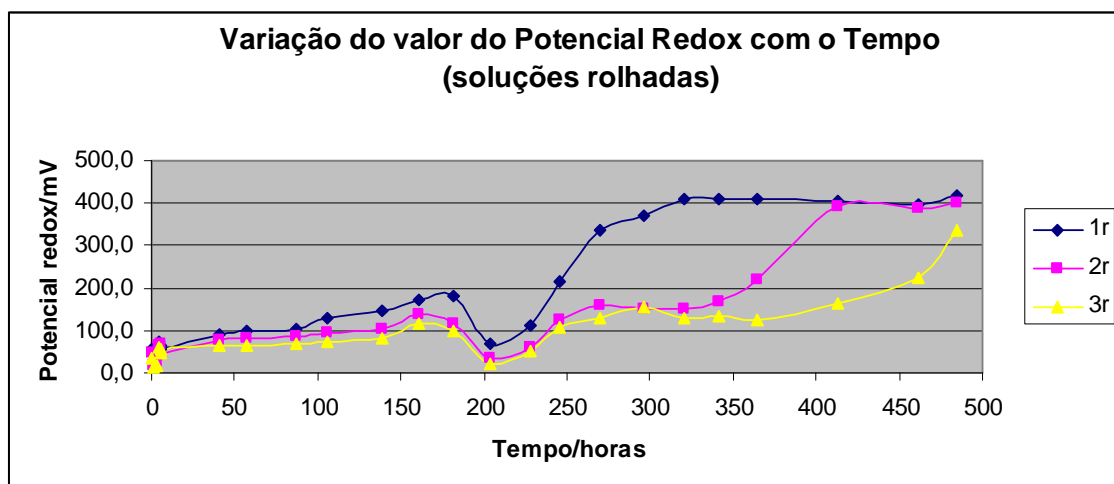


Fig. 6.7 – Variação do valor do potencial redox, com o tempo, para as soluções mantidas rolhadas.

Para as três soluções, o potencial vai aumentando ligeiramente até que, passado um determinado tempo, o valor aumenta muito rapidamente. Observa-se, também, que o tempo necessário para que esta variação rápida ocorra aumenta com o aumento do valor da concentração inicial da solução.

No que respeita às soluções mantidas arejadas, Fig. 6.8, o valor do potencial também aumenta com o decorrer do tempo, embora de uma forma mais regular.

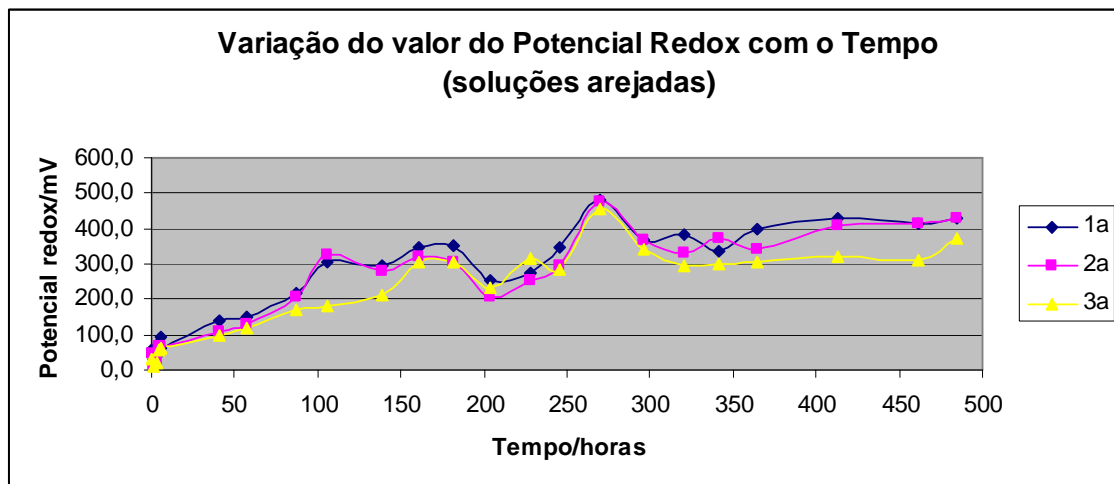


Fig. 6.8 - Variação do valor do potencial redox com o tempo para as soluções mantidas arejadas.

Compare-se, então, a variação do valor do potencial para todas as soluções, rolhadas e arejadas, Fig. 6.9.

Por análise do gráfico, podem-se tirar algumas conclusões:

- No caso das soluções arejadas, o valor do potencial não sofre variações tão bruscas como sofre o das soluções rolhadas;
- Nos primeiros dias, o valor do potencial das soluções rolhadas varia mais lentamente do que o das soluções arejadas;
- O efeito da concentração inicial no tempo necessário para ocorrer a variação acentuada do valor do potencial é menos significativo no caso das soluções arejadas;
- O valor do potencial tende para um valor constante, que parece ser idêntico para todas as soluções e próximo do valor determinado para a água de consumo: 426,8 mV.

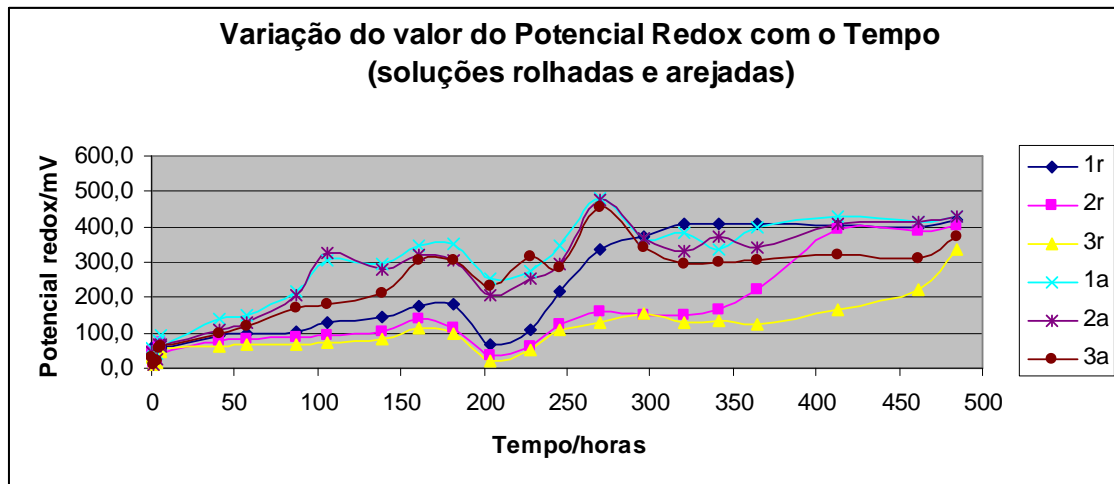


Fig. 6.9 - Comparação da variação do valor do potencial redox das soluções rolhadas e arejadas.

6.1.4. ANÁLISE GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO VALOR DO TEOR EM SULFURETO, AO LONGO DO TEMPO

Comparando a evolução do valor do teor em sulfureto para as soluções rolhadas, Fig. 6.10, verifica-se que diminui ao longo do tempo e que a forma como varia é semelhante para as três soluções. Será, por isso, de prever que a concentração não tenha influência significativa na forma como evolui esta diminuição.

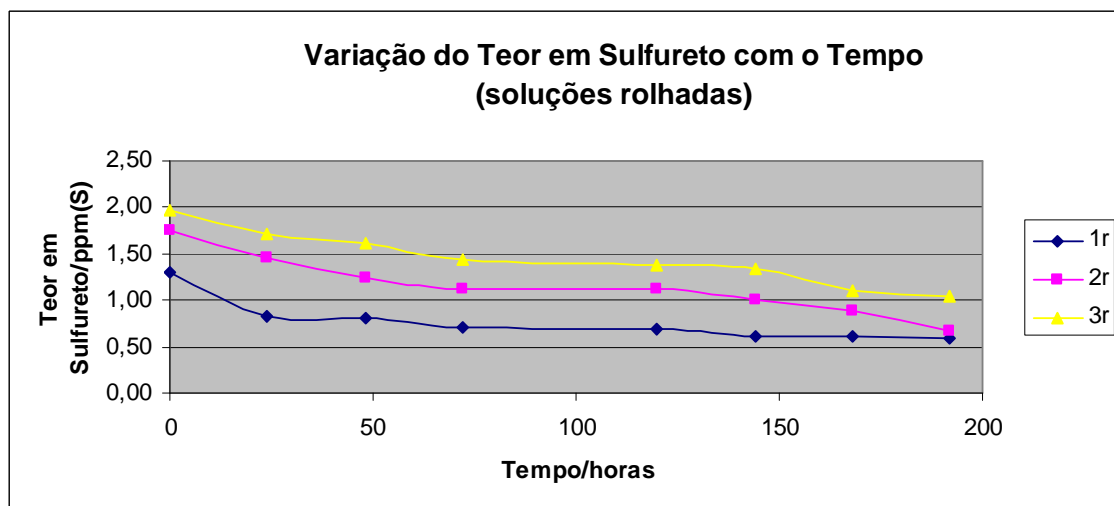


Fig. 6.10 – Variação do teor em sulfureto com o tempo, para as soluções rolhadas.

Considere-se a variação do valor do teor em sulfureto para as soluções arejadas, Fig. 6.11.

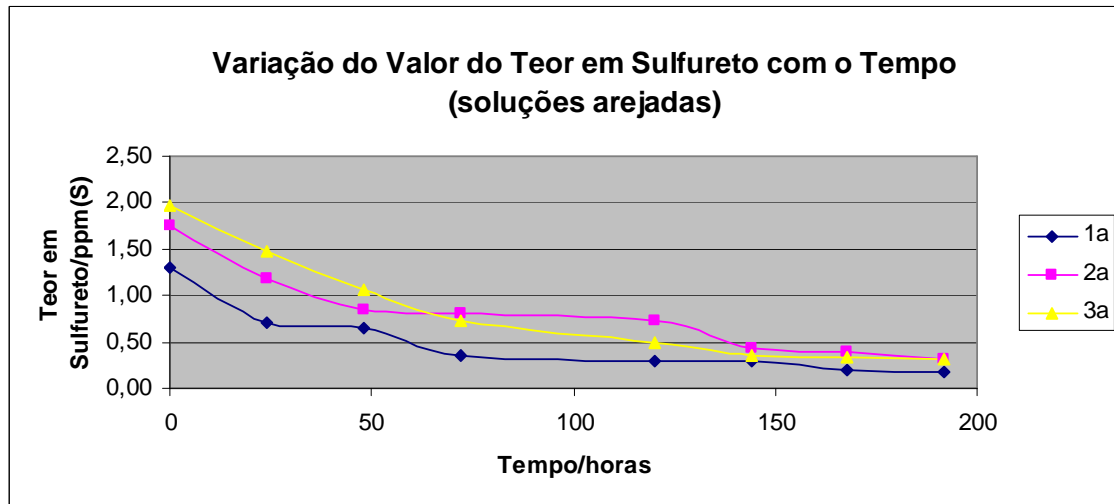


Fig. 6.11 - Variação do teor em sulfureto com o tempo, para as soluções arejadas.

Nota-se uma diminuição do valor do teor em sulfuretos, ao longo do tempo, sendo essa variação mais rápida nos primeiros dois dias. Parece verificar-se a tendência para a igualdade dos teores de sulfureto nas três soluções.

Comparem-se todas as soluções, rolhadas e arejadas, Fig. 6.12.

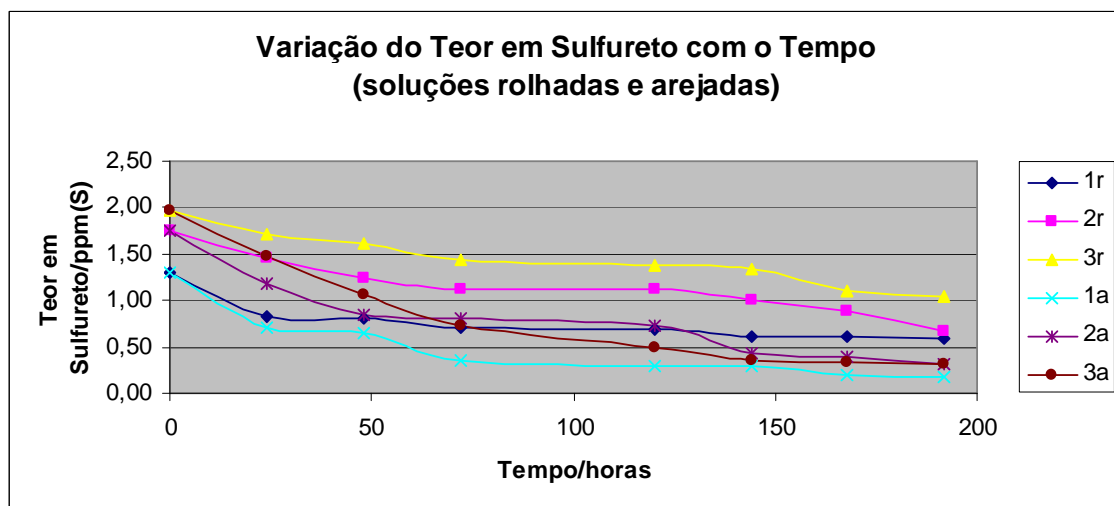


Fig. 6.12 - Comparação da variação do valor do teor em sulfureto das soluções rolhadas e arejadas.

Da análise dos gráficos, pode-se constatar:

- A variação é do mesmo tipo em todas as soluções;
- Nos primeiros dias, a variação nas soluções arejadas é mais rápida do que nas rolhadas;

- Quanto maior a concentração inicial da solução, maior é a diferença entre a rapidez com que varia o teor em sulfureto na solução rolhada e na solução arejada.

6.2. ÁGUAS RECOLHIDAS NAS TERMAS DE MANTEIGAS

Foi recolhida água em dois dos furos das Termas de Manteigas (Furo 2 e Furo 3) e transportadas para o laboratório, seguindo as normas de recolha e transporte [34]. Depois de uma hora, logo após a chegada ao laboratório, foram determinados os mesmos parâmetros que tinham sido determinados para as soluções, já referidos no subcapítulo 6.1.

Depois de efectuadas as determinações, cada uma das águas recolhidas ficou distribuída por dois recipientes; um rolhado (r) e o outro arejado (a), sendo mantidas à temperatura ambiente. Foram efectuados testes, ao longo do tempo, cujos resultados se apresentam nas tabelas II.A, II.B, II.C, II.D e II.E, do ANEXO II.

Utilizando estas águas, determinaram-se os mesmos parâmetros já indicados para as soluções preparadas em laboratório. O objectivo é verificar se estas águas naturais sulfurosas se comportam da mesma forma que as soluções, quando mantidas nas mesmas condições (rolhadas e arejadas). Far-se-á o mesmo tipo de análise dos resultados que foi feito anteriormente.

6.2.1. ANÁLISE GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO VALOR DO pH, AO LONGO DO TEMPO

Comece-se por verificar como se comporta o pH, na situação em que as águas se mantiveram rolhadas, Fig. 6.13.

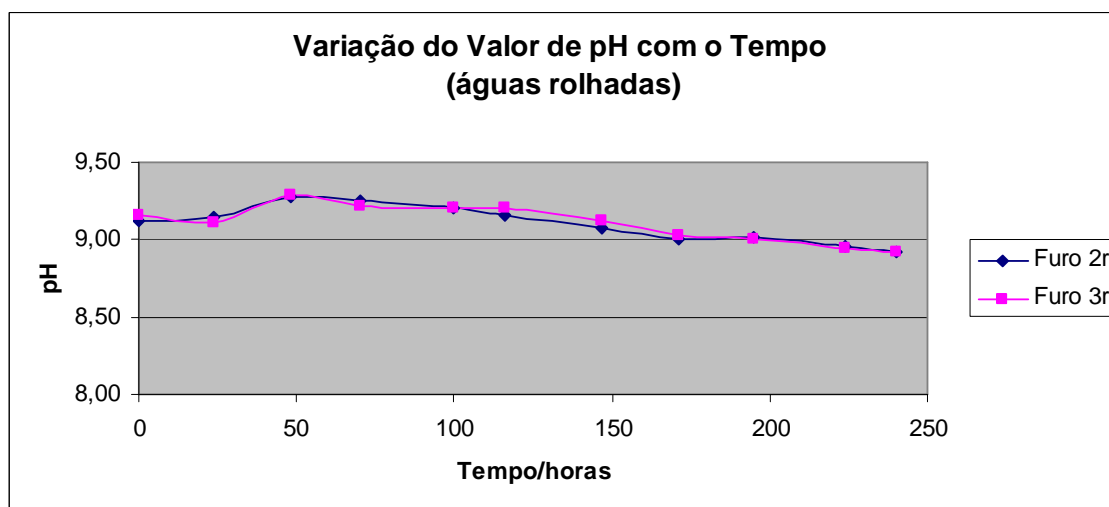


Fig. 6.13 – Variação do valor de pH, com o tempo, para as águas mantidas rolhadas.

As duas águas apresentam a mesma variação de valor de pH, verificando-se, globalmente, uma ligeira diminuição. Pelo contrário, se se analisar o gráfico da figura 6.14, nota-se que, para as águas arejadas, a diminuição do valor de pH, ao longo do tempo, foi mais significativa.

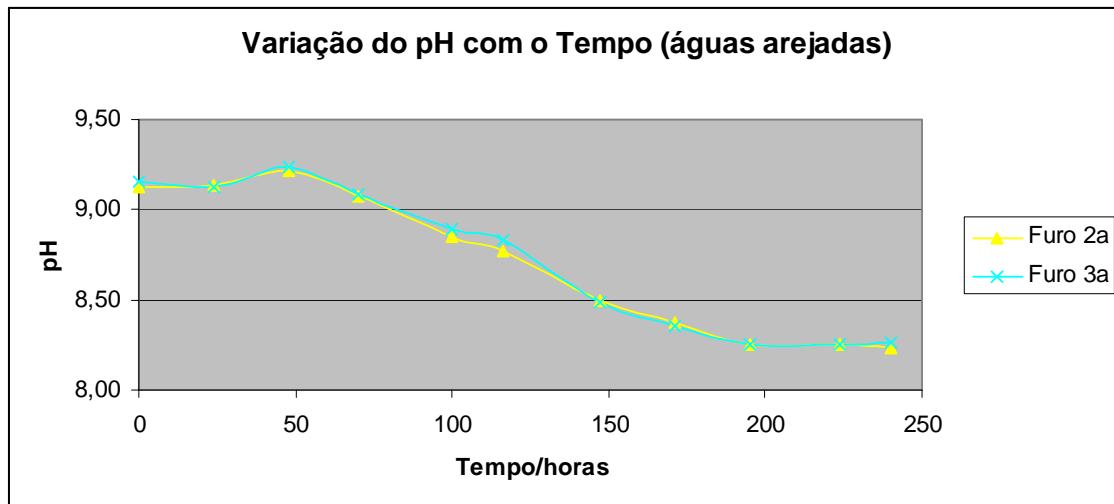


Fig. 6.14 – Variação do valor de pH, com o tempo, para as águas mantidas arejadas.

Quando se representa o gráfico da variação do valor de pH para todas as águas, Fig. 6.15, é nítida a diferença de comportamento. Enquanto que na situação de rolhadas o valor de pH diminui pouco, na situação de arejadas a variação é significativa, atingindo um valor constante próximo de 8.

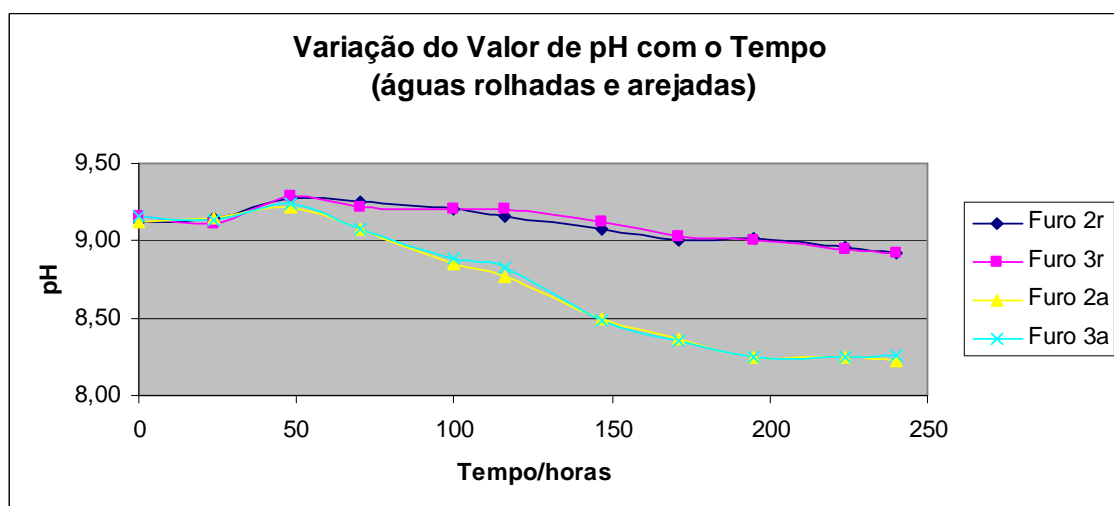


Fig. 6.15 – Comparação da variação do valor de pH das águas rolhadas e arejadas.

6.2.2. ANÁLISE GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO VALOR DA CONDUTIBILIDADE, AO LONGO DO TEMPO

Através da representação gráfica da figura 6.16, pode verificar-se que, apesar de alguma instabilidade, globalmente, o valor da condutibilidade revelou uma tendência para aumentar, embora ligeiramente.

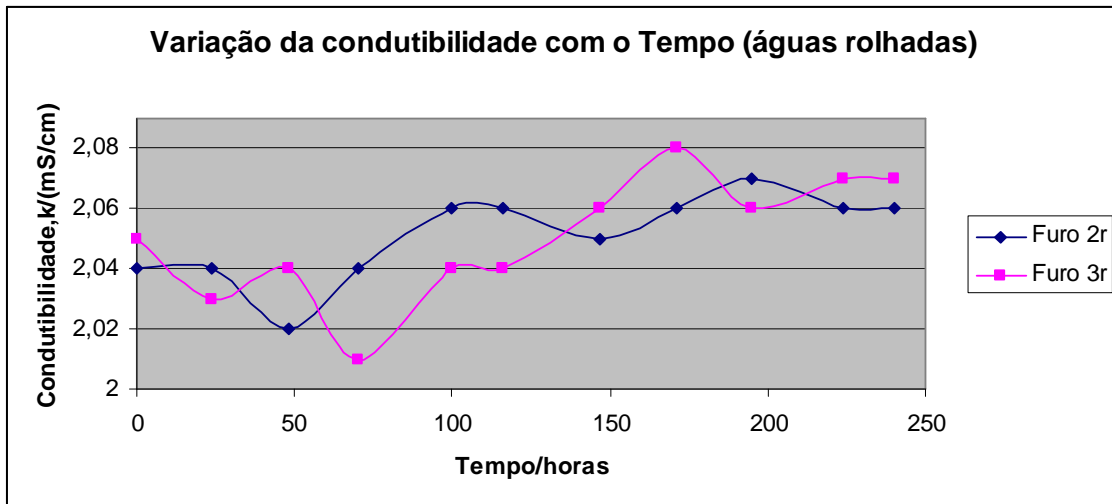


Fig. 6.16 – Variação do valor da condutibilidade das águas mantidas rolhadas.

Para a situação em que as águas se mantiveram arejadas, Fig. 6.17, a instabilidade também está presente. Verifica-se uma tendência para o aumento dos valores da condutibilidade, embora só ao fim de 7 dias.

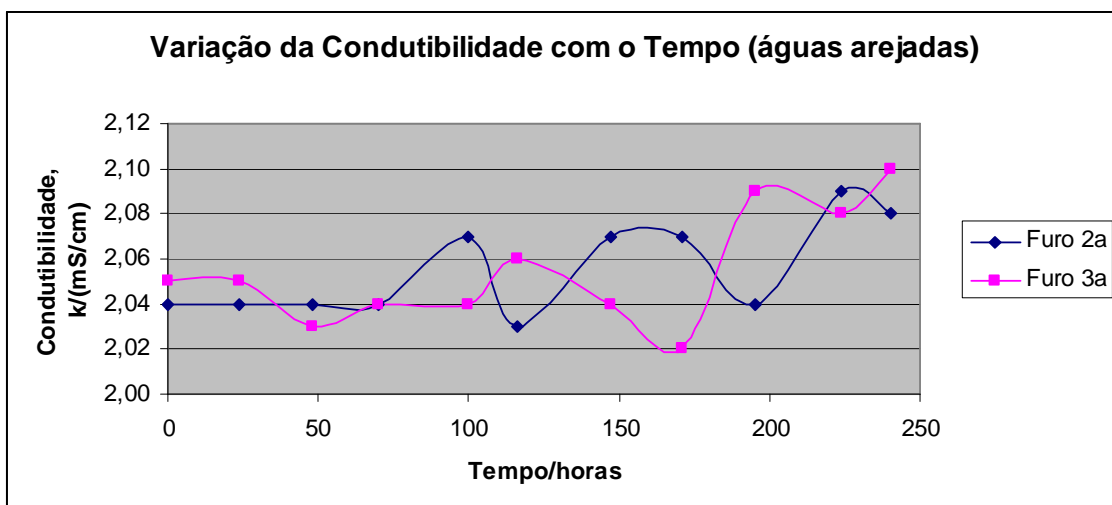


Fig. 6.17 – Variação do valor da condutibilidade das águas mantidas arejadas

Quando se compara a evolução dos valores da condutibilidade para todas as águas, Fig. 6.18, observa-se que os valores da condutibilidade para as águas arejadas atingem valores ligeiramente superiores.

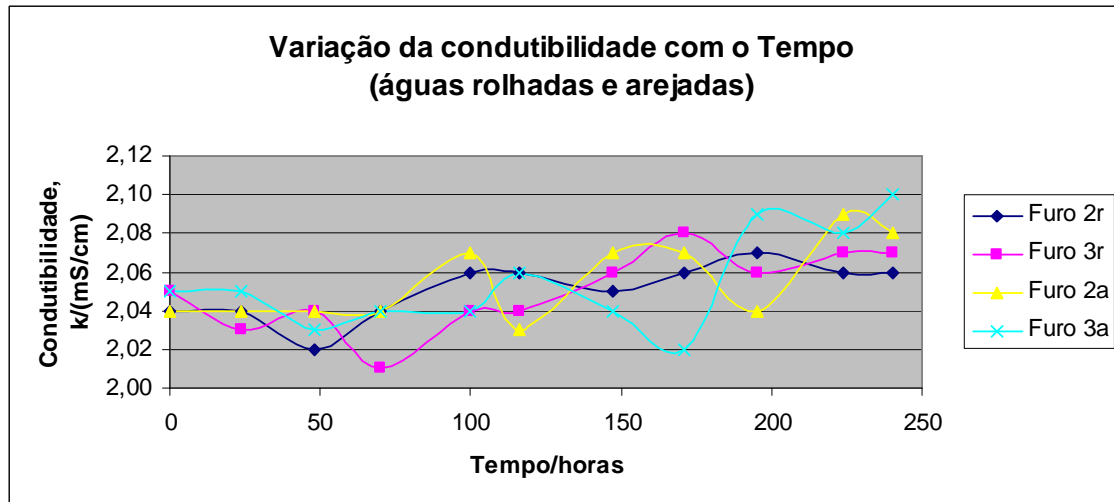


Fig. 6.18 – Comparação da variação do valor da condutibilidade das águas rolhadas e arejadas.

6.2.3. ANÁLISE GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO VALOR DO POTENCIAL REDOX, COM O TEMPO

Para as águas mantidas rolhadas, o valor do potencial redox foi aumentando ao longo do tempo, sendo a variação relativamente lenta até se verificar uma variação mais acentuada do seu valor, passados cerca de 5 dias, Fig. 6.19.

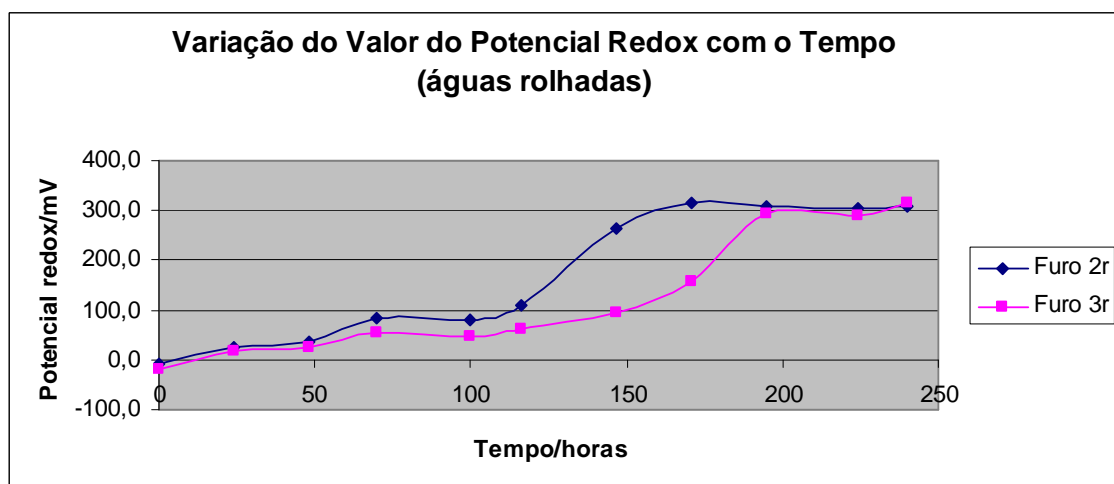


Fig. 6.19 – Variação do valor do potencial redox com o tempo, para as águas mantidas rolhadas.

A partir das 200 horas, a tendência é para o valor de potencial se manter constante. Verifica-se que a solução com maior concentração inicial de sulfureto levou mais tempo para que o valor do seu potencial variasse bruscamente.

Pode considerar-se que, para o caso das águas mantidas arejadas, Fig. 6.20, o valor do potencial segue o mesmo tipo de variação que no caso das águas rolhadas.

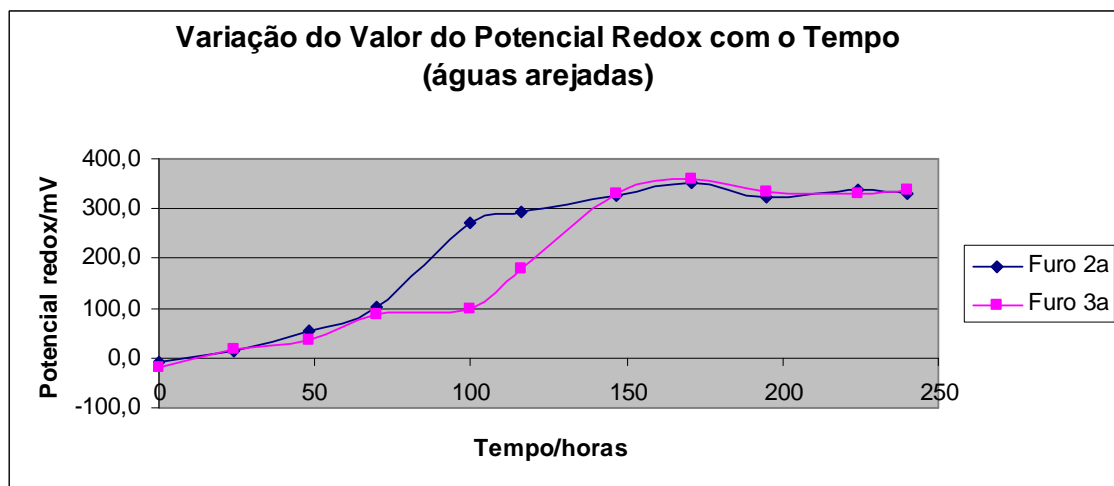


Fig. 6.20 - Variação do valor do potencial redox com o tempo, para as águas mantidas arejadas.

Se se comparar o comportamento das quatro águas, Fig. 6.21, poder-se-á tirar algumas conclusões:

- O tipo de curva é o mesmo para as quatro situações;
- A variação mais acentuada do valor do potencial aconteceu mais cedo no caso águas arejadas do que nas rolhadas;
- Nas duas situações, rolhada e arejada, a água com maior concentração inicial de sulfureto levou mais tempo para que o valor de potencial sofresse o aumento mais rápido;
- A partir de determinada altura, o valor do potencial apresenta tendência para se manter constante e igual para as quatro águas.

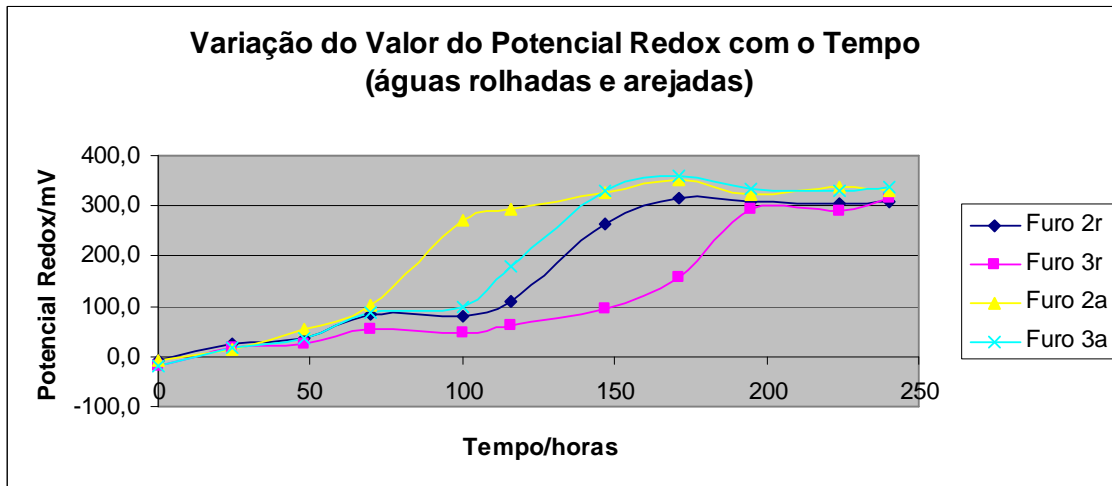


Fig. 6.21 – Comparação da variação do valor do potencial redox com o tempo, para as águas mantidas rolhadas e arejadas.

6.2.4. ANÁLISE GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO VALOR DO TEOR EM SULFURETO, AO LONGO DO TEMPO

Quando se analisa o gráfico da figura 6.22, ignorando alguns pontos cujos valores se afastam da tendência normal da curva, provavelmente devido a erros de natureza experimental, vê-se que o teor em sulfureto variou muito pouco nos primeiros dias. Depois, sofreu uma diminuição brusca, mantendo-se depois em valores constantes e próximos para as duas águas. A água inicialmente mais concentrada em sulfureto (3r) levou mais tempo a baixar significativamente o valor do seu teor em sulfureto do que a água menos concentrada (2r).

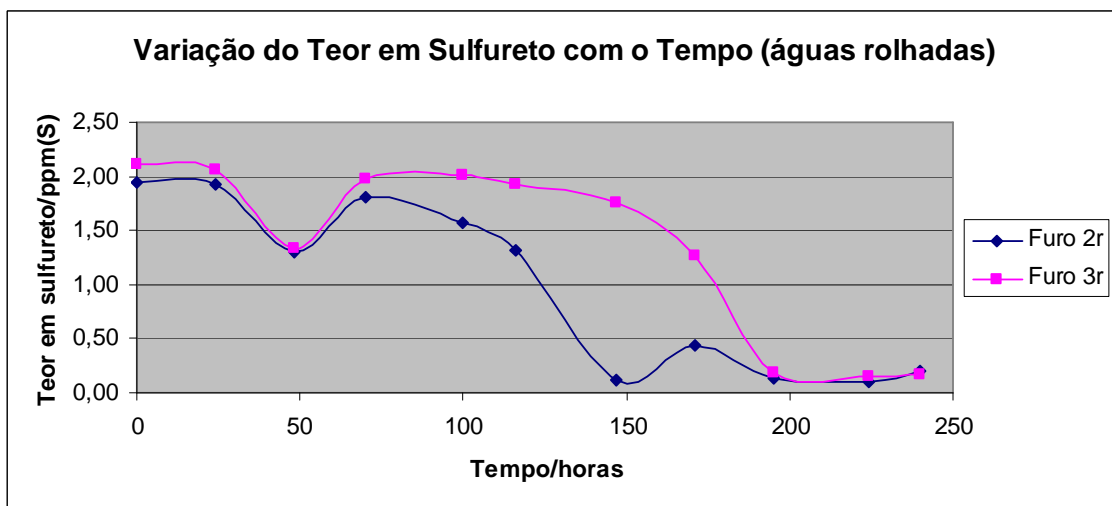


Fig. 6.22 - Variação do teor em sulfuretos com o tempo, para as águas rolhadas.

No caso das águas arejadas, Fig. 6.23, a variação do valor do teor em sulfureto diminuiu ao longo do tempo, verificando-se, numa fase intermédia, um comportamento ligeiramente diferente entre as duas. No início, a variação foi muito semelhante e, numa fase final, o teor em sulfureto mantém-se constante e idêntico para as duas águas.

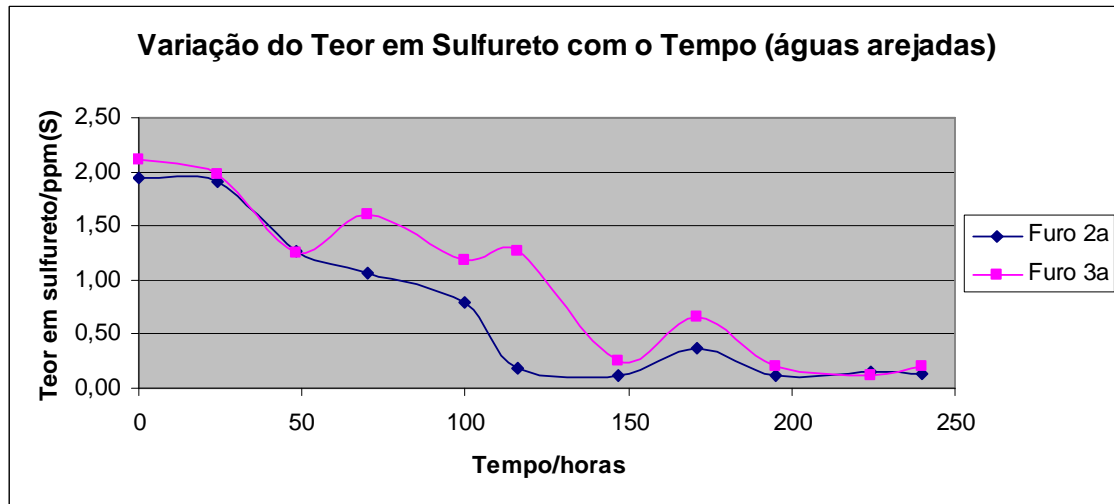


Fig. 6.23 - Variação do teor em sulfureto com o tempo, para as águas arejadas.

Na comparação da evolução do valor do teor em sulfureto, Fig. 6.24, podem-se constatar os seguintes factos:

- Nos primeiros dias, a evolução é igual em todas as águas;
- Passados cerca de oito, o valor mantém-se sensivelmente constante e igual em todas as águas, próximo de 0 ppm.
- A água inicialmente mais concentrada em sulfureto (3r e 3a) necessitou de mais tempo para que esse teor baixasse significativamente do que a menos concentrada (2r e 2a).

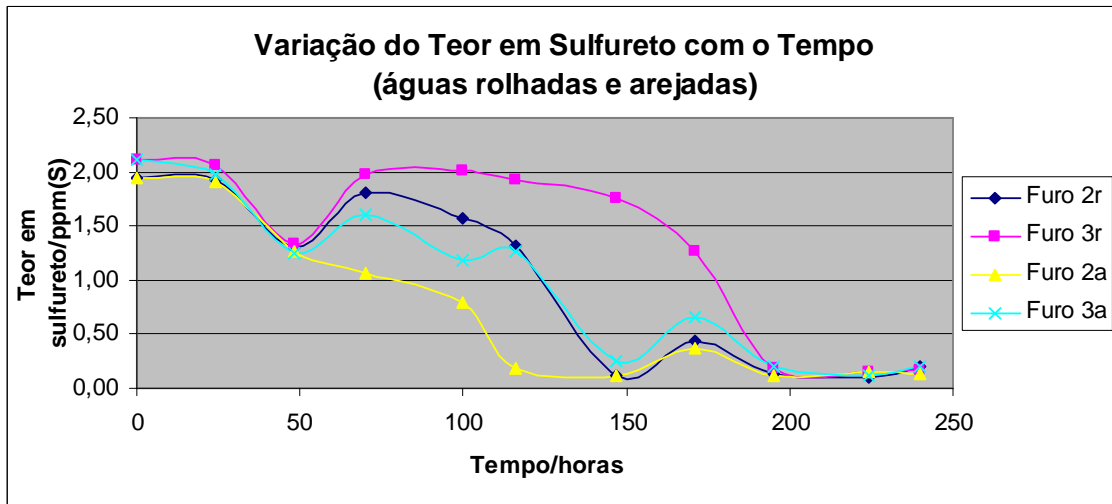


Fig. 6.24 - Comparação da variação do valor do teor em sulfureto com o tempo, para as águas mantidas rolhadas e arejadas.

6.2.5. ANÁLISE GRÁFICA DA EVOLUÇÃO DO VALOR DO TEOR EM SULFATO, AO LONGO DO TEMPO

Analisando o gráfico da figura 6.25, verifica-se que houve, ao longo do tempo, alguma instabilidade na evolução do valor do teor em sulfato nas águas rolhadas. No entanto, podem-se considerar duas fases: uma primeira em que o teor em sulfatos se manteve em valores ligeiramente mais baixos do que o inicial, e uma segunda fase em que o valor subiu para valores superiores ao inicial. Globalmente, o valor do teor em sulfato aumentou.

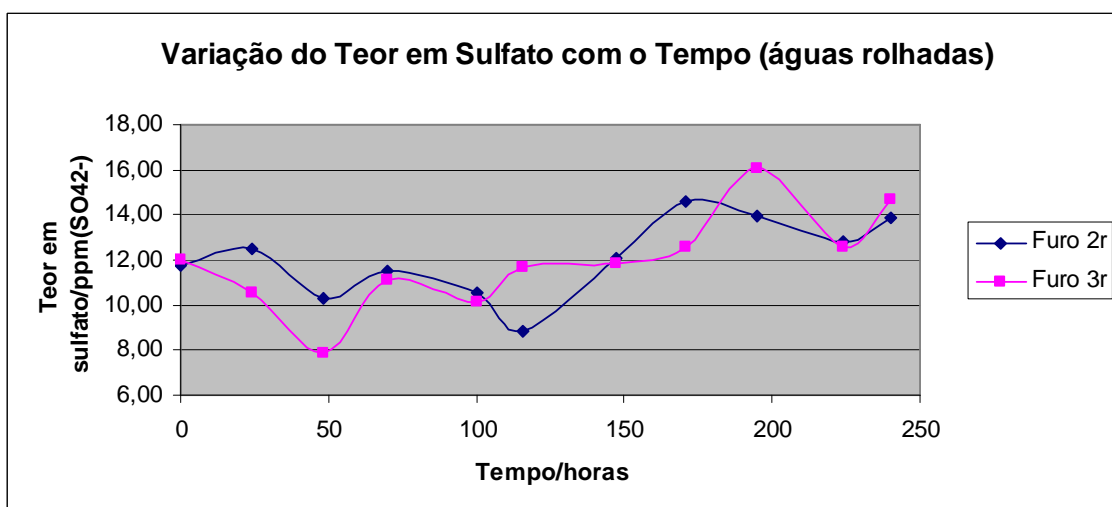


Fig. 6.25 - Variação do teor em sulfato com o tempo, para as águas rolhadas.

No caso das águas arejadas, Fig. 6.26, também se verifica instabilidade. Existe uma fase em que os valores se mantêm acima do valor inicial, mas depois constata-se uma ligeira descida.

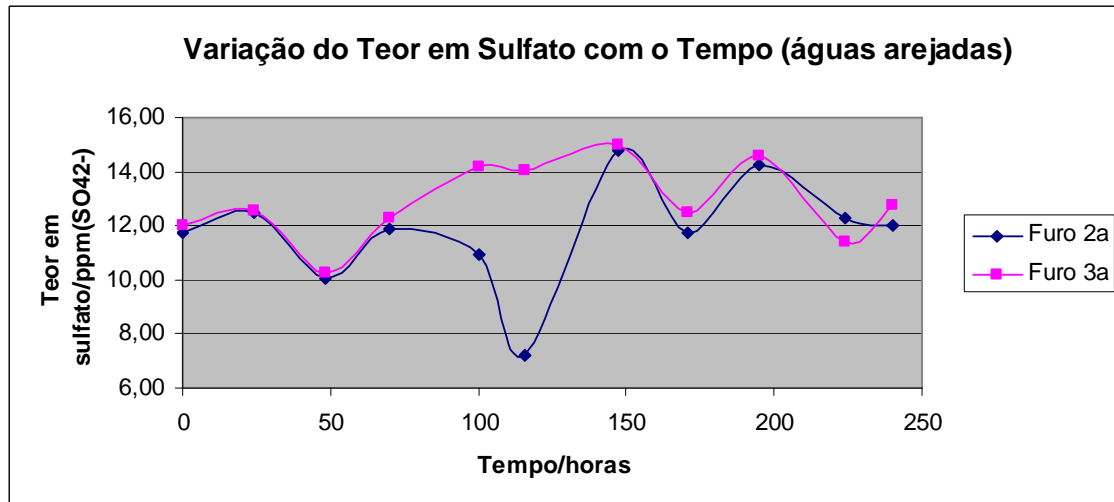


Fig. 6.26 - Variação do teor em sulfato com o tempo, para as águas arejadas.

Na comparação de todas as águas no que respeita à evolução do valor do teor em sulfato, Fig. 6.27, observa-se que:

- A instabilidade está presente em todos os casos;
- Globalmente, a tendência do valor é para aumentar, provavelmente devido à oxidação de algum sulfureto a sulfato;
- Nas águas arejadas, globalmente, os valores mantiveram-se mais tempo superiores aos iniciais;
- Passados alguns dias, os valores tendem para a igualdade.

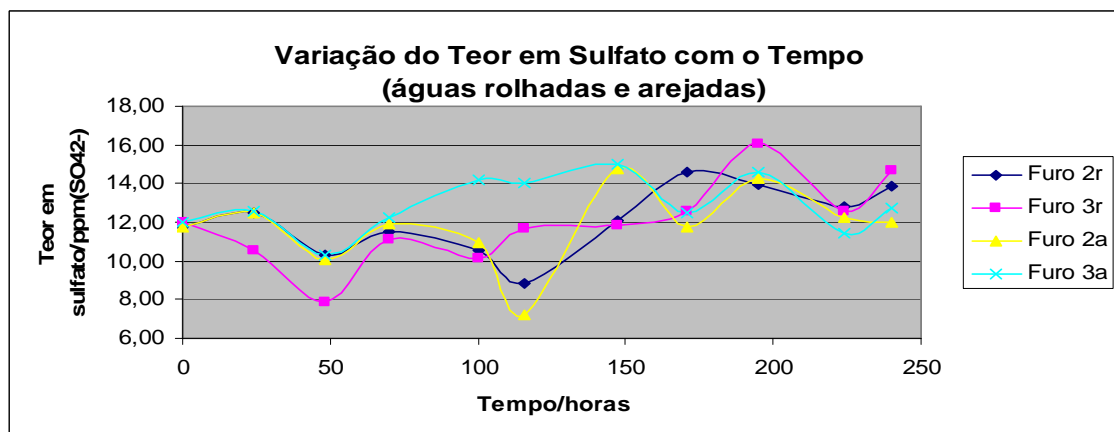


Fig. 6.27 - Comparação da variação do valor do teor em sulfato com o tempo, para as águas mantidas rolhadas e arejadas.

6.3. COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DAS ÁGUAS TERMAIS COM O DAS SOLUÇÕES PREPARADAS EM LABORATÓRIO

Para se fazer a comparação do comportamento das águas com o das soluções preparadas em laboratório, seleccionou-se a solução e a água que, inicialmente, possuíam valores de teor em sulfureto mais próximos (solução 3 e água do Furo 2).

Comparando os valores de pH da água com os da solução, Fig. 6.28, verifica-se que, inicialmente, possuem valores de pH muito próximos (pH~9).

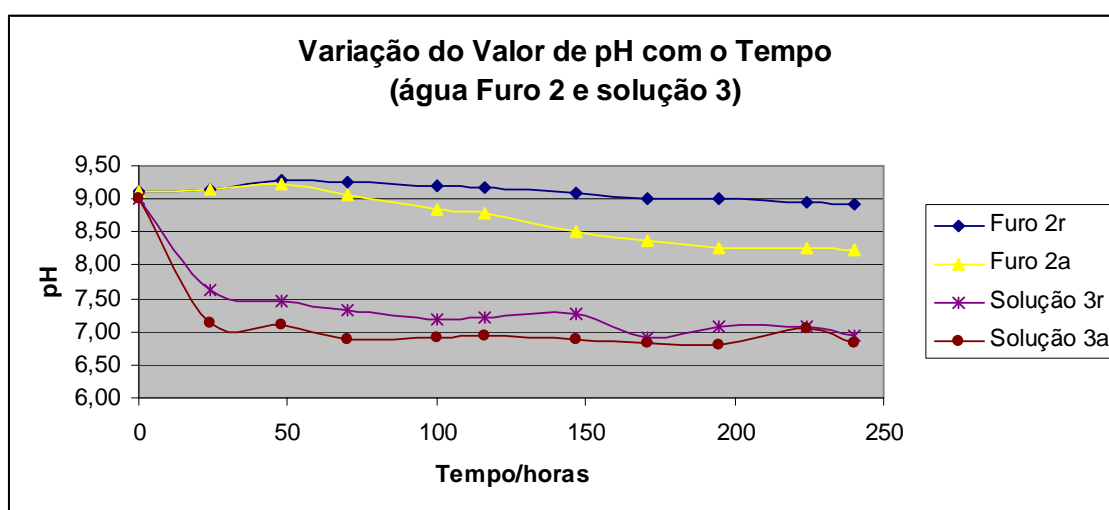


Fig. 6.28 – Variação do valor de pH da solução 3 e da água do Furo 2 das termas de Manteigas, com o tempo.

Quanto à evolução do valor de pH, existem algumas diferenças entre a solução preparada no laboratório e a água termal. Assim, pode-se constatar que, nas primeiras 24 horas, o valor de pH da solução 3 baixou significativamente, passando de valores próximos de 9 para valores próximos de 7, quer para a solução rolhada, quer para a arejada. Para as águas termais, verifica-se uma variação muito pouco significativa no valor de pH nas primeiras horas, mantendo-se ao longo de todo o tempo uma variação pequena no caso das soluções rolhadas e uma diminuição mais evidente no caso das águas arejadas. No caso das águas, o valor de pH mantém-se constante nos primeiros dias, provavelmente devido à presença do tampão carbonato/bicarbonato. Para a água arejada, o valor de pH varia mais, ao longo tempo, devido a dissolução de dióxido de carbono existente no ar.

Quanto à condutibilidade, Fig. 6.29, verifica-se que, em ambos os casos, o valor sofreu apenas pequenas alterações, que, globalmente, revelam uma ténue tendência para aumentar, não sendo esse aumento muito significativo.

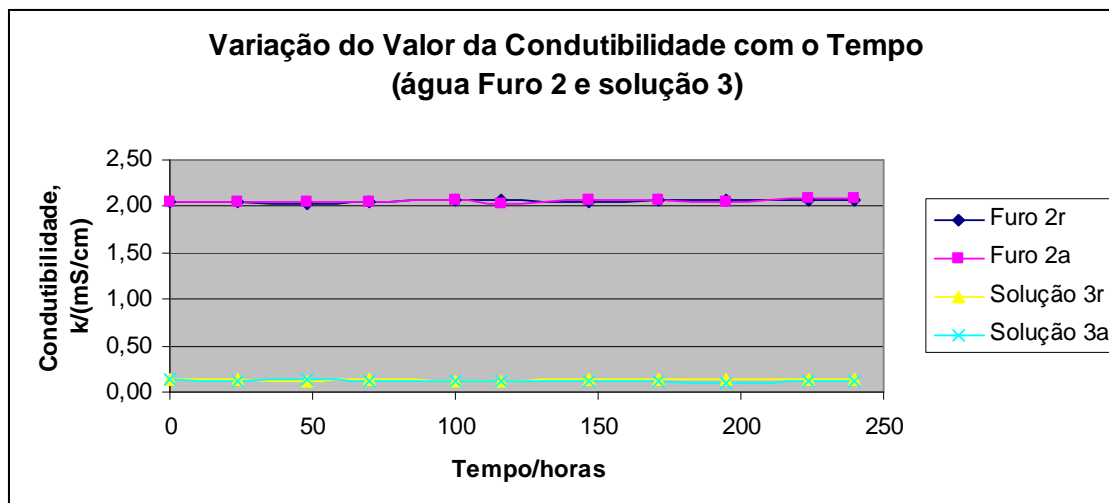


Fig. 6.29 - Variação do valor de condutibilidade da solução 3 e da água do Furo 2 das Termas de Manteigas, com o tempo.

É notória a diferença entre os valores da condutibilidade da solução preparada no laboratório e os da água das Termas. O valor muito maior, no caso da água natural, indicia que contém mais espécies iónicas do que a solução 3.

No que respeita aos valores de potencial redox, começa por se observar que os valores iniciais são muito próximos, Fig. 6.30.

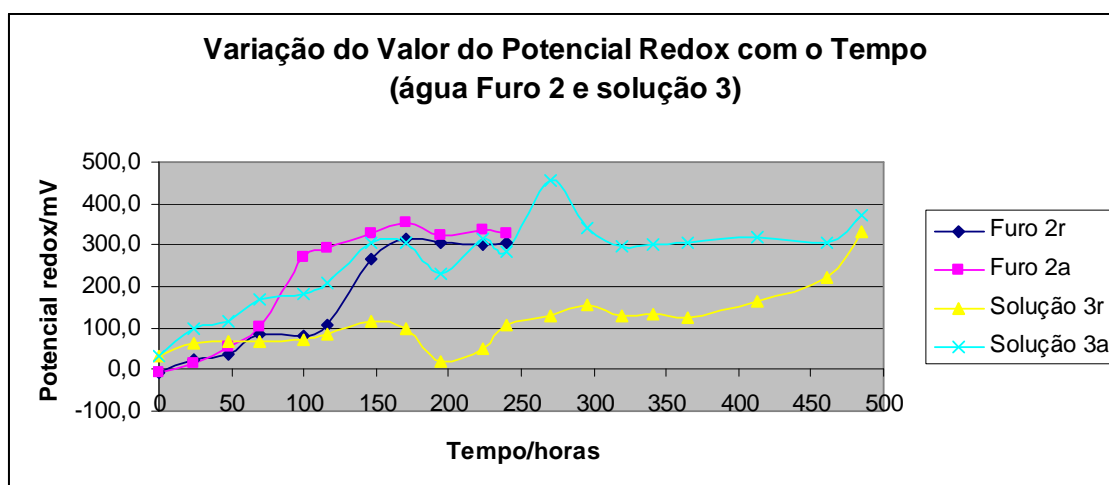


Fig. 6.30 - Variação do valor de potencial redox da solução 3 e da água do Furo 2 das Termas de Manteigas, com o tempo.

Com o decorrer do tempo, é evidente o aumento do valor do potencial, embora esse aumento não seja igual para todas as amostras. Apesar de diferentes, as águas rolhada e arejada tiveram um comportamento mais próximo do que as soluções rolhada e arejada. A solução arejada oxida-se com muito maior rapidez do que a solução rolhada, enquanto que para a água a diferença na rapidez de oxidação entre as duas situações, rolhada e arejada, não é tão significativa.

No caso da variação do teor em sulfureto, Fig. 6.31, em todos os casos se verifica uma diminuição do valor, sendo mais rápida no caso das amostras arejadas do que rolhadas. O teor em sulfureto sofreu uma diminuição mais acentuada no caso da água do que no caso da solução, verificando-se uma tendência para se manter em valores muito baixos, relativamente ao inicial. Provavelmente, algum sulfureto terá sido oxidado a sulfato e tiosulfato, mas crê-se que uma parte do sulfureto também possa ter-se libertado na forma de H_2S , uma vez que, junto das águas e soluções, era evidente o odor característico deste gás (ovos podres).

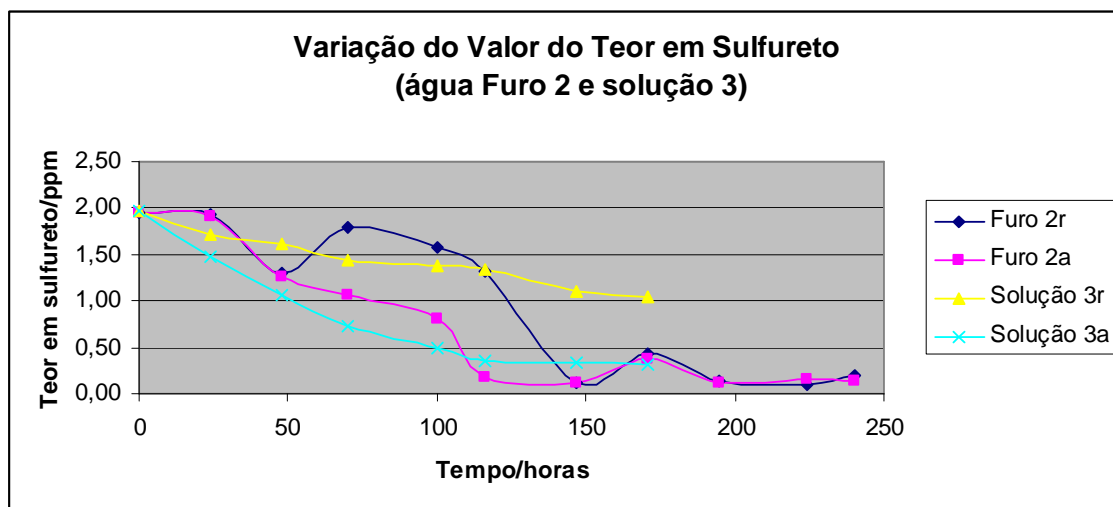


Fig. 6.31 - Variação do valor do teor em sulfureto da solução 3 e da água do Furo 2 das Termas de Manteigas, com o tempo.

Da evolução do teor em sulfato, poder-se-á apenas dizer que, quer no caso da solução (Tabela I.E – ANEXO I), quer no caso da água (Fig. 6.27), os valores não sofreram alterações muito significativas. No entanto, no caso das águas, os valores revelam uma ligeira tendência para aumentar, provavelmente devido à oxidação do enxofre (sulfureto e tiosulfato).

7. CONCLUSÕES

Ao longo da História, a Humanidade tem procurado benefícios para a saúde pelo uso de águas, vapores ou lamas termais. A evolução do conhecimento das propriedades terapêuticas das águas passou por diferentes estádios, desde uma fase mítica, mágica ou religiosa, a rituais de purificação ou utilização higiénica até culminar, finalmente, numa perspectiva científica que ainda hoje se encontra em desenvolvimento.

Há no termalismo vertentes essenciais de saúde que se podem enquadrar em aspectos de prevenção, tratamento ou de reabilitação.

Hoje, existem duas formas essenciais de termalismo: o "clássico", que consiste numa terapia específica para uma determinada patologia, e o de "bem - estar", mais ligado ao lazer, relaxamento, repouso ou mesmo cuidados estéticos. Assim, a emergência de uma água mineral natural com propriedades terapêuticas num determinado local pode originar, primariamente, um fenómeno de saúde, constituído pela procura desse benefício por uma população de aquistas. Esta procura pode gerar, secundariamente, um pólo de desenvolvimento social, económico e cultural que se designa por "Termalismo".

Tendo em conta o que foi apresentado, será de todo o interesse o aprofundamento do estudo das propriedades físico-químicas das águas termais, bem como o estudo dos factores que poderão contribuir para a modificação dessas propriedades.

Após análise dos resultados obtidos nos ensaios realizados, pode considerar-se que a condutibilidade e o teor em sulfato não sofreram variações significativas ao longo do período em que decorreram os testes.

A diminuição do valor de pH, no caso das soluções e das águas arejadas, pode ser, fundamentalmente, consequência da dissolução do dióxido de carbono, que provoca um aumento da concentração dos iões H⁺. Esta hipótese foi testada por verificação da evolução do valor de pH de uma solução de hidróxido de sódio cujo valor de pH inicial era 10,12. Deixando esta solução arejada e medido o pH passadas 24h e 48h verificou-se que o valor baixou para 8,52 e 7,63, respectivamente, tendo-se mantido a temperatura. Ao contrário das soluções, o valor de pH das águas das Termas, nos primeiros dois dias, manteve-se quase constante, isto devido, provavelmente, ao

tampão carbonato/bicarbonato sempre presente nas águas naturais, e no caso destas águas, ao tampão sílica/silicato [25], tampões pouco sensíveis a contactos de pequena duração com o ar.

No caso da condutibilidade, a ténue tendência para aumentar poderá ser devida ao aumento da temperatura no período em que decorreram os ensaios e à formação de alguns iões, nomeadamente os resultantes da dissolução do dióxido de carbono.

Quanto ao teor em sulfato, nas águas das Termas, verificou-se um ligeiro aumento, o que poderá ser justificado pela oxidação de alguma forma reduzida de enxofre, sulfureto e tiosulfato.

Um dos parâmetros analisados nos quais se registaram alterações mais significativas, foi o potencial redox. No entanto, no caso das águas, a variação foi muito lenta nos primeiros dois dias. A partir dos primeiros dias, o potencial redox das águas aumentou mais rapidamente do que o das soluções preparadas em laboratório.

Analisando a evolução do teor em sulfureto, constata-se que no caso das soluções começa a diminuir logo a seguir à sua preparação, enquanto que nas águas o seu valor só começa a baixar significativamente a partir do segundo dia depois da recolha.

Em síntese, poder-se-á concluir que as soluções preparadas em laboratório começam a deteriorar-se logo após a sua preparação, enquanto que nas águas termais só passados dois dias é que se verificam alterações dignas de registo em alguns dos parâmetros estudados.

O complexo sistema que é a água natural não permite relacionar com facilidade as variações verificadas nos valores das várias grandezas estudadas, mas poder-se-á concluir que este tipo de águas é sensível a fenómenos de envelhecimento, nomeadamente ao contacto com o ar. Com base nos resultados obtidos, não será descabido concluir que as propriedades terapêuticas das águas devidas às características estudadas se mantêm durante dois ou três dias, após a recolha. Estas propriedades manter-se-ão por mais tempo se as águas se mantiverem devidamente rolhadas.

Considera-se que este trabalho, longe de traduzir um estudo exaustivo do comportamento das águas termais sulfurosas, poderá constituir, no entanto, uma boa base de trabalho para futuras investigações nesta área.

REFERÊNCIAS

- 1 - http://www.congreso.us.es/ciberico/archivos_acrobat/zaraponen7grande
(12/02/08)
Nuno Grande, "Recursos termais em Portugal. Aspectos Médicos e Sociais"
- 2 - <http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81gua> (07/02/08)
- 3 - Mendes, B., Oliveira, J. F. S., Qualidade da Água Para Consumo Humano, Lidel-Edições Técnicas,Lda, Lisboa, 2004
- 4 - http://e-geo.ineti.pt/bds/recursos_geotermicos/utilizacao.htm (04/02/08)
- 5 - http://www.aprh.pt/pdf/aprh_agsubt.pdf (07/02/08)
- 6 - http://e-geo.ineti.pt/bds/recursos_geotermicos/localizacao.htm (04/02/08)
- 7 - http://e-geo.ineti.pt/bds/recursos_geotermicos/quimismo.htm (04/02/08)
- 8 - Silva, J. J. R. F. e Vaz, M. C. T. A., Lições de Química-Física Hidrológica, Instituto de Hidrologia de Lisboa, 1988
- 9 - Lafuente, J. C., Química del agua, Editorial Blume, Madrid, 1979
- 10 - Valentim, R., Aspectos Teóricos e Práticos da Medicina Hidrológica, Comun. Curso de Actualização e Hidrologia Médica, Curia, 1987
- 11 - Harper, A. Harold., Manual de Química Fisiológica, 3ª Edição, El Mundo moderno, F. A., México, 1971
- 12 - Valenzuela, M. A., Compêndio de Hidrologia Médica, Ed. Científico - Médico, Barcelona, 1968
- 13 - Teixeira, F., Capacidade Terapêutica e Hidrologia em Portugal, Publ. Do Inst. Clim. Hidrol. da Universidade de Coimbra, 1984

- 14 – Morette, A., *Chimisme et Biochimisme des Eaux Sulfurées*, La Presse Therm. Et Clim., 1971
- 15 - Lopes, A. L., *Águas Minero-Medicinais de Portugal*, Lisboa, 1892
- 16 - Bert, J. M., *Thérapeutique Thermale et climatique*, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1972
- 17 - <http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Categoria:Hidrografia> (07/02/08)
- 18 – http://www.dren.minedu.pt/docs/2007/seminario_novas_oportunidades/7 (18/02/08)
Pedro Cantista, "O Poder das Águas Termais na Saúde" , Seminário Novas oportunidades, 2007
- 19 – Manahan, S. E., *Environmental Chemistry*, sixth edition, Lewis Publishers, London, 1994
- 20 - <http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/quimica.htm> (12/05/08)
- 21 – Bailey, R. A., Clark, H. M., Ferris, J. P., Krause, S., Strong, R. L., *Chemistry of the Environment*, second edition, Academic Press, London, 2002
- 22 – <http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope48/appendix.htm> (24/06/08)
- 23 – <http://www.qaonline.iqsc.usp.br:8180/FCKeditor/UserFiles/File/Campana/microambiental> (22/06/08)
- 24 – Pourbaix, M., *Lições de Corrosão Electroquímica*, 3ª edição, Cebelcor, Bruxelas, 1987
- 25 – Pereira, M. P. J. F. R., *As Águas Sulfúreas Sódicas das Termas de Unhais da Serra e de Manteigas*, Covilhã, 1991

- 26 - <http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/PH.htm> (10/07/08)
- 27 – Rebelo, M. J. F., *Química das Soluções para Estudantes de Biologia*, Vislis Editores,Lda, Lisboa, 2000
- 28 – Bassett, J., Denney, R. C., Jeffery, G. H., Mendham, J., *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª edição, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1981
- 29 – Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª Edição, Sociedade Brasileira de Química, Rio de Janeiro, 2006
- 30 - Guia do condutivímetro " Conductometer 660" , marca Metrohm
- 31 – Eaton, a. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, APHA, AWWA, WEF, USA,1995
- 32 – <http://www.pessoal.utfpr.edu.br/colombo/arquivos/Sulfatos.pdf> (29/05/08)
- 33 – <http://www.classes.uleth.ca/200501/chem34101/Expt6.PDF> (10/07/08)
- 34 - http://www.webserver.mohid.com/CursoEcoriver/Documentos/Guia_Amostragem.pdf (12/05/08)
- 35 – Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*, LTC Editora, 2005

ANEXOS

ANEXO I – TABELAS DE REGISTO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM AS SOLUÇÕES PREPARADAS EM LABORATÓRIO

TABELA I.A – Valores de pH das soluções, ao longo do tempo

Tempo/horas	pH					
	1r	1a	2r	2a	3r	3a
0	7,27	7,27	7,70	7,70	9,00	9,00
2	6,82	6,91	7,72	7,51	8,68	8,85
6	6,72	6,86	7,31	7,45	8,39	8,11
41	6,71	6,47	6,96	6,85	7,62	7,13
57	6,40	6,73	6,84	7,00	7,47	7,09
87	6,58	6,73	6,79	6,65	7,33	6,87
106	6,50	6,49	6,78	6,74	7,19	6,92
139	6,19	6,41	6,73	6,76	7,22	6,93
161	6,30	6,49	6,81	6,65	7,26	6,87
182	6,37	6,53	6,73	6,86	6,91	6,82
204	6,35	6,53	6,68	6,91	7,08	6,80
228	6,27	6,48	6,68	6,71	7,08	7,05
246	6,23	6,52	6,74	6,76	6,94	6,84
270	6,33	6,56	6,57	6,58	6,95	6,90
296	6,47	6,57	6,55	6,70	6,92	6,87
320	6,32	6,57	6,54	6,65	6,93	6,89
341	6,25	6,40	6,49	6,46	6,79	6,80
365	6,28	6,47	6,53	6,53	6,84	6,88
413	6,17	6,51	6,56	6,62	6,79	6,88
461	6,08	6,42	6,45	6,55	6,72	6,77
485	6,00	6,30	6,46	6,41	6,78	6,67

TABELA I.B – Valores da condutibilidade das soluções, ao longo do tempo, expressos em $\mu\text{S}/\text{cm}$

Tempo/horas	Condutibilidade, $\text{kx}0,1/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$					
	1r	1a	2r	2a	3r	3a
0	6,22	6,22	9,98	9,98	14,64	14,64
2	7,02	6,60	10,30	10,24	14,76	14,60
6	7,12	6,21	9,79	9,52	13,52	13,36
41	7,35	6,25	9,60	9,12	12,84	12,49
57	7,07	6,69	9,38	9,83	12,76	13,06
87	7,26	6,46	9,44	9,10	12,80	12,19
106	7,36	6,22	9,42	8,96	12,68	12,21
139	7,94	6,23	9,43	9,10	12,78	12,47
161	7,14	6,23	9,44	9,91	12,84	12,21
182	8,57	5,90	9,49	8,88	12,89	12,48
204	7,74	5,88	9,44	12,23	13,08	9,76
228	8,16	5,94	9,46	9,17	13,10	12,49
246	7,76	5,96	9,52	9,27	12,96	12,43
270	8,09	6,57	9,99	9,41	13,25	9,33
296	7,91	6,25	9,87	9,72	13,02	12,39
320	8,55	6,20	9,76	9,80	13,32	12,68
341	7,89	6,30	9,81	10,27	13,27	12,67
365	8,03	6,33	10,44	10,86	13,56	13,18
413	8,52	6,75	10,25	10,32	13,48	13,02
461	8,38	6,51	10,00	10,00	13,60	13,66
485	8,25	6,52	10,35	10,33	13,00	13,01

TABELA I.C – Valores do potencial redox e temperatura das soluções, ao longo do tempo, expressos em mV

		Potencial Redox/mV											
		1r		1a		2r		2a		3r		3a	
Tempo /horas	Temperatura/ °C	E	E_h	E	E_h	E	E_h	E	E_h	E	E_h	E	E_h
0	20	-122,4	57,1	-122,4	57,1	-133,8	45,7	-133,8	45,7	-146,3	33,2	-146,3	33,2
1	20	-149,7	29,8	-149,8	29,7	-163,6	15,9	-168,3	11,2	-168,0	11,5	-168,7	10,8
3	21	-134,2	41,6	-134,5	41,3	-149,0	26,8	-148,1	27,7	-160,4	15,4	-157,3	18,5
4	21	-101,3	74,5	-99,5	76,3	-112,8	63,0	-107,6	68,2	-116,3	59,5	-120,7	55,1
5	21	-111,5	64,3	-80,5	95,3	-105,3	70,5	-107,4	68,4	-126,8	49,0	-113,8	62,0
6	21	-121,3	54,5	-114,7	61,1	-128,3	47,5	-116,3	59,5	-118,3	57,5	-115,4	60,4
41	20	-81,8	92,2	-33,8	140,2	-96,3	77,7	-64,3	109,7	-110,2	63,8	-74,5	99,5
57	18	-80,1	99,2	-30,1	149,2	-96,8	82,5	-51,2	128,1	-113	66,3	-61,8	117,5
87	21	-71,9	105,4	37,4	214,7	-90,2	87,1	27,1	204,4	-109,2	68,1	-8,9	168,4
106	20	-55,2	128,4	122,2	305,8	-90,1	93,5	144,5	328,1	-111,9	71,7	-1,9	181,7
139	22	-34,3	146,6	116,4	297,3	-78,5	102,4	99,8	280,7	-97,5	83,4	28,8	209,7
161	19	-15,4	174,3	156,7	346,4	-51,7	138,0	132,8	322,5	-74,7	115,0	116,7	306,4
182	20	-8,7	179,7	161,9	350,3	-72,5	115,9	119,2	307,6	-91,1	97,3	116,9	305,3
204	20	-48,5	69,2	134,3	252,0	-84,0	33,7	89,1	206,8	-97,4	20,3	113,1	230,8
228	20	-38,9	110,9	122,9	272,7	-87,4	62,4	104,8	254,6	-97,9	51,9	166,7	316,5
246	20	53,9	215,7	182,4	344,2	-37,3	124,5	134,9	296,7	-52,7	109,1	120,7	282,5
270	21	169,8	317,6	311,9	479,7	-6,9	160,9	309,5	477,3	-36,9	130,9	298,9	457,7
296	22	204,1	372,6	197,2	365,7	-19,4	149,1	198,0	366,5	-11,2	157,3	170,6	339,1
320	22	235,0	410,5	208,0	383,5	-26,1	149,4	157,2	332,7	-46,5	129,0	119,8	295,3
341	21	231,8	408,8	160,8	337,8	-9,8	167,2	197,9	374,9	-44,2	132,8	125,2	302,2
365	21	229,1	408,9	217,2	397,0	40,2	220,0	161,2	341,0	-47,3	132,5	125,5	305,3
413	23	223,7	404,1	250,5	430,9	213,7	394,1	226,6	407,0	-17,1	163,3	140,2	320,6
461	23	211,6	397,2	230,5	416,1	204,2	389,8	229,9	415,5	37,7	223,3	122,2	307,8
485	22	230,5	417,4	241,8	428,7	222,9	402,7	245,2	427,1	147,3	334,2	186,6	373,5

E - Valor de potencial observado; E_h - Valor de potencial em relação ao eléctrodo de referência padrão de hidrogénio[31]

TABELA I.D – Valores do teor em sulfureto das soluções, ao longo do tempo, expressos em ppm (S)

Tempo/horas	Teor em sulfureto/ppm (S)					
	1r	1a	2r	2a	3r	3a
0	1,29	1,29	1,76	1,76	1,96	1,96
24	0,82	0,70	1,45	1,18	1,72	1,48
48	0,80	0,64	1,24	0,85	1,62	1,06
72	0,70	0,36	1,12	0,81	1,43	0,73
120	0,68	0,29	1,12	0,72	1,38	0,50
144	0,62	0,29	1,01	0,43	1,33	0,36
168	0,61	0,20	0,89	0,39	1,10	0,34
192	0,59	0,17	0,66	0,32	1,05	0,31

TABELA I.E – Valores do teor em sulfato das soluções, ao longo do tempo, expressos em ppm (SO₄²⁻)

Tempo/horas	Teor em sulfato/ppm (SO ₄ ²⁻)					
	1r	1a	2r	2a	3r	3a
0	3,13	3,13	3,06	3,06	nd	nd
24	nd	nd	nd	nd	nd	nd
48	nd	nd	nd	0,48	0,64	0,38
144	nd	nd	1,11	nd	1,28	nd
168	0,98	nd	1,75	0,24	nd	nd
192	1,15	nd	1,15	0,28	1,38	nd
216	nd	nd	1,15	nd	2,80	nd

nd – não detectável

Nota: Na maior parte das determinações efectuadas, não foi detectado sulfato, o que pode significar que as quantidades existentes são inferiores ao limite de quantificação do método. Por esta razão, não será feito qualquer tipo de comparação.

**ANEXO II – TABELAS DE REGISTO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM AS ÁGUAS DAS
TERMAS DE MANTEIGAS**

TABELA II.A – Valores de pH das águas, ao longo do tempo

Tempo/horas	pH			
	Furo 2r	Furo 2a	Furo 3r	Furo 3a
0	9,12	9,12	9,16	9,16
24	9,15	9,14	9,11	9,13
48	9,28	9,22	9,29	9,24
70	9,25	9,07	9,22	9,08
100	9,20	8,85	9,20	8,89
116	9,16	8,77	9,21	8,83
147	9,08	8,50	9,12	8,49
171	9,00	8,37	9,03	8,35
195	9,01	8,25	9,00	8,25
224	8,96	8,25	8,95	8,25
240	8,92	8,23	8,92	8,26

TABELA II.B – Valores da condutibilidade das águas, ao longo do tempo, expressos em mS/cm

Tempo/horas	Condutibilidade/mS.cm ⁻¹			
	Furo 2r	Furo 2a	Furo 3r	Furo 3a
0	2,04	2,04	2,05	2,05
24	2,04	2,04	2,03	2,05
48	2,02	2,04	2,04	2,03
70	2,04	2,04	2,01	2,04
100	2,06	2,07	2,04	2,04
116	2,06	2,03	2,04	2,06
147	2,05	2,07	2,06	2,04
171	2,06	2,07	2,08	2,02
195	2,07	2,04	2,06	2,09
224	2,06	2,09	2,07	2,08
240	2,06	2,08	2,07	2,10

TABELA II.C – Valores do potencial redox das águas, ao longo do tempo, expressos em mV.

		Potencial Redox/mV							
		Furo 2r		Furo 2a		Furo 3r		Furo 3a	
Tempo/ horas	Temperatura/ °C	E	E_h	E	E_h	E	E_h	E	E_h
0	25	-186,2	-6,4	-186,2	-6,4	-199,1	-19,3	-199,1	-19,3
24	24	-160,3	23,9	-171,1	13,1	-167,4	16,8	-166,6	17,6
48	24	-147,7	36,1	-127,7	56,1	-158,6	25,2	-146,8	37,0
70	22	-105,4	83,5	-87,6	101,3	-135,1	53,8	-100,3	88,6
100	26	-99,8	81,6	89,1	270,5	-133,5	47,9	-84,6	96,8
116	25	-77,2	107,8	108,8	293,8	-124,8	60,2	-7,1	177,9
147	27	84,3	265,1	146,8	327,6	-87,7	93,1	148,8	329,6
171	27	131,9	313,9	170,7	352,7	-26,3	155,7	177,1	359,1
195	27	124,6	306,6	141,1	323,1	110,3	292,3	152,2	334,2
224	28	122,8	303,5	157,6	338,3	108,9	289,6	150,2	330,9
240	26	123,2	307,2	144,4	328,4	131,9	315,9	152,2	336,2

E - Valor de potencial observado; E_h - Valor de potencial em relação ao eléctrodo de referência padrão de hidrogénio[31]

TABELA II.D - Valores do teor em sulfureto das águas, ao longo do tempo, expressos em ppm (S)

Tempo/horas	Teor em sulfureto/ppm (S)			
	Furo 2r	Furo 2a	Furo 3r	Furo 3a
0	1,94	1,94	2,11	2,11
24	1,92	1,91	2,06	1,98
48	1,30	1,26	1,34	1,25
70	1,80	1,07	1,97	1,60
100	1,57	0,80	2,01	1,19
116	1,32	0,18	1,92	1,26
147	0,12	0,11	1,76	0,25
171	0,44	0,37	1,26	0,66
195	0,14	0,12	0,19	0,20
224	0,10	0,16	0,16	0,12
240	0,20	0,14	0,17	0,20

TABELA II.E – Valores do teor em sulfato das águas, ao longo do tempo, expressos em ppm (SO_4^{2-})

Tempo/horas	Teor em sulfato/ppm (SO_4^{2-})			
	Furo 2r	Furo 2a	Furo 3r	Furo 3a
0	11,74 ± 0,19	11,74 ± 0,19	11,99 ± 0,19	11,99 ± 0,19
24	12,52 ± 0,19	12,52 ± 0,19	10,57 ± 0,18	12,55 ± 0,19
48	10,26 ± 0,18	10,08 ± 0,18	7,90 ± 0,17	10,26 ± 0,18
70	11,55 ± 0,19	11,89 ± 0,19	11,14 ± 0,18	12,27 ± 0,19
100	10,54 ± 0,18	10,92 ± 0,18	10,11 ± 0,18	14,18 ± 0,20
116	8,85 ± 0,18	7,25 ± 0,17	11,70 ± 0,19	14,03 ± 0,20
147	12,11 ± 0,19	14,78 ± 0,20	11,80 ± 0,19	15,00 ± 0,21
171	14,59 ± 0,20	11,77 ± 0,19	12,55 ± 0,19	12,49 ± 0,19
195	13,96 ± 0,20	14,24 ± 0,20	16,03 ± 0,21	14,59 ± 0,20
224	12,80 ± 0,19	12,27 ± 0,19	12,55 ± 0,19	11,42 ± 0,18
240	13,90 ± 0,20	12,00 ± 0,19	14,70 ± 0,20	12,77 ± 0,19

ANEXO III - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR EM SULFATO (soluções)

TABELA III.A – Concentrações dos padrões de sulfato e respectivas absorvâncias

Teor em sulfato/ppm (SO_4^{2-})	Absorvância
0	0,000
2	0,054
5	0,140
7	0,201
10	0,298

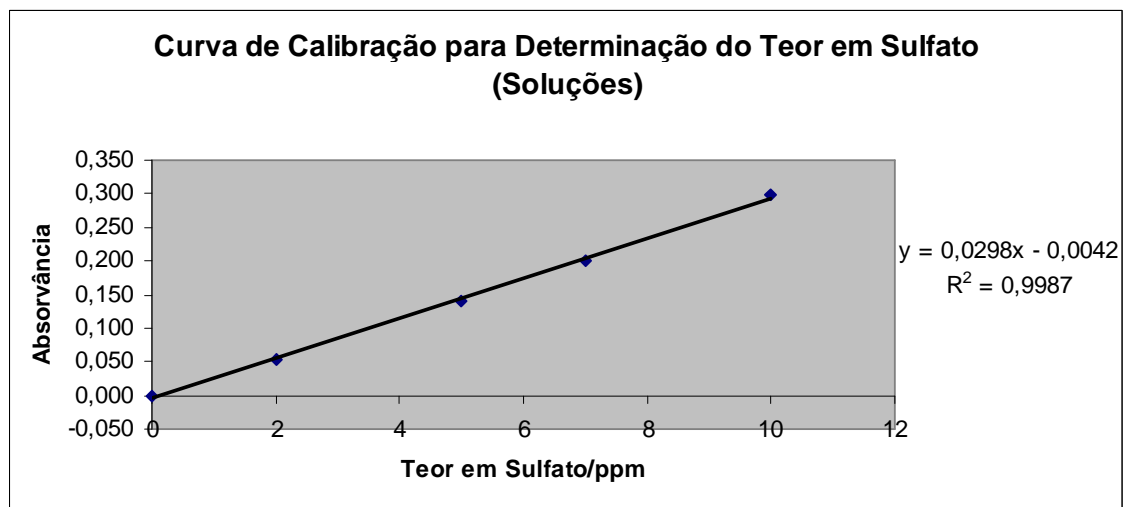


Fig. III.1 – Curva de calibração para determinação do teor em sulfato das soluções preparadas em laboratório

EQUAÇÃO DA RECTA:

$$A = 0,0298C - 0,0042$$

TABELA III.B – Dados estatísticos referentes à curva de calibração da Fig. III.1

n	n-2	D	M	S_m	B	S_b	S_y
5	3	314	$2,976 \times 10^{-2}$	$6,157 \times 10^{-4}$	$-4,220 \times 10^{-3}$	$3,673 \times 10^{-3}$	$4,879 \times 10^{-3}$

ANEXO IV - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR EM SULFATO (Águas das Termas de Manteigas)

TABELA IV.I – Concentrações dos padrões de sulfato e respectivas absorvâncias

Teor em sulfato/ppm (SO_4^{2-})	Absorvância
0	0,000
2	0,070
5	0,152
7	0,225
10	0,322
15	0,479

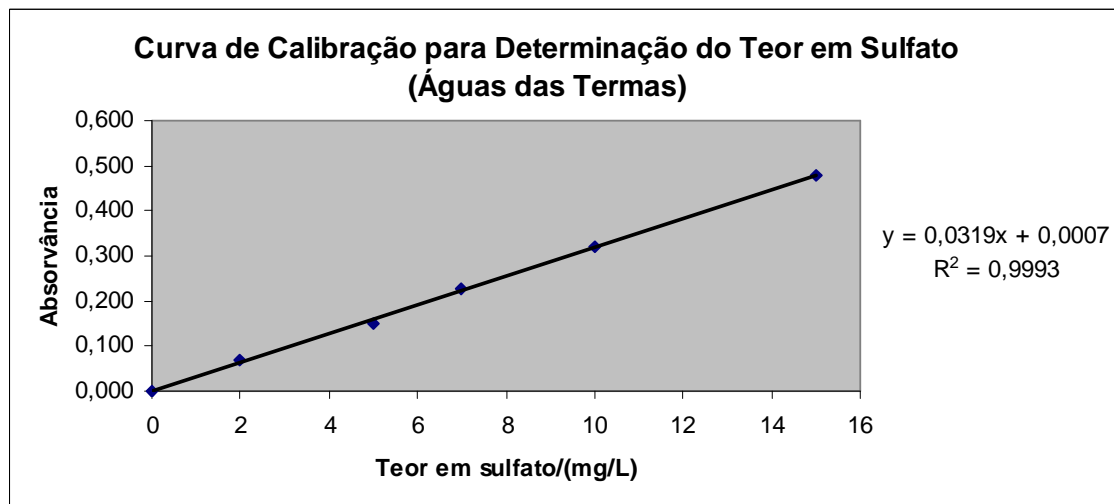


Fig. IV.1– Curva de calibração para determinação do teor em sulfato das águas das Termas de Manteigas

EQUAÇÃO DA RECTA:

$$A = 0,0319C + 0,0007$$

TABELA IV.B – Dados estatísticos referentes à curva de calibração da Fig. IV.1

n	n-2	D	m	S_m	b	S_b	S_y
6	4	897	$3,189 \times 10^{-2}$	$4,186 \times 10^{-4}$	$6,960 \times 10^{-4}$	$3,422 \times 10^{-3}$	$5,106 \times 10^{-3}$

ANEXO V – ESTATÍSTICA [34]

- **Equação da recta: $y = mx+b$**

$$D = \left| \frac{\sum(x_i^2) \quad \sum x_i}{\sum x_i \quad n} \right|$$

$$m = \left| \frac{\sum(x_i y_i) \quad \sum x_i}{\sum y_i \quad n} \right| : D$$

$$b = \left| \frac{\sum(x_i^2) \quad \sum(x_i y_i)}{\sum x_i \quad \sum y_i} \right| : D$$

- **Incertezas em m (s_m) e em b (s_b)**

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum(d_i^2)}{n-2}}$$

$$s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{D}$$

$$s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum(x_i^2)}{D}$$

onde

$$d_i = y_i - mx_i - b$$

$n-2$ - número de graus de liberdade