



**Cláudia Sofia Ferreira
Alves dos Santos**

**ESTÁGIO NA EMPRESA NATURA EMPREENDIMENTOS
S.A
CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS
TERMAIS DO CRÓ, LONGROIVA E MANTEIGAS.**



**Cláudia Sofia Ferreira
Alves dos Santos**

**ESTÁGIO NA EMPRESA NATURA EMPREENDIMENTOS
S.A
CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS
TERMAIS DO CRÓ, LONGROIVA E MANTEIGAS**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Victor Manuel Pissarra Cavaleiro, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura da Universidade da Beira Interior.

o júri

presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Pessoa Girão Medina
professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Francisco Amado
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro (arguente)

Prof. Doutor Victor Manuel Pissarra Cavaleiro
professor catedrático da Universidade da Beira Interior (coorientador)

Lic. Maria Teresa de Matos Caldeira
técnica superior da Universidade de Aveiro (arguente)

agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização desta dissertação, nomeadamente:

À Empresa Natura Empreendimentos, pela oportunidade que me proporcionou para a realização deste estágio que muito contribuiu para o meu enriquecimento.

Ao Professor Eduardo Silva pelo apoio e paciência, ao incentivo inicial e final do trabalho, aos esclarecimentos de dúvidas e revisão do trabalho.

Ao Professor Victor Cavaleiro, pela disponibilidade para, se deslocar às Termas de Manteigas, Longroiva e Cró, e possibilitar a recolha de águas, transmitindo sempre conhecimento da zona em estudo.

Ao Professor Francisco Amado pela disponibilidade do uso do laboratório e dos equipamentos do Departamento de Química.

À Doutora Teresa Caldeira do Departamento de Química pelo esforço extra e ajuda incondicional em relação ao trabalho químico realizado.

Ao Doutor Nuno Durães, pela incansável ajuda e clareza na exposição dos problemas.

À Doutora Cláudia Dias e à Doutora Carla Patinha, Técnicas Superiores, por toda a ajuda nas análises químicas.

A toda a equipa do Complexo Termal do Cró, Manteigas e de Longroiva, pela colaboração e disponibilidade que sempre mostraram aquando das minhas deslocações às estâncias termais, especialmente à Engenheira Dina nas termas de Manteigas.

Ao Engenheiro António José Carvalho do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura da Universidade da Beira Interior, pela partilha de toda a informação das termas do Cró e Manteigas e toda a ajuda disponibilizada.

A todos estes, e aqueles que não mencionei, o meu sincero Obrigado!

palavras-chave

Água mineral natural, águas sulfúreas, Cró, Longroiva, Manteigas, H₂S, método potenciométrico.

resumo

Ao longo da história, o Homem tem procurado benefícios para a saúde através do uso das águas termais. Apesar de se reconhecer atualmente a sua eficácia terapêutica, maior parte dos mecanismos de ação continuam desconhecidos. Os estudos científicos que documentam a eficácia terapêutica das águas termais são escassos, sendo necessário correlacionar a composição das águas termais com o tratamento das patologias existentes para credibilizar o tratamento termal como alternativa sustentada aos tratamentos convencionais.

A presente dissertação foi elaborada com base na realização do estágio curricular na empresa “Grupo Natura Empreendimento S.A”, em que o objetivo foi a caracterização das águas minerais naturais (águas termais) dos Estabelecimentos Termiais de Longroiva, Cró e Manteigas.

No presente estudo foi recolhida informação em relação à localização das termas em termos geográficos e geológicos e hidrogeológicos. Neste trabalho foi realizado um ensaio metodológico com vista à implementação de um método para determinação quantitativa da concentração do H₂S, através do método do potenciométrico, para a avaliação do sulfureto de hidrogénio. Nesta abordagem foram testados vários tipos de recipientes, tipo de preservação e ainda a determinação em laboratório ou *in situ*.

Para a caracterização hidrogeoquímica das águas minerais naturais foram realizadas 5 campanhas de amostragem. No laboratório foram realizadas as análises químicas através do ICP-MS e cromatografia iónica.

Os resultados do ensaio metodológico permitiram concluir que o método potenciométrico é o indicado para uma larga gama de valores de concentração de H₂S devendo a sua determinação ser efetuada preferencialmente *in situ* e utilizando uma solução antioxidante de sulfureto (SAOB - sulfide antioxidant buffer). As águas apresentam fácies hidrogeoquímicas semelhante (bicarbonatada sódica) e são tendencialmente sulfúreas distinguindo-se entre elas nas concentrações de elementos vestigiais, em especial o As, Ba, Li, W e Zn,

Este estágio permitiu ainda contactar com as diferentes terapias utilizadas nos Estabelecimentos Termiais.

keywords

Natural mineral water, sulfur waters, Longroiva, Cró, Manteigas, H₂S, selective electrode Ag/AgS.

abstract

Throughout history, Man has search health benefits through the use of hot springs waters. Although its therapeutic effectiveness is currently recognized, most mechanisms of action remain unknown. Scientific studies documenting the therapeutic efficacy of the thermal waters are scarce, and it is necessary to correlate the composition of the thermal waters with the treatment of different pathologies to give credibility to the thermal treatment as a sustainable alternative to conventional treatments.

The present dissertation was based on the curricular internship at the "Grupo Natura Empreendimento S.A", aiming the characterization of the natural mineral waters (thermal waters) of the Longroiva, Cró and Manteigas thermal establishments.

Information was collected regarding spa location and also regarding geographic and geological and hydrogeological terms. In this work a methodological test was carried out aiming the implementation of a new approach for the quantitative determination of H₂S concentration using an Ag / AgS Selective Electrode. This approach tested several types of containers, type of preservation and the determination in laboratory or in situ.

For the hydrogeochemical characterization of the natural mineral waters, 5 sampling campaigns were carried out. In the laboratory, the chemical analyzes were performed through ICP-MS and ion chromatography.

The results of the methodological study allowed us to conclude that the selective electrode method is suitable for a wide range of H₂S concentrations values, preferentially in situ and using a sulphide antioxidant buffer (SAOB). The waters present similar hydrogeochemical facies (sodium bicarbonate), distinguishing between them the trace elements concentrations, especially As, Ba, Li, W and Zn,

This internship also allowed to contact with the different therapies used in the Thermal Establishments.

ÍNDICE

Lista de Acrónimos	1
Glossário	3
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL	7
1.1. Introdução	7
1.2. Termalismo em Portugal	9
1.2.1. Evolução Histórica	9
1.3. Enquadramento da área de trabalho do estágio curricular	11
1.4. Objetivos e trabalho desenvolvido durante o estágio curricular	14
CAPÍTULO 2. ÁGUAS MINERAIS NATURAIS	15
2.1. Introdução	15
2.2. Águas termais	15
2.2.1. Captação	16
2.2.1.1. Construção da captação	16
2.2.1.2. Equipamentos	17
2.2.1.3. Monitorização e manutenção das captações	18
2.2.1.4. Problemas nas captações	18
2.2.2. Controlo de qualidade da água	19
2.2.2.1. Análises Físico-químicas	19
2.2.2.2. Análises Bacteriológicas	20
2.2.3. Classificação das águas	21
2.2.3.1. De acordo com as características físico-químicas	21
2.2.3.2. De acordo com a composição química dominante	23
2.2.4. Indicações terapêuticas das águas minerais naturais	24
2.2.5. Tipos de administração e técnicas termais	25
2.2.5.1. Administração interna	26
2.2.5.2. Administração externa	26
2.2.6. Distribuição das ocorrências	29
2.2.6.1. Quimismo e temperatura de ocorrências	31
CAPÍTULO 3 – ÁGUAS SULFÚREAS	33
3.1. Características das águas sulfúreas	33
3.2. Formação e características do H ₂ S	34
3.3. Determinação da concentração de H ₂ S nas águas	36
3.3.1. Método do azul-de-metileno	37
3.3.2. Método potenciométrico	37
3.4. Efeitos na saúde humana	38
CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DOS ESTABELECIMENTOS TERMAIS EM ESTUDO	41
4.1. Enquadramento geográfico e geomorfológico	41
4.1.1. Estabelecimento Termal do Cró	41
4.1.2. Estabelecimento Termal de Longroiva	42
4.1.3. Estabelecimento Termal de Manteigas	42
4.2. Enquadramento geológico	42
4.2.1 Estabelecimento Termal do Cró	42

4.2.2. Estabelecimento Termal de Longroiva	44
4.2.3. Estabelecimento Termal de Manteigas	45
4.3. Caracterização climática da zona	46
4.4. Enquadramento hidrogeológico	47
4.4.1. Estabelecimento Termal do Cró	47
4.4.2. Estabelecimento Termal de Longroiva	48
4.4.3. Estabelecimento Termal de Manteigas	48
4.5. Breve enquadramento histórico dos Estabelecimentos Termais	49
4.5.1. Estabelecimento Termal do Cró	49
4.5.2. Estabelecimento Termal de Longroiva	50
4.5.3. Estabelecimento Termal de Manteigas	50
4.6. Captações	51
4.6.1. Estabelecimento Termal do Cró	51
4.6.2. Estabelecimento Termal de Longroiva	52
4.6.3. Estabelecimento Termal de Manteigas	55
4.7. Perímetros de proteção	57
4.7.1. Estabelecimento Termal do Cró	57
4.7.2. Estabelecimento Termal de Longroiva	59
4.7.3. Estabelecimento Termal de Manteigas	60
4.8. Aplicações terapêuticas e tratamentos	61
4.8.1. Estabelecimento Termal do Cró	61
4.8.2. Estabelecimento Termal de Longroiva	61
4.8.3. Estabelecimento Termal de Manteigas	61
CAPÍTULO 5 – AMOSTRAGEM E TÉCNICAS DE ANÁLISE	63
5.1. Introdução	63
5.2. Amostragem	63
5.3. Caracterização Hidroquímica	67
5.3.1. Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos	68
5.3.1.1. Análises <i>in situ</i>	68
5.3.2. Análise Química	68
5.3.2.1. ICP-MS: Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo	68
5.3.2.2. Cromatografia iónica	69
5.3.2.3. Determinação da Alcalinidade	70
5.3.2.4. Determinação de Bicarbonatos (HCO_3^-) e Carbonatos (CO_3^{2-})	71
5.3.2.5. Determinação de H_2S através do método potenciométrico	71
5.4. Tratamento de dados	76
5.4.1. Balanço Iónico	76
5.5.2. Estatística Univariada	76
5.4.3. Caracterização da fácies hidrogeoquímicas	77
5.4.3.1. Diagrama de Piper	77
5.4.3.2. Diagrama de Stiff	78
5.4.4. Equilíbrio água-rocha	78
CAPÍTULO 6 – ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	81
6.1. Introdução	81

6.2. Ensaio metodológico para determinação das concentrações de H ₂ S	82
6.3. Caracterização hidroquímica das águas dos furos de captação dos Estabelecimentos Termais do Cró, Manteigas e Longroiva	86
6.4 - Classificação da fácies hidroquímica das águas analisadas	93
6.5. Modelação das espécies químicas dissolvidas e cálculo dos Índices de Saturação	96
CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E ESTUDOS FUTUROS	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
ANEXOS	109
Anexo 1	111
Anexo 2	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Permeabilidade em areias e cascalheiras e em rochas consolidadas (Midões e Fernandes, 2001)	7
Figura 1.2 - Esquema de um Sistema hidrotermal (adaptado de LaMoreaux e Tanner, 2001).	9
Figura 1.3 - Interior de Estabelecimento Termal Romano (Rebelo, 2012).	10
Figura 1.4 - Ruínas do Estabelecimento Termal do Sul – Conimbriga (Rotas Turísticas, [W ₂]).	10
Figura 1.5 - Empresa Natura Empreendimento (Natura Empreendimento, [W ₃]).	12
Figura 1.6 - Unidade Hoteleira de Longroiva (Natura Empreendimento, [W ₃]).	12
Figura 1.7 - Unidade Hoteleira do Cró (Natura Empreendimento, [W ₃]).	12
Figura 1.8 - Fundação INATEL (INATEL, [W ₄]).	13
Figura 1.9 - Unidade Hoteleira de Manteigas (INATEL, [W ₄]).	13
Figura 1.10 - Unidade Hoteleira de Manteigas (Casa da Roda) (INATEL, [W ₄]).	13
Figura 2.1 - Representação esquemática do cone de influência na bombagem de uma captação (Vallejo e Ferrer, 2011).	18
Figura 2.2 – (a) Técnica de balneoterapia: (a) de vapor parcial coluna; (b) vapor parcial de membros; (c) Bertholaix; (d) Hidromassagem; (e) Duche Vichy e (f) Pedidaix (foto do autor, 2016)	27
Figura 2.3 - Técnica de (a) Hidroressoterapia; (b) Duche de Jato; (c) Duche circular e (d) Chromotherm (foto do autor, 2016)	28
Figura 2.4 - Piscina Lúdica do (a) Estabelecimento Termal do Cró, (b) Manteigas e (c) Longroiva	28
Figura 2.5 – (a) Irrigação Nasal (Termas do Cró); (b) Aerossol; (c) Pulverização Faríngea; (d) Nebulização Individual	29
Figura 2.6 - Unidades hidrogeológicas de Portugal Continental (SNIRH, [W ₇]).	30
Figura 2.7 - Distribuição da (a) temperatura e do (b) quimismo das ocorrências termais pelas unidades geológicas estruturais em Portugal Continental (LNEG, [W ₈]).	31
Figura 3.1 - Enquadramento geológico das nascentes sulfúreas (Noronha, 1983).	33
Figura 3.2 - Variação do H ₂ S em função do pH (adaptado de Carbajo e Maraver, 2016).	35
Figura 3.3 - Diagrama de Eh-pH (Pourbaix) para espécies de enxofre (Bailey et al.,2002; Knudsen, et al., 2003).	36
Figura 3.4 - Absorção celular de H ₂ S e HS ⁻ em função das características celulares (adaptado de Carbajo e Maraver, 2016).	39
Figura 3.5 - Absorção celular de H ₂ S e HS ⁻ na pele (adaptado de Carbajo e Maraver, 2016).	40
Figura 4.1 – Enquadramento das áreas em estudo no Distrito da Guarda (a) extraído do portal GEOPOR e (b) Estabelecimento Termal de Longroiva, (c) Estabelecimento Termal de Manteigas, (d) Estabelecimento Termal do Cró (Google Maps, [W ₁₄]).	41
Figura 4.2 – (a) Extrato da Carta Geológica de Portugal extraído do portal GEOPOR e (b) esboço geológico do local do Estabelecimento Termal do Cró (Cavaleiro et al.,2006).	43
Figura 4.3 – (a) Extrato da Carta Geológica de Portugal extraído do portal GEOPOR e (b) esboço geológico do local do Estabelecimento Termal de Longroiva (Cunha e Pereira, 2000).	44
Figura 4.4 - (a) Extrato da Carta Geológica de Portugal extraído do portal GEOPOR e mapa geológico de detalhe da zona do Estabelecimento Termal de Manteigas cedido pelo Prof. Vitor Cavaleiro do Departamento de Geotecnia da UBI.	46
Figura 4.5 - Ruínas do antigo balneário termal do Cró (foto do autor, 2016).	49
Figura 4.6 - Novo balneário termal do Cró (Martins, 2012).	49
Figura 4.7 - Banheira granítica antropomórfica (foto do autor, 2016).	50
Figura 4.8 – (a) Antigo Balneário e (b) Novo Balneário Termal de Longroiva (Termas Centro [W ₁₆]; Autor, 2016).	50
Figura 4.9 - Balneário Termal de Manteigas (Câmara Municipal de Manteigas, [W ₁₀]).	51
Figura 4.10 - Área de concessão do Estabelecimento Termal do Cró com a localização do Furo de Captação ACP2 e da Nascente Tradicional (Cavaleiro et al., 2006).	52
Figura 4.11 – (a) Localização dos furos (F1 a F5) e da captação (C1) do Estabelecimento Termal de Longroiva e (b) Enquadramento geográfico da captação definitiva (Carvalho et al., 2004).	53

Figura 4.12 - (a) Perfil (II) da zona dos trabalhos efetuados com objetivo à realização da captação definitiva C1; (b) Corte do Furo F5 com características de captação definitiva, resultante de trabalhos de prospeção e pesquisa nas Quintãs – Mêda (Carvalho et al., 2004).	54
Figura 4.13 - Área de concessão do Estabelecimento Termal de Manteigas cedido pelo Prof. Vítor Cavaleiro do Departamento de Geotecnia da UBI.	55
Figura 4.14 - Perfil topográfico do vale do rio Zêzere no local da captação: (a) vertical (b) horizontal cedido pelo Prof. Vítor Cavaleiro do Departamento de Geotecnia da UBI.	56
Figura 4.15 - Zonas de proteção do furo de captação do Estabelecimento Termal do Cró (Cavaleiro et al., 2006).	58
Figura 4.16 - Zonas de proteção do furo de captação do Estabelecimento Termal de Longroiva (DGES, [W ₁₀]).	59
Figura 4.17 - Zonas de proteção do furo de captação do Estabelecimento Termal de Manteigas (DGES, [W ₁₀]).	60
Figura 5.1 – Diagrama esquemático da metodologia de amostragem utilizada neste trabalho.	63
Figura 5.2 - Furo de captação ACP2 do Estabelecimento Termal do Cró (foto do autor, 2016).	64
Figura 5.3 - Furos de captação AC1, AC2 e AC3 do Estabelecimento Termal de Manteigas (foto do autor, 2016).	64
Figura 5.4 - Furo de captação temporário AC1A do Estabelecimento Termal de Longroiva (foto do autor, 2016).	65
Figura 5.5 - Preparação amostra para ICP-MS (foto do autor, 2016).	65
Figura 5.6 - Transporte de amostras em mala térmica (foto do autor, 2016).	66
Figura 5.7 - Frascos de vidro âmbar com água mineral natural colhida (foto do autor, 2017).	66
Figura 5.8 - Medidor multiparamétrico utilizado para determinação dos parâmetros físico-químicos (foto do autor, 2016).	68
Figura 5.9 - ICP-MS Agilent modelo 7700, utilizado na análise química dos elementos maiores e vestigiais das amostras de águas.	69
Figura 5.10 - Cromatógrafo da marca DIONEX, modelo 2000 SPI utilizado na análise aniônica das águas.	70
Figura 5.11 - Gráfico com fração de espécies do CO ₂ versus pH (Simões, 1983).	71
Figura 5.12 – Eléctrodo Seletivo Ag/AgS (foto do autor, 2016).	72
Figura 5.13 - Método adotado para remover o ar da água (foto do autor, 2016).	73
Figura 5.14 - Verificação do funcionamento do eléctrodo seletivo (foto do autor, 2016).	73
Figura 5.15 - Diluições da solução padrão (foto do autor).	74
Figura 5.16 – Exemplo duma Curva de Calibração.	74
Figura 5.17 -Preparação das amostras e medição do potencial (foto do autor, 2016).	75
Figura 5.18 -Filtração em vácuo de amostras com precipitado (foto do autor, 2016).	75
Figura 5.19 – Medição do potencial para determinação das concentrações de H ₂ S <i>in situ</i> (foto do autor, 2016).	75
Figura 5.20 -Diagrama de Piper e definição das fácies hidroquímica.	77
Figura 5.21 - Diagrama de Stiff (adaptado de Sanders, 1998).	78
Figura 6.1 – Comparação das concentrações de S ²⁻ obtidas os Estabelecimentos Termais do Cró, Manteigas e Longroiva tendo como referência a colheira em frascos de vidro e usando a solução SAOB	85
Figura 6.2 - Evolução temporal dos valores dos parâmetros físico-químicos medidos nos furos de captação AC2 (Manteigas), furo ACP2 (Cró), Furo AC1A (Longroiva): (a) pH; (b) temperatura; (c) condutividade; (d) total de sólidos dissolvidos; (e) Eh; (f) salinidade; (g) oxigénio dissolvido e (h) saturação.	90
Figura 6.3 - Análise química de iões maiores do Estabelecimento Termal do Cró: (a) 1ªColheita; (b) 2ªColheita; (c) 3ªColheita; (d) 4ªColheita.	91
Figura 6.4 - Análise química de iões maiores do Estabelecimento Termal de Manteigas: (a) 2ªColheita; (c) 4ªColheita.	92
Figura 6.5 - Análise química de iões maiores do Estabelecimento Termal de Longroiva: (a) 3ªColheita; (b) 4ªColheita.	93

Figura 6.6 - Diagrama de Piper obtido através das amostras em estudo (a verde – Estabelecimento Termal do Cró; a azul – Estabelecimento Termal de Manteigas; a vermelho - Estabelecimento Termal de Longroiva).	94
Figura 6.7 – Diagramas de Stiff das amostras de água do Estabelecimento Termal do Cró: (a) 1ª colheita; (b) 2ª colheita; (c) 3ª colheita; (d) 4ª colheita.	95
Figura 6.8 – Diagramas de Stiff das amostras de água do Estabelecimento Termal de Manteigas: (a) 1ª colheita; (b) 2ª colheita; (c) 4ª colheita.	95
Figura 6.9 – Diagramas de Stiff das amostras de água do Estabelecimento Termal de Longroiva: (a) 3ª colheita; (b) 4ª colheita.	96
Figura 6.10 - Espécies químicas dissolvidas de As nas amostras de água do Estabelecimento Termal de Manteigas.	96
Figura 6.11 - Espécies químicas dissolvidas de S: (a) Estabelecimento Termal do Cró; (b) Estabelecimento Termal de Manteigas; (c) Estabelecimento Termal de Longroiva.	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação das águas segundo a temperatura da água na captação (Cortez, 2012).	21
Tabela 2.2 - Classificação segundo o pH (Hidrolex, LNEG, [W ₅]).	22
Tabela 2.3 - Classificação das águas quanto à mineralização total (Cortez, 2012).	22
Tabela 2.4 - Classificação das águas segundo o valor de resíduo seco (Custódio e LLamas, 1996).	22
Tabela 2.5 - Classificação segundo o grau de dureza da água (Custódio e LLamas, 1996).	23
Tabela 2.6 - Classificação das águas segundo os valores de radioatividade (D'Almeida e Almeida, 1975).	23
Tabela 2.7 - Classificação quanto à composição química (Simões, 1993).	24
Tabela 2.8 - Classificação proposta pela EU quanto à composição química (Cortez, 2012).	24
Tabela 2.9 - Classificação segundo os elementos vestigiais (Cortez, 2012).	24
Tabela 2.10 - Indicações terapêuticas e precauções para os vários tipos de águas termais (ATP, [W ₆]).	25
Tabela 3.1 - Propriedades do sulfureto de hidrogénio (Weiss, 1980).	34
Tabela 4.1 - Coordenadas Hayford-Gauss referidas ao Ponto Central do perímetro de proteção (zonas imediata e intermédia) (DGEG, [W ₁₀]).	58
Tabela 4.2 - Valores para as diferentes zonas de proteção através do método do raio fixo (Cavaleiro et al., 2006).	58
Tabela 4.3 - Coordenadas Hayford-Gauss referidas ao Ponto Central do perímetro de proteção (zonas imediata e intermédia) (DGEG, [W ₁₀]).	59
Tabela 4.4 - Coordenadas Hayford-Gauss referidas ao Ponto Central do perímetro de proteção (zonas imediata e intermédia) (DGEG, [W ₁₀]).	60
Tabela 5.1 – Tabela resumo da tipologia das amostragens realizadas em cada uma das campanhas e Estabelecimentos Termais amostrados.	67
Tabela 5.2-Limites dos estados de saturação e a sua respetiva classificação	79
Tabela 6.1 - Caracterização físico-química das águas dos furos de captação do Estabelecimento Termal de Cró, Longroiva e Manteigas (Teixeira, 2012).	81
Tabela 6.2 - Caracterização físico-química do Estabelecimento Termal de Cró, Longroiva e Manteigas (Teixeira, 2012).	82
Tabela 6.3- Valores de potencial E medidos nas amostras de água recolhidas com seringas e frasco de vidro.	82
Tabela 6.4 - Concentrações de S ²⁻ determinadas nas amostras de água das 1ª, 2ª e 3ª campanhas de amostragem (seringas e frascos de vidro com e sem solução de preservação).	83
Tabela 6.5 – Comparação das leituras dos potenciais e respetivas concentrações com e sem solução de preservação e avaliação da eficiência.	83
Tabela 6.6 - Valores de potencial medidos nas amostras de água recolhidas (4ª campanha) em frascos de vidro e com reagente de preservação e nas medições realizadas <i>in situ</i> .	84
Tabela 6.7 - Concentrações de S ²⁻ determinada nas amostras de água da 4ª campanha de amostragem.	84
Tabela 6.8 - Valores de potencial medidos nas amostras de água recolhidas (5ª campanha) em frascos de vidro com SAOB e nas medições realizadas <i>in situ</i> .	85
Tabela 6.9 - Concentrações de S ²⁻ determinada nas amostras de água da 5ª campanha de amostragem.	85
Tabela 6.10 – Concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de água recolhidas no furo de captação ACP2 do Estabelecimento Termal do Cró e valores estatísticos (Mínimo, Mediana, Máximo e Desvio Padrão).	86
Tabela 6.11 – Concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de água recolhidas nos furos de captação AC2 e AC3 do Estabelecimento Termal de Manteigas e valores estatísticos (Mínimo, Mediana, Máximo e Desvio Padrão).	87
Tabela 6.12 – Concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de água recolhidas nos furos de captação AC1A do Estabelecimento Termal de Longroiva e valores estatísticos (Mínimo, Mediana, Máximo e Desvio Padrão).	88
Tabela 6.13 - Comparação dos valores da mediana calculados nas águas dos Estabelecimentos Termais do Cró, Manteigas e Longroiva e os valores disponíveis na literatura e das análises químicas cedidas.	89

Lista de Acrónimos

APRH	Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos
ATP	Associação de Termas de Portugal
AAR	Reagente alcalino antioxidante (alkaline antioxidant reagent)
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CE	Condutividade Elétrica
CI	Cromatografia Iónica
CXG	Complexo Xisto Grauváquico
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
DGS	Direção Geral da Saúde
DPOC	Doença Pulmonar Obstrutiva Crónica
HTA	Hipertensão Arterial
HSDB	Banco de dados de Substâncias Perigosas (Hazardous substances data bank)
IAP	Produto das atividades dos iões
ICP-MS	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (Inductively coupled plasma mass spectrometry)
IS	Índice de Saturação
INATEL	Instituto Nacional para Aproveitamento dos Tempos Livres dos Trabalhadores
LabSIG	Laboratório de Sistemas de Informação Geográfica
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
ORL	Otorrinolaringologia
SNIRH	Sistema Nacional de Informação de recursos Hídricos
SAOB	Tampão antioxidante de Sulfureto (sulfide antioxidant buffer)
TA	Alcalinidade Total
TAC	Alcalinidade ao alaranjado de metilo
UE	União Europeia
WHO	Organização Mundial da Saúde (World Health Organization)

Glossário

Aerossol manosónico: é impressa uma vibração às partículas de ar/água de forma a poderem penetrar mais fundo nas vias respiratórias. (1)

Aerossol vibrassónico: vibrações das gotas de água, as quais têm dimensões inferiores a 5 µm, permitindo uma penetração brônquica de água termal, no tratamento de bronquites crónicas e asmáticas. (1)

Aerossol: suspensão de partículas sólidas ou líquidas, num meio gasoso, apresentando uma velocidade de queda negligenciável. O tamanho das partículas determina a sua entrada na árvore respiratória. Partículas com mais de 5 micras ficam no nariz, entre 2 a 4 micras ficam algures antes do alvéolo, de 1 a 2 micras chegam ao alvéolo, sendo que as que se depositam em maior número no alvéolo têm dimensões entre os 0,25 e os 0,15 micras. A dispersão das águas minerais sob a forma de aerossol efetua-se por ação de ar comprimido. O aerossol deve ser inalado imediatamente à saída do aparelho porque pouco tempo após contactarem com o ar geram-se oxidações nas partículas de água que criam compostos com efeito irritante para a mucosa. (1)

Água mineral natural (água termal): é uma água considerada bacteriologicamente própria, de circulação profunda, com particularidades físico-químicas estáveis na origem dentro da gama de flutuações naturais, de que resultam propriedades terapêuticas ou simplesmente efeitos favoráveis à saúde. (2)

Águas sulfurosas: utilizam-se principalmente como banhos. O seu efeito fundamenta-se na reabsorção dos compostos de enxofre através da pele ou sob forma de inalação ou ingestão. Nas artropatias há normalmente uma perda de enxofre ao nível das cartilagens, articulares e da sinovial, tenta-se assim fornecer enxofre ao organismo através da absorção dos seus compostos pela pele favorecendo desta forma a regeneração da cartilagem. Também nas dermatoses se utilizam estes tipos de águas, sendo que neste campo, esta utilização está relacionada com as propriedades queratológicas e anti-parasitárias do enxofre. São, portanto, indicações para tratamento com águas sulfurosas, artrites crónicas, espondiloses, espondilatrozes, acne, eczemas crónicos, psoríase, dermatoses diabéticas, piodermites, síndromes varicosas. São ainda aconselhadas para doenças do foro respiratório como sejam sinusites, rinites, bronquites crónicas e diversos problemas alérgicos. (1)

Alcalose: condição na qual os fluídos do corpo ficam mais alcalinos do que o normal, ou seja, com o pH acima de 7,45. Uma das mais comuns causas da alcalose é o excesso de bases no sangue, sendo que, a acidose produz o efeito contrário. (3)

Artesianismo: propriedade das águas subterrâneas que se verifica quando a água de uma camada aquífera se encontra sob pressão de tal modo que quando esta é intersectada por uma sondagem o nível da água sobe acima do teto do aquífero, sem ser preciso bombeá-las, por estarem a pressão mais alta que a da atmosfera. (4)

Balneário ou Estabelecimento Termal: unidade prestadora de cuidados de saúde na qual se realiza o aproveitamento das propriedades terapêuticas de uma água mineral natural para fins de prevenção da doença, terapêutica, reabilitação e manutenção da saúde, podendo, ainda, praticar-se técnicas complementares e coadjuvantes daqueles fins, bem como serviços de bem-estar termal. (5)

Banho de imersão com hidromassagem e bolha de ar: numa banheira própria para o efeito é aplicado um programa, controlado eletronicamente, de duchas submarinos localizados nas zonas a tratar. É assim possível a realização de uma verdadeira hidromassagem, relaxando e oxigenando todos os músculos, obtendo resultados excelentes nos problemas reumáticos, musculares e stress acumulado. (1)

Banho Vichy: Técnica de termalismo, em que ao aquista em decúbito dorsal ou ventral, sob jatos de água termal sendo aplicada uma massagem. (6)

Bertholaix: Pulverização de vapor termal veiculado por uma corrente de ar quente, dirigida aos ombros, ancas e coluna vertebral, durante 15 minutos, estando o paciente sentado. (1)

Caudal (Q): volume de um fluido por unidade de tempo. (4)

Chromotherm: após aplicação de lamas, algas ou óleos essenciais, a cápsula é ativada, criando um sofisticado banho de vapor que otimiza os benefícios do tratamento. A Chromotherm permite uma sessão de hidromassagem sequencial, cujos efeitos relaxantes são potenciados pela aromaterapia e cromoterapia. Excelente tratamento para reduzir a fadiga e o stress, assim como combater o excesso de peso, através da eliminação de toxinas. (6)

Coefficiente de armazenamento (S): razão entre o volume de água cedido por uma coluna de aquífero de secção unitária, sob a ação de uma descida do nível piezométrico e o valor dessa descida. (4)

Colite atônica: termo genérico que designa inflamação do intestino grosso com obstipação atônica, na qual o sujeito permanece oito dias sem evacuar, por exemplo, sem que sinta o menor mal-estar, problema que provém do ânus. (1)

Discinésias vesiculares: doença funcional das vias biliares em que a parede de vesícula biliar não age de uma forma coordenada e não consegue gerar bastante força para esvaziar a biliar. (1)

Doença de Alzheimer: tipo de demência que provoca uma deterioração global, progressiva e irreversível de diversas funções cognitivas (memória, atenção, concentração, linguagem, pensamento, entre outras). (3)

Doença de Parkinson: doença crônica que afeta o sistema motor, ou seja, que envolve os movimentos corporais, levando a tremores, rigidez, lentificação dos movimentos corporais, instabilidade postural e alterações da marcha. (3)

Doenças hepatovesiculares: lesão vesicular, estando esta inflamada. (3)

Duche Circular: projetado em toda a altura do corpo, em pé, em todas as suas faces uma água percutante vinda de uma sucessão vertical de tubos perfurados dispostos em círculo. Este tipo de duche é utilizado para favorecer uma melhor apreciação do esquema corporal sendo também utilizado como método de aquecimento do organismo antes de outros tratamentos. (1)

Duche de agulheta: técnica de termalismo que permite dirigir para o aquista um jato de água termal regulável em pressão e temperatura. (6)

Duche de jato: projeção de um ou mais jatos de água mineromedicinal, com uma temperatura e pressão determinadas e variáveis. (1)

Enterocolite: é uma inflamação do intestino delgado e do cólon, responsável por provocar cólicas, diarreia, vômitos, mal-estar e febre. (1)

Estância Termal: área geográfica devidamente ordenada na qual se verifica uma ou mais emergências de água mineral natural exploradas por um ou mais estabelecimentos termais, bem como as condições ambientais e infraestruturas necessárias à instalação de empreendimentos turísticos e à satisfação das necessidades de cultura, recreio, lazer ativo, recuperação física e psíquicas asseguradas pelos adequados serviços de animação. (5)

Fibrose pulmonar: doença respiratória crônica e progressiva caracterizada pela formação de excessivo tecido conectivo (fibrose), engrossando as paredes dos tecidos pulmonares. (3)

Hidrogeologia: parte da hidrologia que estuda a circulação, armazenamento e distribuição de águas terrestres na zona saturada das formações geológicas, tendo em conta as suas propriedades físicas e químicas, interações com o meio físico e biológico e as suas reações à ação do homem. (1)

Hidrogeoquímica: estudo dos aspetos geoquímicos da água e das suas relações com as rochas da crosta terrestre por onde circula. (4)

Hidropressoterapia: consiste na alternância de jatos de água termal com diferentes temperaturas distribuídos por determinados períodos. (6)

Hidroterapia: emprego metódico da água nas suas diversas temperaturas e estados físicos com fins dietéticos, profiláticos (prevenção) e terapêuticos. (1)

Hiperuricemia: presença de níveis altos de ácido úrico no sangue. (3)

Hipotonia intestinal: manifestação potencial para muitas doenças e desordens que afetam o controle nervoso motor pelo cérebro ou força muscular, neste caso dos intestinos. (1)

Irrigação Nasal: Através de um dispositivo chamado oliva, a água termal circula de uma narina para a outra, desobstruindo os problemas respiratórios, tais como a rinite alérgica, sinusite, etc. (1)

Litíase úrica: doença que se deve à formação de cálculos no aparelho urinário. Os cálculos urinários são estruturas sólidas que resultam da aglomeração de cristais. (1)

Lúpus eritematoso: doença crônica, que se caracteriza pela produção de anticorpos contra componentes do próprio organismo que podem causar lesão de diversos órgãos. (3)

Maciço Hespérico: unidade geomorfológica das mais antigas da Península Ibérica, correspondendo a uma antiga cordilheira formada após a colisão da Laurásia com Gondwana durante o Paleozóico (orogenia hercínica). (7)

Meseta Ibérica: unidade de relevo mais antiga da Península Ibérica que ocupa a maior parte da sua superfície. Tem origem no Maciço Hespérico e com a orogenia hercínica durante o Paleozoico. (7)

Mialgia: são as dores musculares em qualquer parte do corpo. A mialgia é uma dor muscular, localizada ou não. (1)

Nebulização Individual: Técnica de termalismo, em que há a partição de água em pequenas gotas contra a parede de uma campânula criando um ambiente de vapor quente a ser respirado pelo aquista. (1)

Pedidaix: vapor e jatos de água termal apenas nos membros inferiores. (6)

Pelóides: produtos formados por mistura espontânea ou artificial de uma água mineral natural, da água do mar ou de lago salgado, com uma componente sólida (orgânica ou inorgânica), e que se utilizam com fins terapêuticos na forma de cataplasmas ou de banhos. Existem pelóides naturais (que têm origem natural através de formação e sedimentação da matéria orgânica e da precipitação dos elementos mineralizantes da água) e pelóides artificiais (que se preparam através de maturação de lamas ou argilas em água mineral natural durante um determinado período de tempo). (1)

Pulverização Faríngea: tratamento das faringites crónicas. Consiste em projetar na parede faríngea, no véu do palato e região amigdalina, um jato de água termal pulverizada. Executa-se colocando o paciente de boca aberta diante do aparelho e controlando ele próprio a projeção sobre as amígdalas e a faringe, durante 10 minutos. (1)

Queratinócios humanos: células diferenciadas do tecido epitelial (pele) e invaginações da epiderme para a derme (como os cabelos e unhas) de animais terrestres responsáveis pela síntese da queratina. (3)

Técnicas termais: modo de utilização de um conjunto de meios que fazem uso de água mineral natural, coadjuvados ou não por técnicas complementares, para fins de prevenção, terapêutica, reabilitação e bem-estar. (5)

Termalismo: o uso da água mineral natural e outros meios complementares para fins de prevenção, terapêutica, reabilitação ou bem-estar. (5)

Termalista: o utilizador dos meios e serviços disponíveis num estabelecimento termal. (5)

Transmissividade (T): dada em m²/s, corresponde à quantidade de água que pode ser transmitida horizontalmente por toda a espessura saturada do aquífero. (4)

Tratamento Termal: conjunto de ações terapêuticas indicadas e praticadas a um termalista, sempre sujeitas à compatibilidade com as indicações terapêuticas que foram atribuídas ou reconhecidas à água mineral natural utilizada para esse efeito. (5)

(1) Extraído de Termas de Portugal-Dicionário do Termalismo: www.termasdeportugal.pt

(2) Extraído de Decreto-Lei nº90/90 de 16 de março – Diário da República, I Série, nº63 de 16 de março de 1990

(3) Extraído de Direção Geral da Saúde (DGS): www.dgs.pt

(4) Extraído de Almeida, C. et al. (2000). Glossário de Termos Hidrogeológicos. Instituto da Água.

(5) Extraído de Decreto-Lei nº 142/2004 de 11 de junho - Diário da República nº63, I Série – A, nº136 de 11 de junho de 2004

(6) Extraído de Termas de Alcaface- Técnicas Termais: www.termasalcaface.pt

(7) Extraído de Azevedo, M^a do Rosário (2005). Geologia de Portugal. Universidade de Aveiro.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Introdução

A água é o elemento mais abundante do planeta, ao mesmo tempo, uma riqueza verdadeiramente insubstituível (Livro Branco, 2015).

As águas subterrâneas são um recurso natural imprescindível para a vida e para a integridade dos ecossistemas, representando mais de 95% das reservas de água doce do planeta (APRH, [W₁]). As águas subterrâneas resultam da infiltração da água que provém da precipitação, da água dos rios e lagos que, ao armazenar-se nos interstícios das formações geológicas (poros, cavidades, fissuras, etc.), forma os aquíferos, estando relacionadas com o ciclo hidrológico. Durante o seu percurso no subsolo, desde o local onde se inicia a infiltração até ao local da emergência, a água efetua um circuito, com uma determinada profundidade, que pode atingir vários milhares de anos, onde foi reagindo com as rochas encaixantes a uma determinada temperatura (Marques, 1999).

Um aquífero é uma formação geológica que consegue armazenar, e permitir a circulação da água de modo a que possa ser extraída de forma economicamente viável e sem impactos ambientais negativos (Midões e Fernandes, 2006). De acordo com as características do meio e velocidade de circulação pode-se classificar essas formações geológicas em:

- Aquífero Livre – formação geológica permeável e parcialmente saturada. É limitado na base por uma camada impermeável e o nível de água no aquífero está à pressão atmosférica.
- Aquicludo- formação geológica que pode armazenar água, mas não a transmite.
- Aquitardo- formação geológica que pode armazenar água, mas que a transmite lentamente não sendo rentável o seu aproveitamento a partir de poços.
- Aquífuço- formação geológica impermeável que não armazena nem transmite água.

As formações que possuem vazios que podem ser preenchidos com água são designadas de formações porosas e aos vazios dá-se o nome de poros (Figura 1.1). A porosidade é a capacidade de um terreno conter água, sendo dada pela relação entre o volume dos vazios e o volume total do terreno.

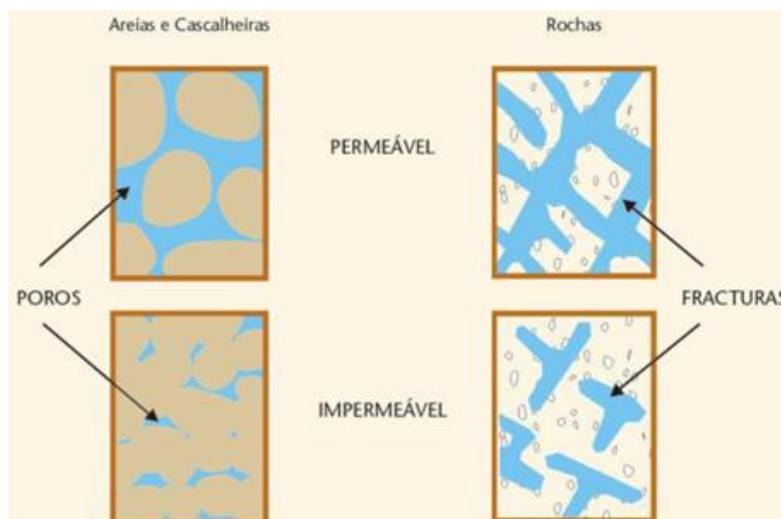


Figura 1.1 - Permeabilidade em areias e cascalheiras e em rochas consolidadas (Midões e Fernandes, 2001)

Estes espaços vazios podem estar ligados ou semifechados, condicionando desta forma a passagem de água através da formação, sendo esta a propriedade chamada permeabilidade, isto é, capacidade que os terrenos têm de se deixar atravessar pela água. Mede-se pela quantidade de água que atravessa a unidade de secção do terreno, numa unidade de tempo, sob uma pressão determinada (Livro Branco, 2015). Existem outras formações constituídas por material rochoso onde os espaços vazios são constituídos por fraturas e diaclases (Midões e Fernandes, 2006).

Para existir água subterrânea explorável, ela terá de conseguir atravessar e circular através das formações geológicas, o que implica que estas sejam porosas e permeáveis (Figura 1.1).

No caso concreto das águas minerais estas são de circulação subterrânea, mas os aquíferos protegem-nas de agentes poluidores. Por essa razão estas águas podem ser consumidas sem que sejam quimicamente tratadas. Estas águas também podem ser designadas de "águas termais", pois têm características geoquímicas estáveis, isto é, estão ao abrigo de flutuações sazonais, decorrentes de um circuito hidrogeológico mais longo, profundo e lento.

Nos aquíferos onde existem águas minerais naturais, o tempo de contacto entre a água e a rocha pode chegar, em certos casos, às dezenas ou centenas de anos. Estas águas beneficiam, pois, de mais mineralização e de mais energia do que as águas comuns da mesma região. Durante este mesmo processo subterrâneo, a água será enriquecida por sais minerais.

De acordo com Oliveira et al. (2012) são vários os aspetos que influenciam o resultado da mineralização de uma água mineral natural: (a) tipo de rocha através da qual a água circula, pois ao dissolver minerais, a água absorve os sais correspondentes, que depois a tornarão numa água de características únicas; (b) o tempo de permanência e de contacto de uma água com o subsolo (pode ser de algumas horas ou chegar às dezenas de milhares de anos), onde normalmente, quanto mais demorado for o contacto entre a rocha e a água maior será o grau de mineralização; (c) a temperatura do aquífero e (d) a profundidade (a maior profundidade de circulação subterrânea corresponderá uma temperatura mais alta e, em consequência, um teor de sais minerais maior).

A maioria das águas termais tem a sua origem na precipitação atmosférica (águas meteóricas). Como já foi referido anteriormente, ao infiltrar-se em profundidade, estas águas vão adquirindo características físico-químicas particulares em função da composição mineralógica das formações geológicas por onde circulam, do aquífero onde residem e de que fazem parte, transformando-se em georecursos hidrotermais (APRH, [W₁]).

As elevadas temperaturas registadas nas águas termais estão relacionadas com a formação de águas em zonas geologicamente instáveis (associadas a tectónica das placas) e ao facto de serem resultado da existência, em profundidade de um foco de calor ativo. Assim quanto maior for a temperatura de emergência de determinada água, maior será a profundidade a que as águas meteóricas que lhe deram origem circulam (Marques et al., 2003).

Quando a água subterrânea tem origem no processo de infiltração, toma a designação de água meteórica (Figura 1.2), em que o seu caudal é variável com as estações do ano e a pluviosidade, bem como com a temperatura, normalmente inferior a 30 °C. A sua mineralização é a que predomina nos materiais que

atravessa e a sua concentração é inversamente proporcional ao caudal. As águas subterrâneas também podem ter a designação de águas juvenis que não fazem parte do ciclo hidrológico, sendo provenientes do interior da crosta terrestre, são águas de origem magmática relacionadas com fenómenos vulcânicos. Das propriedades das águas juvenis, destaca-se o facto de apresentarem um caudal, composição química e temperatura constantes, esta última de valores elevados. Têm, em geral, uma menor mineralização que as meteóricas, mas são mais ricas em elementos minerais (Arango, 2001). A maioria das águas minerais tem uma origem mista, embora com carácter meteórico mais elevado (Valenzuela e Bacaicoa, 1984).

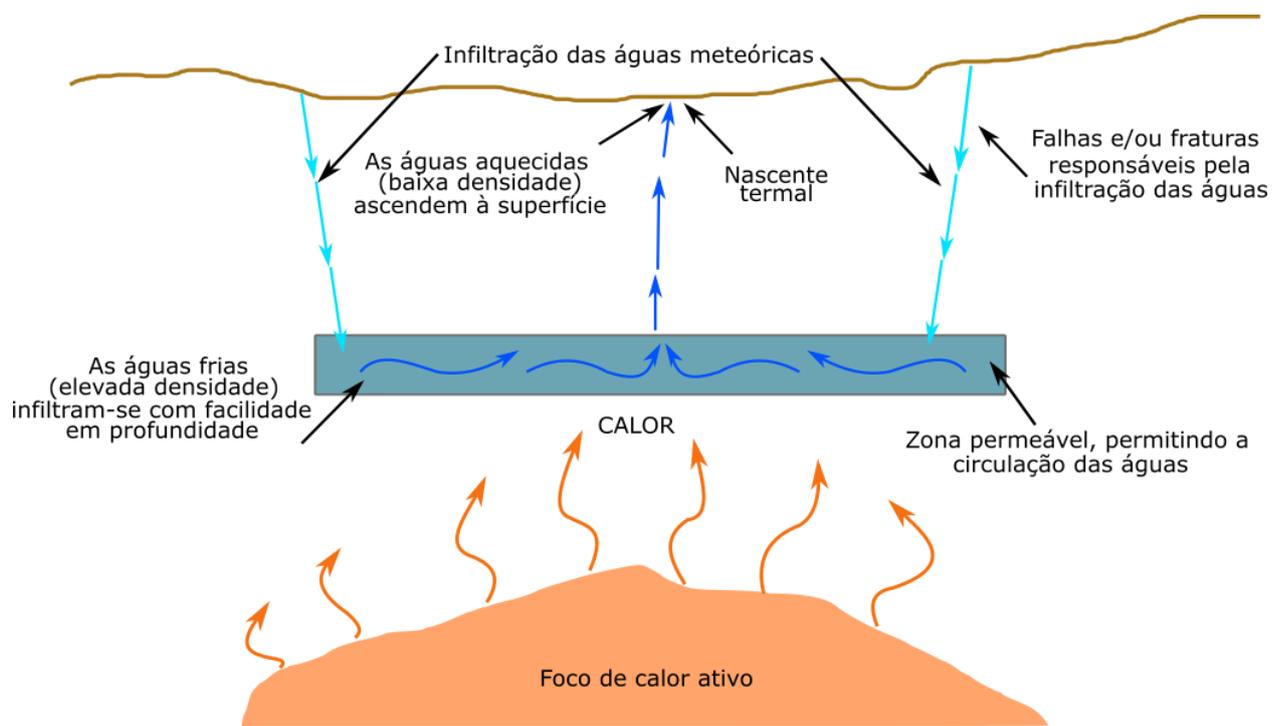


Figura 1.2 - Esquema de um Sistema hidrotermal (adaptado de LaMoreaux e Tanner, 2001)

1.2. Termalismo em Portugal

1.2.1. Evolução Histórica

Do ponto de vista químico, o nosso país possui toda a gama de águas minerais naturais, contudo as águas sulfúreas são as que apresentam maior predomínio (Almeida e Calado, 1993; Lourenço e Cruz, 2006; Cruz, 2007). Portugal é um dos países mais ricos em estâncias termais (Picoto, 1996). Estas encontram-se distribuídas desigualmente pelo território, devido à existência de zonas geológicas com características estruturais consideravelmente distintas (Lourenço e Cruz, 2005). A maioria das águas termominerais (com temperaturas de emergência entre os 20 °C e os 76 °C) localizam-se na região Norte e Centro do País.

A importância e utilização das águas minerais naturais para fins terapêuticos vem de muito longe. Já na Grécia Antiga, a cura pela água alcançou enorme difusão, tornando-se a grande impulsionadora do seu emprego, mas foram os romanos com a progressão dos seus exércitos e consequente ocupação de outros territórios, os grandes impulsionadores do hábito da utilização das águas termais (Barata e Filipe, 1999). Este foi o caso de Portugal, onde se encontram sinais dessa presença com o elevado número de estâncias termais. Embora os vestígios sejam raros, antes dos Romanos já os Celtas e Iberos reconheciam de certas fontes o poder de "transmitir saúde". O objetivo da construção destes balneários era a utilização de águas

termais devido às suas propriedades terapêuticas, no entanto o povo Romano associou a cura ao prazer, estabelecendo uma dimensão lúdica aos banhos (Figura 1.3).



Figura 1.3 - Interior de Estabelecimento Termal Romano (Rebelo, 2012)

Em Portugal, durante os tempos romanos foram construídos grandes edifícios, de que são exemplo as ruínas de Conimbriga (Figura 1.4), Tróia e Ossonoba-Milreus no Algarve. Dos testemunhos portugueses de época tão longínqua fazem parte o Estabelecimento Termal Cassianas (edificadas em Lisboa em 49 a.C.), as de Chaves (criadas no ano de 78 d.C.) e as de Vizela (edificadas por volta dos anos 81 a 90 d.C.) (Barata e Filipe, 1999).



Figura 1.4 – Ruínas do Estabelecimento Termal do Sul – Conimbriga (Rotas Turísticas, [W₂])

No reinado de D. Afonso Henriques começaram a ter relevo os estabelecimentos de assistência, onde em 1207 D. Afonso Henriques fez uso do Estabelecimento Termal de S. Pedro do Sul (antiga Alafões) para restabelecer a fratura de uma perna como consequência de um combate travado em Badajoz.

Durante a idade média alguns dos balneários romanos foram abandonados o que provocou um declínio no termalismo. A ideia era que evocavam prazeres, ócios, promiscuidades e degradação da moral, assim o

uso da água termal era apenas para a cura de males que a medicina da época não solucionava. O obscurantismo desta época também foi responsável pela perda de alguns conhecimentos científicos herdados dos Romanos e dos Árabes.

Entre os Séc. XVIII e XIX apesar de ficarem marcados por avanços significativos nos estudos das propriedades das águas termais, os Estabelecimentos Termais eram maioritariamente frequentadas pelas elites sociais não necessariamente por motivos médicos, mas sim por motivos sociais. Estava em causa, não apenas a funcionalidade terapêutica, mas a boa manutenção física, o relaxamento e o prazer de algumas práticas. Para os finais do século XIX há uma maior afluência aos estabelecimentos termais, devido há existência de trabalhos de carácter científico ou descritivo do Estabelecimento Termal.

A transição do século XIX para o século XX é marcada por um grande renascimento do termalismo, com melhoria das captações (sem sondagens) e com a edificação de hotéis luxuosos. Marcando assim o início da época de ouro dos Estabelecimentos Termais portugueses. A ciência progrediu, os preconceitos vão caindo e, talvez mais importante que tudo o "ir a águas" entrou nos hábitos da gente fina e culta (Louro, 1995), passando os Estabelecimentos Termais a constituir destinos turísticos de eleição.

Com o início do Séc. XX (anos 60) o termalismo regista alguma decadência perante a valorização de outras práticas curativas (progressos da quimioterapia) e destinos turísticos (praia). Os Estabelecimentos Termais passam a ser destino (subsidiado) das classes médias e baixas, como oportunidade e justificação para férias, e ainda de idosos com tempo livre para tratamentos morosos.

A Sociedade de Propaganda publicou em 1918 o primeiro guia turístico das estâncias termais portuguesas. E em 1919 com a criação da Inspeção das Águas foram elaborados os relatórios sobre as águas minerais e publicados no Boletim dos Serviços de Geologia e Minas. Estes deram um contributo decisivo para o registo sistemático da atividade termal do nosso país (Mangorrinha, 2000).

A partir dos anos 90 graças ao contexto de mudança social e uma nova mentalidade favorável à medicina natural, os balneários voltam a ser o centro de atenção no cuidado do corpo, surgindo o conceito alargado de turismo e bem-estar.

Segundo a ATP (2009) o termalismo em Portugal vive atualmente uma fase de crescimento, evolução e inovação que visa, não só melhorar as condições da utilização clássica do termalismo, mas também atrair novos públicos, redirecionando para uma vertente do "*Bem-Estar Termal*" (Marques, 2012). É de salientar que em algumas regiões esta atividade é mesmo a principal fonte de desenvolvimento local/regional, contribuindo para aumentar a empregabilidade da região e fazer com que o comércio local/regional se desenvolva, pelo que estas práticas estão associadas a um desenvolvimento socioeconómico importante. Nos últimos anos foram feitos fortes investimentos para a requalificação dos estabelecimentos termais.

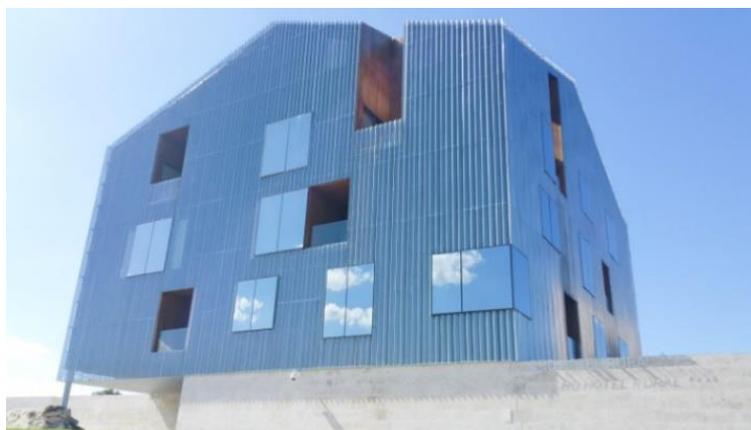
1.3. Enquadramento da área de trabalho do estágio curricular

No âmbito da Unidade Curricular Dissertação/Projeto/Estágio do Mestrado em Engenharia Geológica, foi estabelecido um protocolo assinado entre a Universidade de Aveiro e a Empresa Grupo Natura Empreendimento S.A. para a realização dum estágio curricular (Figura 1.5).

Figura 1.5 - Empresa Natura Empreendimento (Natura Empreendimento, [W₃])

A empresa “Grupo Natura Empreendimento S.A” tem como objetivo a instalação e gestão de empreendimentos turísticos de excelência, procurando potenciar as valências e particularidades locais, tentando prestar um serviço de qualidade na área da saúde e bem-estar melhorando a qualidade de vida dos clientes. Tentando um reconhecimento a nível nacional e internacional, no sector do termalismo e bem-estar, com serviços sustentáveis e inovadores.

Neste trabalho foram objeto de estudo as águas os Estabelecimentos Termais do Cró, Longroiva e Manteigas, que se inserem na classificação de águas sulfúreas, sendo aconselhadas para vários tipos de tratamentos, tais como respiratórios, reumáticos, entre outros. Os Estabelecimentos Termais de Longroiva e Cró fazem parte da empresa “Grupo Natura Empreendimento S.A”. Os dois Estabelecimentos Termais também dispõem de unidade hoteleira (Figura 1.6 e 1.7).

Figura 1.6 - Unidade Hoteleira de Longroiva (Natura Empreendimento, [W₃])Figura 1.7 - Unidade Hoteleira do Cró (Natura Empreendimento, [W₃])

O Estabelecimento Termal de Manteigas é gerido pela Fundação Inatel (Figura 1.8). Fundada em 1935 a Fundação INATEL desenvolve atividades de valorização dos tempos livres nas áreas do turismo social, da cultura popular e do desporto amador, com profundas preocupações de humanismo e elevados padrões de qualidade. O INATEL - Instituto Nacional para Aproveitamento dos Tempos Livres dos Trabalhadores é o organizador de referência em todo o território nacional das atividades de ocupação dos tempos livres e de lazer dos jovens, dos trabalhadores, dos seniores, das famílias e das comunidades através de propostas sustentáveis em todos os domínios da sua intervenção.



Figura 1.8 - Fundação INATEL (INATEL, [W₄])

O Estabelecimento Termal de Manteigas também possui uma unidade Hoteleira (Figura 1.9 e 1.10). Atualmente a Unidade Hoteleira de Manteigas dispõe apenas de serviço de alojamento e pequeno-almoço devido às obras de requalificação do Edifício Principal.



Figura 1.9 - Unidade Hoteleira de Manteigas (INATEL, [W₄])



Figura 1.10 - Unidade Hoteleira de Manteigas (Casa da Roda) (INATEL, [W₄]).

1.4. Objetivos e trabalho desenvolvido durante o estágio curricular

No âmbito do programa de trabalhos proposto e que consta do protocolo assinado entre a Universidade de Aveiro e a Empresa Grupo Natura Empreendimento S.A. definiram-se como objetivos principais:

- Efetuar o enquadramento da área em estudo em termos geológicos, geográficos e hidrogeológicos assim como da atividade associada as termas;
- Definir as características dos furos de captação;
- Realizar um ensaio metodológico para identificar a adequação do método potenciométrico na determinação da concentração do sulfureto dissolvido (HS^- , H_2S e S^{2-});
- Caracterizar o quimismo das águas hidrominerais em função da composição mineralógica das formações geológicas dos Estabelecimentos Termais em estudo;
- Analisar a variação da composição química das águas minerais naturais e avaliar a ação terapêutica destas;
- Comparar os Estabelecimentos Termais em estudo do ponto de vista geológico e hidrogeoquímico dando ênfase à concentração de H_2S .

Para a concretização deste estudo foi feita, numa primeira etapa, uma análise bibliográfica em relação ao enquadramento geológico, um levantamento das análises físico-químicas realizadas em diferentes anos, uma recolha da informação existente relativamente às características das captações e dos ensaios de caudal realizados e de informação que serviu de base à definição do perímetro de proteção das captações em análise.

Relativamente à determinação das concentrações de H_2S foi realizado um ensaio metodológico em que foram testados diferentes tipos de amostragem (frascos de vidro escuros e seringas) e de preservação (com e sem reagente de preservação). A determinação foi realizada *in situ* e em laboratório utilizando o método potenciométrico.

Para a caracterização hidrogeoquímica das águas minerais naturais do Cró, Manteigas e Longroiva recolheu-se, em diferentes momentos, amostras de água dos furos de captação para uma análise química. Durante a recolha das amostras foram realizadas determinações *in situ* dos valores de pH, condutividade elétrica (CE), temperatura (T) e potencial redox (Eh). Já no laboratório as amostras foram analisadas por Cromatografia Iónica e ICP-MS para determinação dos elementos maiores e vestigiais. Posteriormente os resultados foram interpretados em termos hidrogeoquímicos, em que para a definição das fácies hidroquímicas os dados foram projetados nos diagramas de Piper e Stiff, através do programa "Qualigraf". Na análise dos resultados utilizou-se o programa "PhreeqC®" de forma a investigar os processos de interação água-rocha.

CAPÍTULO 2. ÁGUAS MINERAIS NATURAIS

2.1. Introdução

O Homem desde os tempos mais remotos tem utilizado as águas para as mais diversas funções, entre elas para a prevenção e cura de doenças.

As águas minerais são um recurso natural que se enquadram no domínio dos recursos geológicos, e dentro destes no domínio dos recursos hidrominerais. Pela legislação portuguesa, do Decreto-Lei 90/90 de 16 de março, entende-se que água mineral natural é uma água considerada *"bacteriologicamente própria, de circulação profunda, com particularidades físicas e químicas estáveis na origem dentro da gama de flutuações naturais, de que resultam propriedades terapêuticas ou simplesmente efeitos favoráveis a saúde"* (Decreto-Lei 90/90 de 16 de março).

Uma água mineral natural distingue-se da água de beber comum pela sua pureza original e pela sua natureza. Estas águas são caracterizadas pelo teor de substâncias minerais, oligoelementos ou outros constituintes, que resultam da interação da água com a rocha e de uma génese em ecossistemas bem conservados.

Em relação a um pedido de prospeção e pesquisa, bem como da exploração de recursos integrados no domínio público do Estado, como é o caso de uma água mineral natural, é necessário formalizar um pedido através de um processo composto por um estudo hidrogeológico da área, com a descrição dos furos executados das captações existentes, com a caracterização físico-química e bacteriológica da água, com a indicação do caudal e da temperatura obtidos, bem como a apreciação da zona envolvente do ponto de vista da vulnerabilidade à poluição. Ainda no âmbito deste processo é necessário realizar 12 análises físico-químicas e bacteriológicas, em intervalos regulares de um mês, contemplando os indicadores essenciais para comprovar a qualidade da água (análise química completa e estudo radioativo da água), deve ainda constar o parecer da Direcção-Geral da Saúde e o projeto das captações definitivas (Livro Branco, 2015).

Para as águas minerais naturais, a fixação do perímetro de proteção é imperativa. O Artigo 46º do Decreto-Lei n.º 54/2015, de 22 de junho, regula a proteção dos recursos e impõe os indispensáveis condicionamentos às atividades, estabelecendo o princípio de que deve ser assegurada a conveniente proteção dos recursos geológicos, com vista ao respetivo aproveitamento. Assim é entendido que este recurso hidromineral tem uma grande variedade de aproveitamento e disponibilidade que explorado de forma sustentada poderá contribuir e estimular o desenvolvimento socioeconómico da região.

2.2. Águas termais

Uma água é considerada água termal quando esta apresenta uma temperatura superior a 20°C, no entanto o termo "água termal" é muitas vezes utilizado para definir as águas utilizadas em Estabelecimento Termal, mesmo quando a temperatura seja inferior a 20°C (Oliveira et al., 2012). Estas águas pelas suas características físico-químicas permitem a oferta de programas de termalismo de bem-estar, já que são reconhecidos efeitos benéficos para a saúde. O Decreto-Lei n.º 142/2004 de 11 de junho, no artigo nº 2, define os vários conceitos associados à temática das águas termais.

2.2.1. Captação

As ocorrências de águas minerais são conhecidas há vários séculos dado que emergiam naturalmente em fontes naturais, com isto as captações eram feitas diretamente sobre as nascentes ou com pequenas escavações e por vezes pequenas galerias conduzindo a água diretamente para os balneários. Embora não existisse contaminação bacteriológica, as águas minerais nas suas emergências naturais sofriam contaminação química por mistura com águas mais superficiais ou mesmo das chuvas o que originava variações nas suas componentes físico-químicas ao longo do tempo (Morais e Costa, 2012). Atualmente há cada vez mais, a necessidade de substituir as primitivas emergências naturais de água por modernos sistemas de captação, com o objetivo de melhor preservar a qualidade e a quantidade dos recursos disponíveis, sendo a substituição feita com recurso a metodologias mais ou menos complexas, no domínio da hidrogeologia, que abrangem as fases de prospeção, pesquisa e captação (Livro Branco, 2015).

Para cada caso é conveniente a realização de um estudo geológico e hidrogeológico prévio, independentemente da especificidade e cuidados a adotar na construção destas estruturas, que dependem em primeira análise da finalidade das águas a captar. O objetivo é fundamentar o projeto de construção da captação para que se obtenham os mais baixos custos de exploração e de manutenção para se poder rentabilizar a exploração. Para isso é fundamental o conhecimento mais completo possível do aquífero e das zonas de circulação do mesmo. De acordo com Guedes (2012) os parâmetros a considerar nos estudos a realizar para a caracterização do aquífero são: (a) geometria (zona de recarga, profundidade, ambiente geológico); (b) coeficiente de armazenamento e (c) permeabilidade e/ou transmissividade.

Para conhecer estes parâmetros deverão ser efetuados os indispensáveis trabalhos de prospeção e pesquisa os quais implicam a execução prévia de sondagens de pesquisa, àquilo a que vulgarmente se chama furos. Durante um estudo de prospeção recorre-se frequentemente às imagens de satélite, fotografia aérea e às cartas geológicas e topográficas, assim como aos reconhecimentos dos pontos de água e a levantamentos geofísicos (Livro Branco, 2015).

Estes estudos pretendem obter a máxima rentabilidade em função das características dos aquíferos, isto é, o máximo caudal com o menor rebaixamento possível e a menor deterioração da captação. Assim a produtividade de uma captação vai depender do fluxo das águas subterrâneas, da potencialidade do próprio aquífero e do tempo de residência da água para que esta mantenha as suas características físico-químicas (Cortez, 2012).

2.2.1.1. Construção da captação

Cada vez há mais a intenção de fazer furos com maior profundidade, pois para além de se alcançar captações mais protegidas das contaminações também se obtêm ganhos significativos de temperaturas, o que permite a poupança energética. Contudo, o principal objetivo a atingir será captar o recurso hidrotermal nas melhores condições possíveis, existindo vários fatores que vão definir o sucesso da captação que são: (a) a qualidade da captação; (b) o valor do investimento e (c) a execução. Tendo em apreciação os aspetos referidos anteriormente o projeto de captação devera ter em consideração os seguintes aspetos (Guedes,2012):

- (a) **Profundidade a atingir:** para se decidir que profundidade queremos atingir há que ter em conta vários fatores como: saber qual a zona do aquífero hidromineral que se pretende captar; com que caudais queremos explorar a captação; a profundidade da proteção sanitária e os ganhos energéticos que se pretende obter com temperaturas mais elevadas. Por exemplo aos 500 m, consegue-se uma obtenção de maiores produtividades com temperaturas elevadas e conseqüentemente poupança energética.
- (b) **Perfuração:** quando se executa a perfuração que mais tarde será para transformar numa captação deve-se: garantir furos verticais com a maior verticalidade possível; controlar os avanços da perfuração; registar a evolução dos caudais durante a perfuração; controlar de modo sistemático pH, condutividade e temperatura do fluido de circulação; fazer a colheita de água para análises físico-químicas sempre que há a presença de água mineral. O tipo de perfuração mais comum é o furo vertical, mas conhecem-se casos de modernas captações feitas por meio de furo horizontal ou inclinado. O diâmetro do furo deverá ter em conta as tubagens de revestimento definitivo, a aplicação de um adequado filtro de seixo calibrado e dos isolamentos que se tornem necessários.
- (c) **Revestimento:** o furo deverá ser revestido com uma coluna definitiva, e o seu dimensionamento será realizado depois da análise e interpretação de todos os elementos que foram controlados durante a perfuração. Na parte superior da captação onde irão ser instalados os equipamentos de bombagem e monitorização recomenda-se a seleção de diâmetros em função dos caudais explorados. Na parte inferior, na zona de captação onde se situam os tubos-ralo recomenda-se a utilização de diâmetros menores.
- (d) **Filtro de seixo calibrado:** o filtro deve ser constituído por um material de origem quartzosa que precisa de ser bem lavado e calibrado por crivagem. A sua função é aumentar a eficiência e rendimento da captação e conseqüentemente um melhor funcionamento da captação e retenção de algumas partículas do aquífero.
- (e) **Desenvolvimento e limpeza:** durante o desenvolvimento dos furos pretende-se retirar os resíduos da perfuração introduzidos na formação aquífera e os materiais mais finos nas zonas dos ralos, obtendo-se assim uma melhor calibração do material e conseqüentemente uma melhor circulação de água e, portanto, um melhor rendimento de captação. Os métodos de desenvolvimentos mais utilizados são: escovagem, pistonagem, injeção de ar comprimido, bombagem intermitente, etc.
- (f) **Proteção sanitária e desinfecção:** para a existência de uma proteção sanitária deve-se usar um isolamento no espaço anelar entre a coluna de revestimento e o terreno da zona mais superficial sem ralos, que não deverá ser inferior a 30 m sendo o valor recomendável por volta dos 50 m. Normalmente o revestimento é através de cimentações ou introdução da argila bentonite ou misturas. Durante a perfuração ou mesmo posteriormente, o furo pode ficar contaminado sendo necessário proceder a sua desinfecção.
- (g) **Ensaio de caudal:** o ensaio de caudal é realizado para determinar as características hidrodinâmicas da captação, do seu rendimento e obter, se possível, elementos para a apreciação global do comportamento do aquífero. O ensaio deverá ter uma duração superior a 24h e em muitos casos poderá ir até às 72h. Este ensaio tem que ser projetado de modo a definir as condições da exploração de captação.

Todas as operações referidas anteriormente servem, também, para melhorar, passo a passo, o modelo conceptual do sistema hidrogeológico (Livro Branco, 2015).

2.2.1.2. Equipamentos

O equipamento de bombagem deve ser o melhor que se ajusta aos caudais que se pretende explorar, sendo preferível equipar a captação com a bomba que extraia o caudal pretendido. Numa captação quando se procede à extração de água, o nível de água baixa gradualmente à medida que aumenta a distância até a sua influência ser nula. Este raio de influência formado em torno do poço constitui um cone de depressão ou de influência, designado por superfície piezométrica "dinâmica". Desta forma, definem-se dois níveis da

água, o dinâmico que é referente à superfície piezométrico e o estático que corresponde ao existente antes da extração (Figura 2.1).

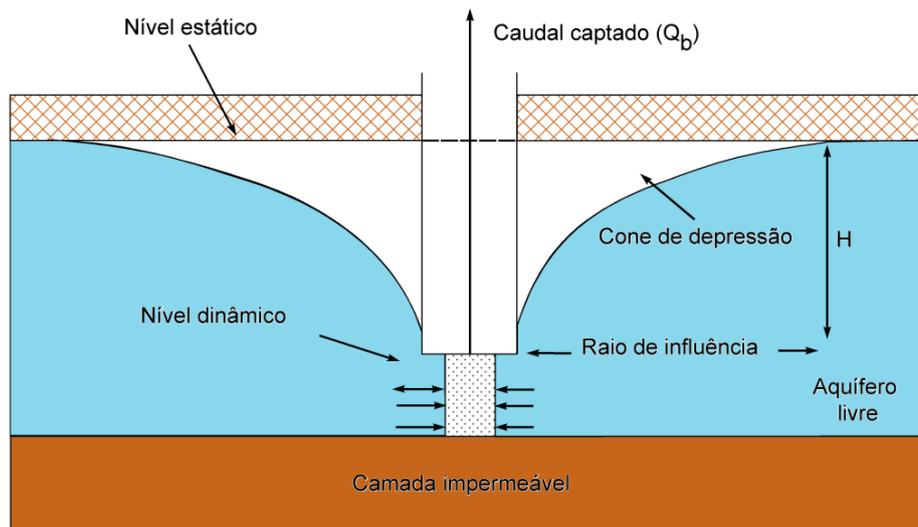


Figura 2.1 - Representação esquemática do cone de influência na bombagem de uma captação (Vallejo e Ferrer, 2011).

2.2.1.3. Monitorização e manutenção das captações

Frequentemente é necessário efetuar a monitorização regular das captações, pois é importante para a manutenção da qualidade da água mineral. Nesse sentido, deve-se pelo menos medir os níveis de caudal para que ao longo do tempo seja possível avaliar o comportamento da captação e do aquífero, a fim de se poderem ajustar as condições de exploração da captação. Também é importante o registo das principais componentes do ciclo hidrológico (a precipitação, a temperatura do ar, etc.). Também as captações abandonadas devem ser inspecionadas regularmente para verificar o comportamento hidrodinâmico e prevenir riscos de contaminação (Livro Branco, 2015).

Deste modo, a monitorização assegura que, em cada momento, a disponibilidade de recurso em quantidade e qualidade, está de acordo com o expectável e é produto de um trabalho contínuo de conhecimento/avaliação hidrogeológica do sistema, associado a uma correta gestão da exploração.

Como qualquer outro equipamento, as captações de água precisam de operações de manutenção. Uma das operações usadas recentemente é a inspeção através de vídeo, o que permite verificar o estado do furo relativamente ao seu revestimento e soldaduras, a posição dos tubo-ralo, entre outros (Guedes, 2012).

2.2.1.4. Problemas nas captações

Durante o projeto de captação podem ocorrer problemas sendo necessário arranjar as soluções que tentem dar a resposta mais favorável aos problemas identificados. Um dos problemas mais usuais é quando se tem que intersectar estruturas geológicas com uma atitude vertical ou subvertical. Esta condicionante dificulta ou por vezes impossibilita a perfuração já que a sonda se instala nas estruturas, originando a alteração da inclinação da perfuração.

Uma solução possível é realizar uma perfuração inclinada a alguma distância das estruturas que trazem problemas. Mas esta solução tem problemas associados designadamente na aplicação da tubagem de revestimento definitivo bem como na colocação dos equipamentos de bombagem. Uma das soluções é a

realização de uma perfuração dirigida, que é indicada quando se pretende captar estruturas subverticais, a uma determinada profundidade, sem que se tenha de iniciar o furo já inclinado. Assim, a perfuração é feita na vertical até determinada profundidade e com diâmetros capazes, que permitem não só a aplicação de revestimento, bem como uma correta instalação do equipamento de bombagem, até profundidades da ordem dos 100 m, continuando depois o furo em perfuração dirigida, devidamente orientada, de modo a intersectar as estruturas geológicas circuladas com água mineral. A perfuração dirigida também permite, após a execução de um furo vertical, que se proceda à perfuração em várias direções onde se faz uma autêntica pesquisa das possíveis estruturas circuladas.

Outro problema frequente são os tubos-ralo que muitas vezes originam significativas perdas de carga no fluxo de água para o interior da captação. Neste caso deve-se optar por tubos ralo que pela sua elevada área aberta minimizam essa perda de carga. Em relação à união dos tubos o problema está na degradação da união, pelo que a ligação entre tubos deve ser por encaixe.

Na realização dos furos é necessário ter atenção redobrada em furos com artesianismo e em particular no caso da cimentação. Esta cimentação se não for devidamente executada levará a que a calda do cimento seja transportada para a superfície. Também no caso da desinfecção, não há garantia que o produto de desinfecção se mantenha o tempo suficiente para que a operação seja bem-sucedida.

No caso de furos profundos (superiores a 200 m ou pouco mais) não é economicamente rentável perfurar com diâmetros capazes de se fazer depois o revestimento dos mesmos, principalmente pela dificuldade na adaptação do filtro de seixo calibrado. Assim tenta-se fazer furos com menores diâmetros sem revestimento. Pode-se obter um revestimento em que os tubo-ralo terão um pré-filtro já instalado, mas esta opção acarreta custos mais elevados.

2.2.2. Controlo de qualidade da água

Para o controlo de qualidade é necessário realizar análises físico-químicas e bacteriológicas às águas termais. Para tal é necessário garantir permanentemente a manutenção, preservação das características físico-químicas e microbiológicas e a sustentabilidade dos caudais.

A Direção Geral da Energia e Geologia (DGEG) é responsável pela definição dos critérios necessários para a gestão do recurso hídrico termal, e pelo envio do programa de controlo de qualidade da água mineral natural a ser efetuado na captação.

2.2.2.1. Análises Físico-químicas

As análises físico-químicas são executadas três vezes por ano, pretendendo a cobertura de todo o ano hidrológico e do regime de funcionamento do furo (artesianismo ou bombeamento). Durante a época termal são determinados semanalmente *in situ*, o pH, a condutividade, a temperatura e o potencial redox. Este tipo de análises é utilizado também para avaliar através da comparação com uma análise de referência, a evolução da qualidade da água e a presença de vestígios de produtos indesejáveis, tais como produtos de limpeza ou de desinfecção (Nascimento,1999). Os parâmetros físico-químicos são utilizados para classificar as águas naturais. Para além dos parâmetros referidos anteriormente são determinados também

e de forma periódica o resíduo seco, a dureza, mineralização total e a composição química (elementos maiores e vestigiais).

2.2.2.2. Análises Bacteriológicas

As análises bacteriológicas são efetuadas quinzenalmente durante a época termal. De acordo com o protocolo devem ainda ser realizadas duas análises, um mês antes do começo e outra, um mês antes do final da época termal.

As análises a realizar orientam-se pela Portaria 1220/2000 de 29 de dezembro, que define as condições a que as águas minerais naturais (e águas de nascente) devem obedecer para poderem ser consideradas bacteriologicamente próprias. Para tal são analisados nas águas termais parâmetros microbiológicos que incluem a identificação e quantificação da *Escherichia coli* (*E. coli*) e de outros coliformes, designadamente, *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) e *Legionella pneumophila*. No caso da *Legionella pneumophila* a sua pesquisa é feita duas vezes por ano, uma no início da época termal e a outra no meio da referida época. Dado que podem ser agentes patogénicos para o homem, isto é, organismos que podem produzir doenças no seu hospedeiro.

A *E. coli* é uma bactéria pequena e simples tendo uma temperatura de crescimento de 36 °C, crescendo em ambientes onde o pH varia de 6.0 a 8.0, podendo viver em diferentes tipos de ambientes como plantas, humanos, animais (Stancik et al., 2002). A presença deste tipo de bactérias nas águas evidencia contaminação de origem fecal, pois encontra-se no intestino grosso do homem e de outros animais de sangue quente, logo é considerada um coliforme fecal (Shulman et al., 2007). Os coliformes, utilizados como parâmetros bacteriológicos básicos, são considerados os indicadores mais fiáveis para análises de qualidade da água. Contudo, a ausência deste tipo de microrganismos não indica que uma amostra de água não possa estar contaminada com patogénicos intestinais (Morais e Costa, 2012). Os microrganismos *Enterococos* também ocorrem em fezes humanas e animais de sangue quente. Estes microrganismos não se multiplicam no ambiente e servem de indicador de contaminação fecal de coliformes se, numa análise for identificada a presença destes, mas a ausência de *E. Coli* (Silva, 2012).

A bactéria *P. aeruginosa* é uma bactéria patogénica oportunista, isto é, ataca quando o organismo se encontra mais debilitado. O seu habitat natural é a água e não devem ser usadas como indicadores de poluição fecal. A sua temperatura de crescimento varia entre os 37 e 42 °C e são intolerantes a um meio com pH ácido (Brooks et al., 2010). Este tipo de bactéria está cada vez mais associado a um espectro de infeções humanas (Kerr e Snelling, 2009), já que possuem uma elevada capacidade de resistência a antibióticos, sendo associada sobretudo a patologias respiratórias.

As bactérias do género *Legionella* ocorrem normalmente em ambientes aquáticos naturais e também em sistemas artificiais. Destas bactérias são conhecidas pelo menos 47 espécies sendo a *Legionella pneumophila* a mais patogénica. Esta bactéria provoca infeções que incluem sintomas como febre alta, arrepios, dores de cabeça e dores musculares. A infeção é provocada pela inalação de gotículas de vapor de água contaminada, os aerossóis. Dadas as dimensões pequenas das partículas estas depositam-se nos alvéolos pulmonares. Contudo, a ingestão da bactéria não provoca infeção nem existe a possibilidade de contágio de pessoa para pessoa. Existem vários fatores que favorecem o desenvolvimento da *Legionella*

pneumophila, tais como: (a) temperatura da água entre 20 a 45 °C; (b) pH entre 5.0 e 8.0 e (c) humidade relativa superior a 60%, etc.

Os sistemas de água climatizada de uso recreativo ou terapêutico, por exemplo dos estabelecimentos termais, favorecem o crescimento desta bactéria requerendo assim ações preventivas que devem ser realizadas desde a conceção das instalações até a sua operação e manutenção (Benoliel et al., 2014).

2.2.3. Classificação das águas

A análise de uma água mineral natural tem por objetivo definir as características físicas e químicas que, como já foi mencionado, resultam do trajeto e do tempo de residência da água assim como da natureza dos terrenos que atravessa ou daqueles em que estagia. Estabelecer critérios que permitam caracterizar, de uma forma sintética, uma água mineral é tarefa muito difícil e complexa, dado que não há nenhuma classificação que possa dizer-se perfeita (Simões, 1993). Na bibliografia é possível encontrar diversas propostas de classificação tendo por base as características geológicas, físicas, químicas ou terapêuticas das águas.

2.2.3.1. De acordo com as características físico-químicas

As características físicas e químicas das águas termais, tais como, o pH; a temperatura; a mineralização total e a natureza dos componentes iónicos, entre outras, dependem do contexto litológico, estrutural e tectónico enquadrante do circuito hidromineral, da profundidade atingida, do tempo de residência, da velocidade de fluxo, da estabilidade das suas características até à emergência e da comunidade microbiológica associada (Oliveira et al., 2012). Como já foi referido anteriormente, a água adquire componentes inerentes às suas composições mineralógicas quando reage com as rochas, pelo que as rochas com características distintas estão associadas águas com características diferentes, ficando claramente demonstrado que não há duas águas subterrâneas iguais.

Temperatura: é um parâmetro físico que pode dar indicações muito importantes sobre a movimentação e a origem da água subterrânea, além de poder fornecer informações sobre o carácter mais ou menos profundo da circulação. Desempenha também um papel marcante no desenvolvimento de fenómenos como a solubilidade de gases e sais (Gonzalez e Mosqueira, 2009). Pode-se assim classificar as águas minerais naturais quanto à temperatura de emergência. Na tabela 2.1 apresenta-se a classificação de acordo com este parâmetro.

Tabela 2.1 - Classificação das águas segundo a temperatura da água na captação (Cortez, 2012)

Classificação	Tipo	Temperatura
Águas Frias		<20°C
	Hipotermiais	21°C a 30°C
Águas Quentes ou "Caldas"	Mesotermiais	31°C a 40°C
	Hipertermiais	>40°C

pH: é por definição o log da concentração hidrogeniônica do meio e mede o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma determinada solução. Este parâmetro é de extrema importância nos processos de interação água-rocha e nos equilíbrios químicos das soluções (Diegues e Martins, 2010). Na tabela 2.2 apresenta-se a classificação duma água termal em função do valor de pH.

Tabela 2.2 - Classificação segundo o pH (Hidrolex, LNEG, [W₅])

Classificação	pH
Ácida	<7.0
Neutra	7.0
Básica ou alcalina	>7.0

Condutividade elétrica: Este parâmetro está diretamente associado ao conteúdo de sais dissolvidos sob a forma de iões, representando a capacidade de uma água conduzir corrente elétrica. O seu valor aumenta com o aumento da temperatura e com o teor de iões dissolvidos (Custódio e LLamas, 2001).

Potencial Redox: mede o estado de uma determinada solução relativamente à capacidade de oxidar ou reduzir. A pH 7 consideram-se redutoras as águas com potencial redox inferior a 0,4 V, e oxidantes as que têm potencial superior a 0,4 V (Silva e Vaz, 1988). Para outros valores de pH deve-se ter em conta as correções correspondentes, sendo preferível usar o valor de rH_2 que é definido pela equação:

$rH_2 = 2(E/0.059) + pH$ a uma temperatura de 25°C, em que E é o potencial correspondente à equação: $H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$ e rH_2 corresponde a $\log(1/pH_2)$.

Valores de rH_2 inferiores a 27,6 correspondem a águas redutoras e valores superiores a 27,6 a águas oxidantes (Diegues e Martins, 2010). De uma maneira geral, as águas minerais apresentam à emergência um potencial de oxidação-redução situado em zonas redutoras (Hérisson, 1989).

Mineralização Total: representa a quantidade de sais dissolvidos numa água, isto é, a massa que é obtida quando se evapora a totalidade da água, sobrando apenas um resíduo que corresponde a espécies químicas que estavam dissolvidas na água (Custódio e LLamas, 2001). Nas análises físico-químicas das águas, a mineralização total é a soma das quantidades de aniões, dos catiões e da sílica. A tabela 2.3 apresenta a classificação proposta por Cortez (2012) quanto ao grau de mineralização.

Tabela 2.3 - Classificação das águas quanto à mineralização total (Cortez, 2012)

Classificação	Mineralização total
Águas muito fracamente mineralizadas	$\leq 50 \text{ mg L}^{-1}$
Águas fracamente mineralizadas	$\leq 500 \text{ mg L}^{-1}$
Águas meso ou medianamente mineralizadas	500 a 1500 mg L^{-1}
Águas fortemente mineralizada	$\geq 1500 \text{ mg L}^{-1}$

Resíduo Seco: Com base no total de sais dissolvidos e com a evaporação de 1 litro de água a 180 °C, podemos obter o resíduo seco. O valor do resíduo seco é sempre um pouco inferior ao valor do total de sólidos dissolvidos, devido ao bicarbonato, que a altas temperaturas se decompõem em CO_3^{2-} e CO_2 , que volatiliza e evapora (Hidrolex, LNEG, [W₅]). A tabela 2.4 apresenta a classificação da água mineral segundo este parâmetro.

Tabela 2.4 - Classificação das águas segundo o valor de resíduo seco (Custódio e LLamas, 1996)

Classificação	Resíduo Seco
Água Doce	< 2000 mg L^{-1}
Água Salobra	2000 a 5000 mg L^{-1}
Água Salgada	5000 a 40000 mg L^{-1}
Salmoura	> 40000 mg L^{-1}

Dureza: exprime a concentração de iões alcalino-terrosos de determinados minerais dissolvidos numa substância, como cálcio e magnésio. A dureza total corresponde à quantidade de carbonato de cálcio equivalente ao teor em cálcio, magnésio e, caso existam, ferro e alumínio, sendo igual a soma da dureza temporária e dureza permanente (Hidrolex, LNEG, [W₅]). A tabela 2.5 apresenta a classificação proposta por Custódio e Llamas (1996) em termos de dureza.

Tabela 2.5 - Classificação segundo o grau de dureza da água (Custódio e Llamas, 1996)

Classificação	Resíduo Seco
Branda (mole ou macia)	<50 mg L ⁻¹ CaCO ₃
Ligeiramente Dura	50-100 mg L ⁻¹ CaCO ₃
Dura	100-200 mg L ⁻¹ CaCO ₃
Muito Dura	>200 mg L ⁻¹ CaCO ₃

Alcalinidade: é devida principalmente à presença de carbonatos e bicarbonatos e, secundariamente, aos hidróxidos, aos silicatos, aos boratos, aos fosfatos e ao amoníaco. Determina-se a alcalinidade de uma água por titulação com uma solução de um ácido forte. Para este parâmetro usa-se muitas vezes os termos Alcalinidade Total (TA) ou Alcalinidade ao alaranjado de metilo (TAC). A alcalinidade ao medir a capacidade de neutralizar ácidos até pH igual a 8,3 (ponto de viragem na titulação utilizando a fenolftaleína como indicador), permite conhecer o teor em hidróxidos e metade do teor em carbonatos. A alcalinidade ao alaranjado de metilo (TAC) mede essa capacidade até pH igual a 4,5 (ponto de viragem na titulação utilizando o alaranjado de metilo como indicador), permitindo conhecer a alcalinidade total (Hidrolex, LNEG, [W₅]).

Radioatividade: é devida sobretudo ao radão, sendo hoje em dia desvalorizado sob o ponto de vista terapêutico, a sua classificação é mais para segurança, pois é considerada prejudicial à saúde. A tabela 2.6 apresenta a classificação das águas para este parâmetro segundo o Inventário Hidrológico de Portugal (D'Almeida e Almeida, 1975).

Tabela 2.6- Classificação das águas segundo os valores de radioatividade (D'Almeida e Almeida, 1975)

Classificação	Radioatividade (radão)
Águas não radioativas	<2 mμC L ⁻¹
Águas radioativas	>2 mμC L ⁻¹
Águas fracamente radioativa	2 a 10 mμC L ⁻¹
Águas bastante radioativas	10 a 20 mμC L ⁻¹
Águas fortemente radioativas	20 a 40 mμC L ⁻¹
Águas muito fortemente radioativas	>40 mμC L ⁻¹

2.2.3.2. De acordo com a composição química dominante

Elementos maiores: A um conjunto de átomos com diferentes cargas elétricas, dá-se o nome de iões, estes podem ser catiões ou aniões. Os aniões são iões de carga elétrica negativa. Os catiões são iões que possuem carga elétrica positiva, com ocorrências de concentrações variáveis nas águas, são os que ocorrem com maior concentração. A classificação principal de uma água é feita através da percentagem de um determinado anião (HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ e em menores quantidades o F⁻, PO₄³⁻ e S²⁻) enquanto os catiões (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺) determinam a sua classificação secundária. A tabela 2.7 apresenta a classificação proposta por Simões (1993) apoiado nas classificações do Instituto de Hidrologia de Lisboa.

Tabela 2.7-Classificação quanto á composição química (Simões, 1993)

Classificação	Composição Química
Águas Hipossalinas	Mineralização total é inferior a 200 mg L ⁻¹ .
Águas Sulfúreas	Contêm formas reduzidas de enxofre.
Águas Gasocarbónicas	Têm mais de 500 mg L ⁻¹ de CO ₂ livre.
Águas Bicarbonatadas	Ião dominante é o HCO ₃ .
Águas Cloretadas	Ião dominante é o Cl.
Águas Sulfatadas	Ião dominante é o SO ₄ .

De acordo com proposta da União Europeia (UE), as águas minerais naturais são classificadas tendo em consideração a dominância de aniões ou catiões (Tabela 2.8).

Tabela 2.8 - Classificação proposta pela EU quanto à composição química (Cortez, 2012)

Classificação	Aniões dominantes	Classificação	Catiões dominantes
Águas Bicarbonatadas	HCO ₃ ⁻ > 600 mg L ⁻¹	Sódicas	Na ⁺ > 200 mg L ⁻¹
Águas Sulfatadas	SO ₄ ²⁻ > 200 mg L ⁻¹	Cálcicas	Ca ⁺ > 150 mg L ⁻¹
Águas Cloretadas	Cl ⁻ > 50 mg L ⁻¹	Magnesianas	Mg ²⁺ > 50 mg L ⁻¹

Elementos vestigiais: elementos presentes nas águas com concentrações muito pequenas (µg L⁻¹) são designados na literatura por elementos vestigiais. De acordo com Cortez (2012) os elementos mais vulgares neste tipo de águas são: alumínio (Al), boro (B), ferro (Fe), manganês (Mn), rubídio (Rb), estrôncio (Sr) e tungsténio (W). A presença destes elementos nas águas, implica considerar não só os componentes maioritários de uma água, mas também os elementos vestigiais que enriquecem cada água em especial e que permitem a sua diferenciação. Na tabela 2.9 apresenta-se a classificação das águas minerais tendo em consideração a dominância de um determinado elemento vestigial.

Tabela 2.9 - Classificação segundo os elementos vestigiais (Cortez, 2012)

Classificação	Dominância do elemento vestigial
Águas sulfúreas	Contendo o ião HS ⁻ (e águas sulfídricas se contiverem H ₂ S livre e tiosulfato S ₂ O ₃ ²⁻)
Águas ferruginosas	Presença de Fe ²⁺ em teor > 3 mg L ⁻¹
Águas silicatadas	Contendo SiO ₂ em teor > 100 mg L ⁻¹
Águas fluoretadas	Contendo o ião F ⁻ em teor > 1 mg L ⁻¹
Águas alumínicas	Contendo o ião Al ³⁺ em teor > 1 mg L ⁻¹
Águas arsenicais	Contendo vestígios de arsénio
Águas lítiadas	Contendo lítio em teor > 3 mg L ⁻¹
Águas carbogasosas	Contendo gás carbónico livre > 250 mg L ⁻¹

2.2.4. Indicações terapêuticas das águas minerais naturais

Uma das principais características das águas termais é o facto de apresentarem propriedades terapêuticas que são aplicadas através de diferentes técnicas termais. As águas termais devem ser prescritas tendo em conta vários fatores, nomeadamente as suas características físico-químicas, indicações, contraindicações e formas de aplicação e ainda as características individuais de cada paciente (doença que sofre, idade, constituição, estado psíquico e físico), para que se cumpra a sua ação terapêutica.

Por outro lado, a sua administração deve ser dirigida e controlada por um especialista que acompanhe o paciente e domine as técnicas do tratamento (Largo, 1998). Logo estas indicações terapêuticas utilizadas em estabelecimentos termais carecem de estudos médico-hidrológicos elaborados cientificamente.

O “Manual de Boas Práticas dos Estabelecimentos Termais” (2009) esquematizou as principais indicações terapêuticas e os seus riscos tendo em conta apenas a sua mineralização e a respetiva composição físico-química. A Tabela 2.10 apresenta as indicações terapêuticas e as precauções para os diferentes tipos de água de acordo com o que é apresentado na página Web da Associação das Termas de Portugal [W₆].

Tabela 2.10 - Indicações terapêuticas e precauções para os vários tipos de águas termais (ATP, [W₆])

Água	Indicação Terapêutica (exemplos)	Precauções
Águas Bicarbonatadas Dose diária: 5-6 tomas (100-200 ml); máximo: 1000-1200 ml/dia.	Aparelho Digestivo (gastrointestinais e hepatovesiculares).	Alcalose (cefaleias, irritabilidade, mialgias, menor apetite); Colite atônica; Obstipação Litíase de fosfatos e oxalatos. <u>Se sódicas</u> : cuidado nos hipertensos e insuficientes renais; <u>Se carbogassas</u> : hemorragia de gastrites ou úlceras pépticas
	Doenças Metabólico-Endócrinas (diabetes, hiperuricemia).	
	Aparelho nefro-urinário (Litíase úrica).	
Águas Sulfatadas Dose diária: 2-3 tomas de manhã (50-60 ml e até 120-180 ml, cada 20-30 minutos); poderá repetir-se o esquema de tarde. Máximo diário: 1000 ml	Aparelho Respiratório (rinites, sinusites, laringites, DPOC).	Crise termal: náuseas ou vômitos e diarreia, mal-estar, cefaleias. Cuidado: cólon irritável, úlcera péptica, estados de debilidade geral.
	Aparelho digestivo (discinésias vesiculares; laxantes)	
	Doenças metabólico-endócrinas (hiperuricemia)	
Águas Cloretadas Dose diária: 2-3 tomas (50-60 ml, cada 15-30 minutos, até ao máximo de 180 ml)	Doenças nefro-urinárias (litíase úrica; diuréticas: HTA)	Ao 3°-4° dia de tratamento: Mal-estar, palpitações, transtornos digestivos. Não recomendável em situações de hipersecreção (gastrite, úlcera péptica, colite, enterocolite). Nunca aplicar em situações de hipertensão arterial, insuficiência cardíaca ou renal.
	Aparelho Digestivo (discinésias vesiculares, hipotonia intestinal)	
	Dermatologia (cicatrizante; infeções não exsudativas)	
	Aparelho Respiratório (rinites, sinusites, laringites, DPOC)	
	Doenças reumáticas e músculo-esqueléticas situações pós-traumáticas, edematosas e algicas)	
Águas Sulfúreas Difícil ingestão devido às características organoléticas e elevado pH (doses muito baixas, 40-50 ml, 2-3 tomas de manhã, cada 30 minutos).	Doenças ginecológicas	Náuseas e vômitos, perturbações digestivas (diarreia ou obstipação) Agudização de processos crónicos
	Aparelho respiratório (rinite, faringite, laringite, DPOC)	
	Dermatologia (seborreia e acne, eczemas crónicos, psoríase)	
	Doenças reumáticas e músculo esqueléticas (articulares, abarticulares, componente tendinoso, neurológico, sequelas pós-traumáticas).	
Águas Hipossalinas Dose diária: 2-3 tomas de manhã (até 120-200 ml, cada 20-30 minutos); poderá repetir-se o esquema de tarde	Doenças ginecológicas (processos catarrais ou congestivos; atrofia pós-menopáusia)	Evitar sobrecarga hídrica (insuficiência renal, cardíaca).
	Aparelho nefro-urinário (diuréticas – litíase renal)	
	Doenças metabólico-endócrinas (na dependência dos iões predominantes)	
	Doenças do sangue – anemias (nas águas ferruginosas)	
	Doenças ginecológicas e dermatológicas (nas águas silicatadas).	

2.2.5. Tipos de administração e técnicas termais

Como já foi referido anteriormente no glossário deste trabalho, o termo “técnicas termais” refere-se ao “modo de utilização de um conjunto de meios que fazem uso de água mineral natural, coadjuvados ou não por técnicas complementares, para fins de prevenção, terapêutica, reabilitação e bem-estar”. As técnicas termais abrangem as técnicas gerais e técnicas especiais em que as últimas visam obter um efeito local.

Estas técnicas são aplicadas por meios de administração interna (a ingestão) e técnicas de aplicação externas (à base de banhos e duches). O uso destas técnicas termais é prescrito por médicos hidrologistas de acordo com a composição da água mineral termal com o objetivo de obter uma cura termal. Em função da patologia do paciente, o médico hidrologista prescreve a quantidade a ingerir, a frequência e a categoria da água a utilizar.

2.2.5.1. Administração interna

Neste tipo de administração são utilizados especificamente os efeitos dependentes da composição físico-química da água mineral natural. Podemos incluir três tipos de cura interna:

- (a) Ingestão oral de água ou hidroponia: está indicada nas doenças do aparelho digestivo e urinário, metabólicas e em alguns casos pediátricos e gerontológicos (Flurin, 1986) onde terá uma ação direta. Poderá ser o fator principal do tratamento ou um complemento terapêutico. Também apresenta propriedades como: anti-inflamatórias, anti-infecciosas, cicatrizantes. É ainda de reter que a absorção enquanto alimento desencadeia diversas ações nos aparelhos e sistemas (pulmões, rins, vesícula biliar, articulações). Desta poderá resultar efeitos imediatos, como é o caso das águas com propriedades laxantes e diuréticas ou efeitos mais lentos, como é o exemplo das águas de ação metabólica. Neste modo de administração são utilizadas águas de escassa mineralização, as férreas, as bicarbonatadas, as sulfatadas e algumas sulfúreas (Valenzuela e Bacaicoa, 1984). No entanto é importante compreender que com este tipo de administração tem de se ter cuidado em relação à dosagem, esta tem de ser adequada pois vai depender das características da água e da enfermidade e debilidade de cada paciente. Iniciando assim doses pequenas e ao longo do tempo aumentando a medicação, devendo-se adotar também um horário certo.
- (b) Injeção de água mineral natural: para este tipo de administração a água terá de possuir uma mineralização na qual a água seja isotópica ou próxima da sanguínea, para que as injeções não se tornem dolorosas. As injeções são sempre possíveis pois uma água mineral natural é bacteriologicamente sã, que pretende induzir uma maior concentração de determinada mineralização por vezes os oligoelementos.
- (c) Administração de água por via colo-rectal: é utilizado sob a forma de clisteres ou sistemas gota-a-gota para evitar o reflexo da defecação. Permitindo o aproveitamento dos efeitos tópicos e também da absorção lenta dos iões para a corrente sanguínea.

2.2.5.2. Administração externa

Neste tipo de administração para além das propriedades físico-químicas específicas de cada água mineral natural, também se aproveitam fatores hidromecânicos e hidrotérmicos comuns a toda a hidroterapia. Pode-se incluir: banhos, duches, vapores, aplicações de contraste, duche massagem, peloides, técnicas respiratórias, etc. (ATP, 2009; Cortez, 2012). A administração externa é feita através do contacto da água com a pele e mucosas, envolve ainda aplicação em regiões patológicas, lesões cutâneas ou das mucosas. É o caso de patologias ginecológicas, dermatológicas, das vias respiratórias e urológicas (Cortez, 2012). Das técnicas mais utilizadas destacam-se os banhos e os duches nas suas diferentes modalidades. Nestes casos a ação fundamental deve-se principalmente às características físicas das águas (térmicas, mecânicas e dinâmicas) (Valenzuela e Bacaicoa, 1984). De seguida descreve-se os tipos de tratamento utilizados neste género de administração.

Balneoterapia: este tipo de tratamento está habitualmente associado à termoterapia uma vez que a temperatura é ela própria um fator terapêutico (Rebelo, 2012). De acordo com Rebelo (2002) a Balneoterapia acarreta vários benefícios: (a) produz uma sensação de bem-estar e melhoria da autoconfiança; (b) permite maior amplitude de movimentos; (c) reduz a sensibilidade à dor; (d) diminui a tensão mecânica articular (reduz o esforço); (e) reduz a força exercida pela gravidade; (f) melhora a respiração e (g) melhora o equilíbrio. Este tipo de administração emprega várias técnicas tais como: banhos, duches e vapores (Figuras 2.2 e 2.3). Os banhos, normalmente a quente, podem ser gerais ou localizados. Estes provocam uma hipotonia muscular (ação calmante) e um efeito analgésico. Nos duches, gerais ou localizados, faz-se variar a pressão e a temperatura. Em geral, o duche a frio tem um efeito estimulante e o duche a quente, um efeito calmante, em particular a baixa pressão (Aupy, 1988).



Figura 2.2 – (a) Técnica de balneoterapia: (a) de vapor parcial coluna; (b) vapor parcial de membros; (c) Bertholaix; (d) Hidromassagem; (e) Duche Vichy e (f) Pedicure (foto do autor, 2016)



Figura 2.3 - Técnica de (a) Hidroterapia; (b) Duche de Jato; (c) Duche circular e (d) Chromotherm (foto do autor, 2016)

Hidrocinésioterapia: consiste em vários exercícios realizados na água, como por exemplo hidroginástica.



Figura 2.4 - Piscina Lúdica do (a) Estabelecimento Termal do Cró, (b) Manteigas e (c) Longroiva

Ventiloterapia: designada como “ventilação mecânica”, em que através de um ventilador projetam uma pressão positiva para as vias aéreas, evitando conseqüentes paragens respiratórias. A ventilação é executada de quatro formas: pulverização, nebulização, aerossol manosónico e aerossol vibrassónico.



Figura 2.5 – (a) Irrigação Nasal (Termas do Cró); (b) Aerossol; (c) Pulverização Faríngea; (d) Nebulização Individual

2.2.6. Distribuição das ocorrências

Portugal Continental é considerado um espaço geográfico com uma riqueza hidromineral de excelência, tanto pela quantidade como pela qualidade e diversidade. A diversidade e qualidade das águas minerais naturais do país explicam a razão pela qual estas são consideradas um recurso de primeira ordem no seu aproveitamento curativo. Tendo em consideração a grande diversidade geológica de Portugal Continental, é possível agrupar as águas minerais naturais em conjuntos com características químicas distintas.

Portugal está dividido em quatro grandes unidades hidrogeológicas, que correspondem às quatro grandes unidades morfoestruturais: o Maciço Antigo, as Orla Ocidental e Orla Meridional (Meso-cenozoico) e a Bacia Terciária do Tejo-Sado (SNIRH, [W7]).

A figura 2.6 apresenta o mapa com a distribuição das unidades hidrogeológicas em Portugal Continental.

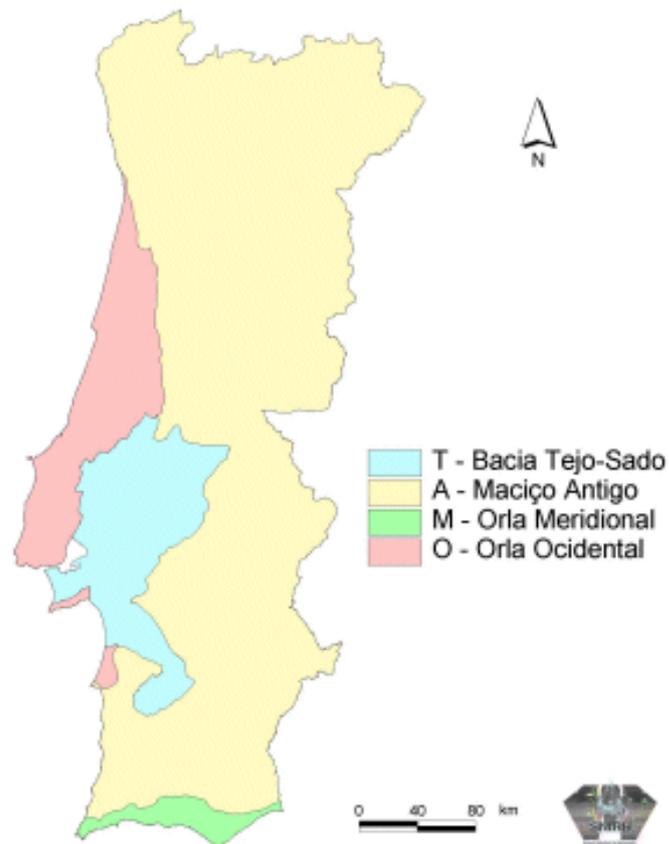


Figura 2.6 - Unidades hidrogeológicas de Portugal Continental (SNIRH, [W7])

- (a) Maciço Antigo:** é a unidade geológica que ocupa a maior extensão em Portugal, sendo constituído por rochas eruptivas e metassedimentares (Almeida et al., 2000b). Nesta unidade há uma grande abundância de nascentes termais dadas as características geológicas, estruturais e climáticas que vão permitir condições de recarga e transporte. Estas localizam-se principalmente na zona norte e centro do maciço, estando a sua distribuição associada a grandes acidentes tectónicos, como é o caso do acidente Penamacor-Régua-Verin e a falha de Vilaríça (Cruz, 1996). É constituído essencialmente por rochas ígneas e metamórficas, predominantemente graníticas, xistos metamórficos e metagrauvaques. A norte predominam as rochas ígneas, por vezes interrompidas por importantes afloramentos de rochas xistosas afetadas por grau de metamorfismo variável, nomeadamente ao longo da fronteira com a Orla Ocidental e na grande mancha xistosa de Trás-os-Montes (Rodrigues, 1989). A sul do paralelo de Coimbra encontram-se as rochas metamórficas, onde a continuidade destas formações é interrompida pela presença de alguns maciços carbonatados e pela extensão de alguns maciços de rochas básicas. Destes destacam-se os maciços eruptivos do Fundão e de Castelo Branco, os complexos eruptivos de Beja e Évora, os maciços graníticos de Nisa, Portalegre e Monforte e o maciço eruptivo de Monchique (Almeida et al., 2000a). Nas zonas mais a sul é constituída por xistos e grauvaques, onde a produtividade e as reservas são claramente inferiores (Almeida et al., 2000a).
- (b) Orla Mesocenozóica Ocidental:** é caracterizada por possuir uma grande diversidade hidrogeológica, tornando-se numa paisagem ímpar no país, tendo uma larga representação de rochas carbonatadas. Esta estende-se desde as proximidades de Espinho até Coimbra, Tomar, Rio Maior e Alenquer, e a sul de Lisboa há as ocorrências da serra da Arrábida e a bacia sedimentar de Sto. André. Nesta unidade

destacam-se as formações dos Grés de Silves e Lias (Rodrigues,1989), onde a formação Grés de Silves é a mais antiga representada de idade triásica (Almeida et al., 2000a).

(c) Orla Mezocenozóica Meridional: situa-se no sul do país é constituída por terrenos sedimentares de idade mesozóica e cenozóica que vão assentar sobre o soco hercínio de idade carbónica constituído por xistos e grauvaques (Almeida et al.,2000c).

(d) Bacia Terciária do Tejo-Sado: é uma bacia sedimentar que está preenchida por sedimentos terciários e quarternários e apresentam uma espessura inferior a 1400 m, essencialmente constituídos por arenitos de consistência variável e calcários porosos amarelos, depositados em áreas interiores (Almeida et al., 2000a). A unidade está limitada a norte e oeste por terrenos jurássicos e, a este e sul pelas formações do Maciço Antigo. As poucas ocorrências estão relacionadas com circulação muito profunda através de falhas e sedimentos mais antigos, situando-se entre as ocorrências da Orla Ocidental (Cruz, 1996).

2.2.6.1. Quimismo e temperatura de ocorrências

Devido às condições geológicas do território português, este possui uma grande diversidade de quimismo de águas minerais naturais. Apesar da grande maioria destas águas apresentarem um caráter bicarbonatado e cloretado, do ponto de vista químico a grande maioria são sulfúreas pois contêm formas reduzidas de enxofre, elevado teor em sílica, flúor e valores de pH elevados (LNEG, [W₈]).

A figura 2.7 apresenta a distribuição do quimismo e temperatura das águas termais em Portugal Continental. Da análise da figura 2.7(a) pode-se constatar que as emergências que possuem uma elevada temperatura ($60\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorrem a norte do país na unidade do Maciço Antigo.

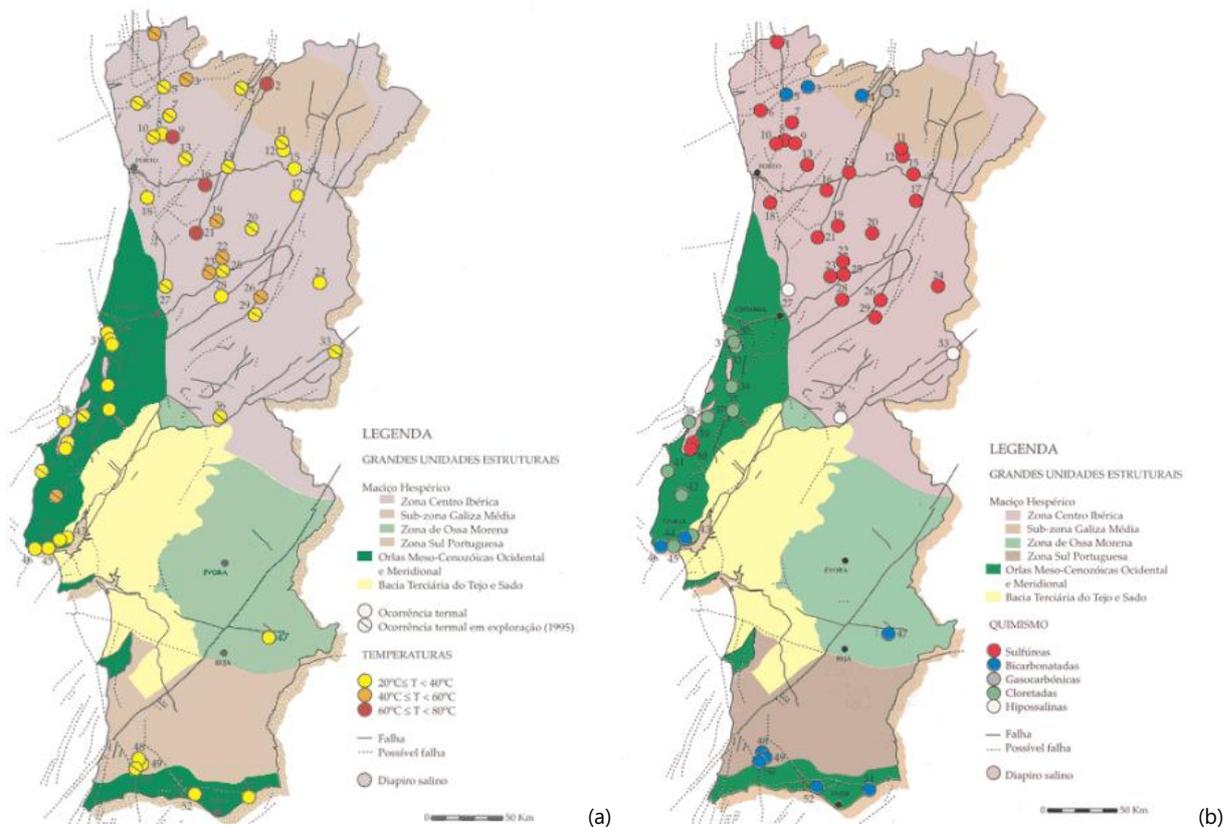


Figura 2.7 - Distribuição da (a) temperatura e do (b) quimismo das ocorrências termais pelas unidades geológicas estruturais em Portugal Continental (LNEG, [W₈])

Na maioria dos casos as emergências termais ocorrem a uma temperatura média entre os 40 e os 60°C. No caso dos Estabelecimentos Termais em estudo neste trabalho de estágio (referenciadas com os números 17, 24 e 26) ocorrem a temperaturas que variam entre 20 e 48°C.

Da análise da figura 2.7(a) e 2.7 (b) podemos ainda observar que as nascentes termais se encontram desigualmente distribuídas com uma maior concentração nas regiões norte e centro. Do ponto de vista químico (Figura 2.7 (b)), constata-se que no Maciço Antigo há uma predominância das águas bicarbonatadas e cloretadas, e que a grande maioria são sulfúreas. Estas águas apresentam um valor de pH superior a 8. As águas dos Estabelecimentos Termais em estudo apresentam as características acima referidas. Na unidade da Orla Ocidental ocorrem predominantemente águas cloretadas/bicarbonatadas sódicas, podendo também ocorrer águas sulfatadas cálcicas. Estas águas apresentam valores de pH próximos da neutralidade. As nascentes termais que se encontram na unidade da Orla Meridional são caracterizadas por serem águas bicarbonatadas, sódicas ou cálcicas.

CAPÍTULO 3 – ÁGUAS SULFÚREAS

3.1. Características das águas sulfúreas

As águas naturais que contêm concentrações de sulfureto de hidrogénio (H_2S) são usadas em banhos terapêuticos medicinais (WHO, 1981). Uma vez que as águas em estudo se enquadram no grupo das águas sulfúreas, será feita uma maior descrição deste tipo de águas termais.

Em 1925 Lepierre (Acciaiuoli, 1952) foi dos primeiros a utilizar o termo sulfúreo. Desde então, é correntemente utilizado na classificação química deste tipo de águas. Apesar de apresentarem baixa mineralização as águas sulfúreas possuem várias particularidades, sendo a mais marcante, a presença de formas reduzidas de enxofre, que ocorre em estados de oxidação -1, -2 e +6, principalmente o hidrogenossulfureto (HS^-), o ácido sulfídrico ou sulfureto de hidrogénio (H_2S) e sulfatos (SO_4^{2-}), com quantidade superior a 1 mg L^{-1} (Calado, 1992). Estas águas também contêm em proporções muito variáveis matéria orgânica solúvel, sulfobactérias e algas que integram a denominada "sulfuraria" que lhes confere uma certa untuosidade ao tato e que tanto é valorizada na preparação de "peloides" (Cortez, 2012). Estas águas têm um sabor característico que depende dos restantes componentes mineralizados (Valenzuela, 1968). Este tipo de águas é tipicamente de circulação profunda e tempo de residência elevado (Carvalho et al., 1990).

Como podemos observar na figura 3.1 as águas sulfúreas ocorrem fundamentalmente a norte do país, em ambientes metassedimentares e/ou granitóides (Oliveira et al., 2012).

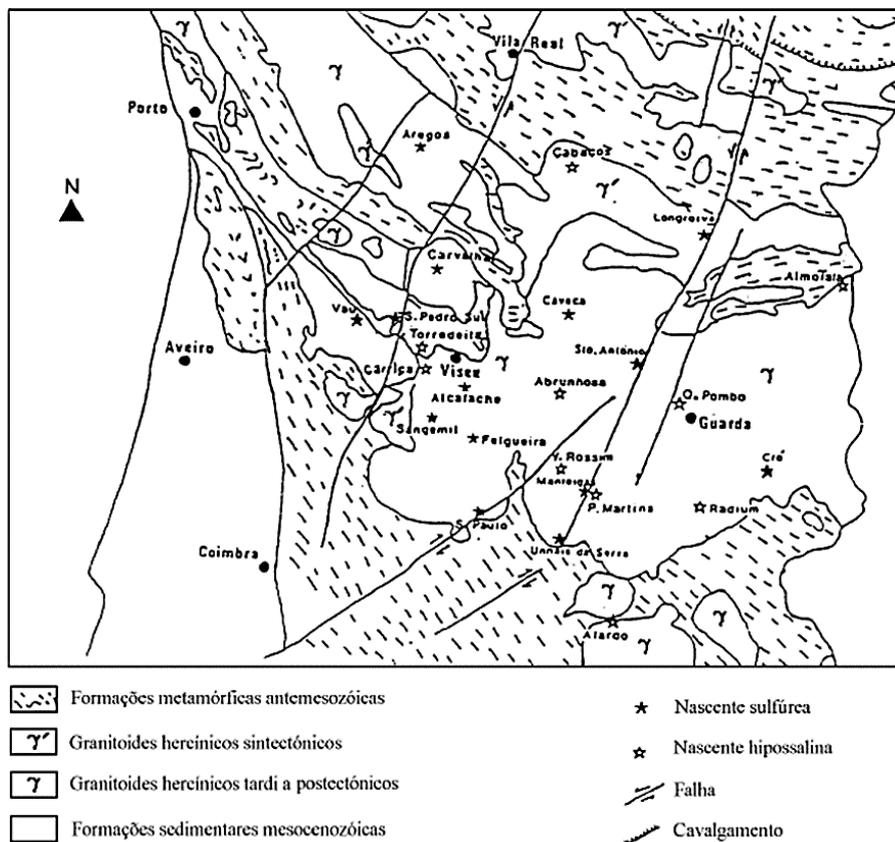


Figura 3.1 - Enquadramento geológico das nascentes sulfúreas (Noronha, 1983).

As espécies de enxofre em ambiente termal granítico podem ser controladas pelo fornecimento de H_2S gasoso de origem profunda (Custódio et al., 1983) e consequente oxidação, ou formado a partir da oxidação da pirite, em ambiente oxidante, e posterior redução do sulfato.

As águas sulfúreas portuguesas são normalmente bicarbonatadas e, mais raramente, cloretadas. O enxofre total (espécies reduzidas e oxidadas), embora surgindo em concentrações incomuns, representa, em muitos casos, o mineralizador aniónico com menor expressão na fração solúvel das águas sulfúreas (Lima, 2011).

As águas sulfúreas primitivas, onde se pode distinguir as de $pH < 8,35$ e $pH > 8,35$, tem como ião dominante o HCO_3^- (>50%) e o Na^+ (>75%). Outra das particularidades é o facto de possuírem um elevado teor em sílica, que representa mais de 10% da respetiva mineralização total e de ião flúor e valores de pH elevados (alcalino), superiores a 7 e um potencial redox muito baixo (negativo). Estas águas apresentam uma mineralização total fraca (entre 200 e 500 $mg L^{-1}$) e uma dureza muito baixa. A água que não apresenta valores característicos da sulfúrea primitiva em alguns parâmetros corresponde a uma água sulfúrea de transição (Dicionário do Termalismo, [W9]). Também apresentam teores discretos de NH_4^+ , normalmente abaixo de 0,5 $mg L^{-1}$, e Al, B, Br e W em concentrações anormais. Tem concentrações muito baixas de metais pesados (Almeida e Calado 1993; Calado, 1995). Estão ainda presentes alguns gases, como o gás carbónico, o azoto, o radão, entre outros (Valenzuela, 1968; Morette, 1971).

3.2. Formação e características do H_2S

As águas sulfúreas apresentam como característica sensorial mais distinta o odor provocado pela presença de gás sulfídrico. O H_2S é um gás incolor com odor característico a "ovos podres". Para reconhecer o odor típico tem de ocorrer numa concentração que varia entre 0,05-5 $mg L^{-1}$ (WHO, 1993). O limite de percentagem para o sabor de sulfuretos é de 0.2 $mg L^{-1}$ (National Health and Welfare Canada, 1978).

Quimicamente o H_2S é um gás, tratando-se de um ácido fraco altamente solúvel em água, passando a chamar-se ácido sulfídrico (Carbajo e Maraver, 2016).

A Tabela 3.1 apresenta as características mais relevantes do H_2S .

Tabela 3.1 - Propriedades do sulfureto de hidrogénio (Weiss, 1980)

Aparência	Gás incolor
Formula Molecular	H_2S
Peso Molecular	34,08
Ponto de Ebulição	- 60.33°C
Peso Específico	0.916 a -60°C
Pressão de Vapor	20 atmosferas a 25,5°C
Ponto de Fusão	- 85.49°C
Limites de Explosividade	4.3 a 45%
pH de uma Solução Aquosa Saturada	4.5

O H_2S ocorre naturalmente em formações geológicas onde estão presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento dos mecanismos físico-químicos e microbiológicas (Mainier e Rocha, 2003; Skrtic, 2006). Os volumes gerados de H_2S por estes mecanismos dependem da disponibilidade da fonte e das condições geológicas existentes. Isto indica que as concentrações de H_2S encontradas na

natureza são variáveis e na presença de uma falha geológica, possivelmente, poderão ocorrer vazamentos (Mainier e Viola, 2005). O H_2S também pode ser formado quando os elementos de enxofre entram em contacto com materiais orgânicos a altas temperaturas (Guenther et al., 2001). A formação de H_2S pela atividade vulcânica expelida pode ser explicada pela decomposição térmica e/ou pela vaporização a altas temperaturas de sulfuretos (FeS_2 , CuS , NiS , $CuFeS_2$, etc.) (Mainier e Viola, 2005).

A existência e estabilidade do H_2S é proporcionada pelas condições de temperatura, pH e Eh do meio (Limas, 2011), e também da concentração de oxigénio dissolvido. (Carbajo e Maraver, 2016).

Em relação à temperatura sabe-se que duas soluções composicionalmente idênticas se estiverem a temperaturas diferentes terão concentrações de sulfureto de hidrogénio diferente. Quanto mais alta é a temperatura, menor será a concentração de H_2S como molécula pura gasosa, e maior a concentração dos seus sais (Carbajo e Maraver, 2016).

O pH é importante em relação à quantidade de H_2S num sistema aquoso pois a forma estável depende deste parâmetro assim como das concentrações relativas das espécies (figura 3.2). Com o aumento dos valores de pH (a partir de pH 5.0) o H_2S dissocia-se formando S^{2-} e HS^- (Fawell et al., 2007).

Em regra, quando se está perante um valor alto pH e a altas temperaturas, o H_2S tende a evaporar mais rapidamente (HSDB, 1998). Para valores de pH superiores a 12 a forma estável é o S^{2-} e a concentração de H_2S é muito pequena (Forero, 2009), em que ocorre uma menor atividade terapêutica. Quando o valor de pH está compreendido entre 7 e 12 a espécie dominante é o HS^- (Alizadeh, 2016).

Sendo o sulfureto de hidrogénio um gás e as outras formas sais, que tem um maior potencial de absorção, no entanto, a reativação do HS^- é maior que a do H_2S e apresenta uma maior capacidade de reação (Carbajo e Maraver, 2016).

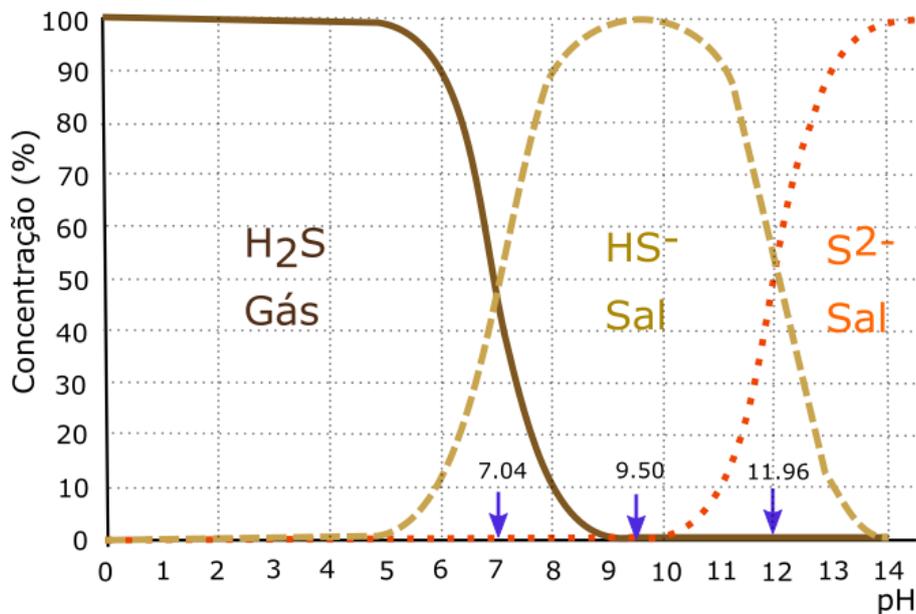


Figura 3.2 - Variação do H_2S em função do pH (adaptado Carbajo e Maraver, 2016)

O H_2S também depende dos valores de Eh do meio (Figura 3.3) que, como já se referiu, pode ser de origem geológica ou por decomposição térmica de compostos de enxofre presentes nas rochas, onde os produtos de reação são dependentes do Eh.

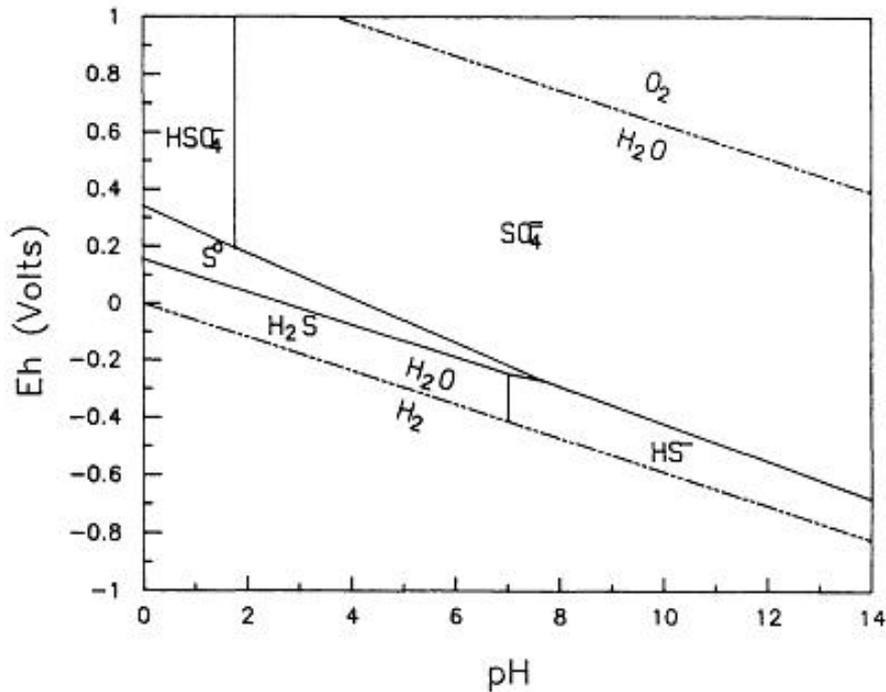


Figura 3.3 - Diagrama de Eh-pH (Pourbaix) para espécies de enxofre (Bailey et al.,2002; Knudsen, et al., 2003).

A produção do H_2S ocorre em condições anóxicas onde há a presença de matéria orgânica e a disponibilidade de sulfatos (National Research Council USA, 1979; Mendes e Oliveira, 2004). A oxidação do sulfureto em valores baixos de pH é incompleta originando a produção de enxofre elementar. A oxidação completa ocorrerá em valores de pH acima de 7,5, resultando na formação de sulfato. Assim, o H_2S pode ser encontrado nas águas subterrâneas como resultado de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos.

3.3. Determinação da concentração de H_2S nas águas

Neste ponto vão ser resumidamente abordados 2 métodos para a medição do H_2S na água.

Como já foi descrito anteriormente o H_2S é um gás incolor com odor característico e solúvel em vários líquidos incluindo a água (International Programme on Chemical Safety, [W₁₃]). Em termos analíticos podemos definir três categorias de sulfuretos na água (Eaton et al.,1995):

- Sulfureto total: inclui H_2S e HS^- dissolvido assim como sulfuretos metálicos dissolvidos presentes em matéria suspensa;
- Sulfureto dissolvido: é o que fica depois dos sólidos suspensos serem removidos por floculação ou assentamento.
- H_2S não ionizado: porção de H_2S da amostra que não esta dissociada, e que pode ser calculada através da concentração de sulfureto dissolvido, do pH da amostra e da constante de ionização do H_2S .

Os métodos mais comuns para a detecção do H_2S são o azul metileno (Kubáň et al.,1992) e o método iodométrico (Takano et al., 2015). Ultimamente têm-se usado o método potenciométrico (Tsai et al., 2006), método usado neste trabalho para a medição do sulfureto dissolvido das amostras colhidas.

3.3.1. Método do azul-de-metileno

O método do azul-de-metileno tem sido amplamente usado desde a sua introdução por Fischer (1883), permitindo determinar o H_2S em baixas concentrações, e adaptável a análises de rotina. Muitas modificações do método foram feitas para específicos fins (Almy, 1925; Sands et al., 1949; Fogo e Popowsky, 1949; Budd e Bewick, 1952).

O método consiste em fazer reagir o sulfureto com dimetil-p-fenilenodiamina na presença de cloreto de ferro para produzir o azul-de-metileno, um corante que é medido com um comprimento de onda máximo de 625 nm (Eaton et al.,1995). O método é aplicado para valores entre 0.03-32 mg L^{-1} . Apresenta várias vantagens, tais como (Cline,1969):

- Uso de um só reagente;
- A baixas concentrações de sulfureto o reagente é estável;
- Pode ser aplicado a numa grande gama de concentrações de sulfureto;
- Processo simples para aferir.

Procedimento (Eaton et al.,1995):

Para o desenvolvimento da cor usa-se 2 tubos com 125 mm de comprimento 15 mm de diâmetro, para os quais se transfere 7.5 ml de amostra.

No tubo A adicionar 0.5 ml de reagente, preparado anteriormente, de ácido amino-sulfúrico (ácido sulfanílico) e 0,15 ml de cloreto de ferro ($FeCl_3$), agitando o tubo para de obter uma boa mistura. A presença de sulfureto vai ser indicada pela cor azul. No tubo B adicionar 0.5 ml 1+1 H_2SO_4 (ácido sulfúrico) e 0.15 ml de $FeCl_3$ (cloreto de ferro) e misturar bem. Espera-se 3 a 15 minutos (conforme a concentração de sulfureto da amostra) e adiciona-se aos dois tubos 1.6 ml $(NH_4)_2HPO_4$ (hidrogenofosfato de diamónio). Esperar pelo menos mais 3 minutos e fazer uma comparação.

A comparação da cor pode ser visual ou por fotometria. Por comparação visual adiciona-se a solução de azul-de-metileno (I) no tubo B até a cor corresponder ao tubo A. Sabendo que 0.05 ml= 1.0 mg /L de S^{2-} , então para 7.5 ml de amostra o cálculo poderá ser efetuado utilizando a seguinte fórmula: S^{2-} (mg /L) = número de gotas da solução azul metileno + 0.1. Para a comparação através da fotometria usa-se uma célula de 1 cm, adequada para medir concentrações de sulfureto de 0.1 a 2.0 mg/L e colocar no instrumento uma porção da amostra B.

Para o cálculo da concentração do sulfureto da amostra (S^{2-}) deve ser construída uma curva de calibração (concentração versus absorvância), baseada nos testes de colorimetria feitos com solução de sulfureto de sódio (Na_2S) que simultaneamente se deve analisar pelo método iodométrico.

3.3.2. Método potenciométrico

O desenvolvimento de elétrodos seletivos com diferentes configurações tem ampliado as possibilidades das técnicas potenciométricas. Este é relativamente livre de interferências e proporciona medições rápidas e convenientes para determinações quantitativas de catiões e aniões. (Sookog e Leary, 1992).

O método potenciométrico consiste em obter os valores das concentrações dos iões a partir da leitura do potencial do elétrodo (Silva, 2000). Neste método é adicionado um reagente alcalino antioxidante (AAR ou SAOB), para inibir a oxidação do sulfureto pelo oxigénio e para fornecer uma força iónica e um valor de pH constantes. De acordo com o procedimento todas as amostras e reagentes têm de estar à mesma

temperatura (Eaton et al., 1995). Este método é sensível para concentrações que variam no intervalo de 0.032-100 mg L⁻¹ e apresenta várias vantagens (Frant e Roos, 1996):

- Baixo consumo de reagentes;
- Seletividade;
- Possibilidade de determinações sequenciais ou simultâneas;
- Facilidade de manuseamento;
- Baixo custo do equipamento.

Tanto no método do azul-de-metileno como no método potenciométrico quando se faz a recolha da amostra este tem de ter o mínimo contacto ao ar e a sua manipulação tem de ser mínima dado que o H₂S é volátil e oxidado pelo oxigénio dissolvido (Cline, 1969).

3.4. Efeitos na saúde humana

Como já se referiu anteriormente devido ao H₂S e os derivados que se apresentam nas águas sulfúreas possuem várias aplicações terapêuticas.

Os estudos sobre o efeito benéfico do H₂S na saúde humana foram iniciados por Ade e Kimura (1996), sendo a sua importância gradualmente conhecida por numerosos contributos de cientistas de todo o mundo, que podem adaptar-se á aplicação hidroterapêutica das águas minerais correspondente (Carbajo e Maraver, 2016). Contudo este efeito benéfico depende da concentração de H₂S presente nas águas, uma vez que para doses superiores a 250 mg/l (Decreto-Lei n.º 306/2007) este elemento pode ser tóxico.

O sulfureto de hidrogénio é absorvido principalmente por via respiratória, digestiva e através da pele.

Apesar de ser conhecido pelos efeitos tóxicos ocupacionais, vários estudos têm revelado assim que pode ser um novo gasotransmissor endógeno (segundo mensageiro), isto é, formado naturalmente no corpo humano e desempenhando um papel relevante numa série de funções, tais como as funções fisiológicas e patológicas, dado que é produzido em muitos tecidos de mamíferos (Mesquita, 2013). Mesmo quando a concentração deste gás é elevada, existem sistemas eficientes no organismo para metabolizar e eliminar esse gás e conseqüentemente reduzir a sua toxicidade.

O H₂S sendo um gasotransmissor, pode desencadear uma série de respostas sinalizadoras na célula, em que atuará como mensageiro entre duas células mais ou menos distantes entre si. Com propriedades citoprotetoras (Kimura, 2014) e com novas possibilidades terapêuticas, em que a sua ação é influenciada pelo tempo de reação, o tipo de células e o tipo de doenças (Guo et al., 2013). Assim estamos perante uma molécula sinalizadora produzida endogenamente e sintetizada enzimaticamente onde a sua formação tem de ser regulada por um estímulo fisiológico. Este gás em vez de se ligar a recetores de membrana, difunde-se para células adjacentes para interagir com os seus alvos (Li et al., 2009).

Como é muito solúvel em água, apresenta um rápido e útil transporte entre as membranas das células e os tecidos, que vai exercer uma serie de efeitos em alvos biológicos resultando numa variedade de respostas biológicas (Szabó & Papapetropoulos, 2011), onde em condições fisiológicas (pH=7.4) só 20% de H₂S existe como gás significando que a absorção principal se produz como HS⁻. O H₂S liberta-se no interior da célula e dissocia-se no ambiente extracelular onde o pH é maior que dentro da mesma (Figura 3.4).

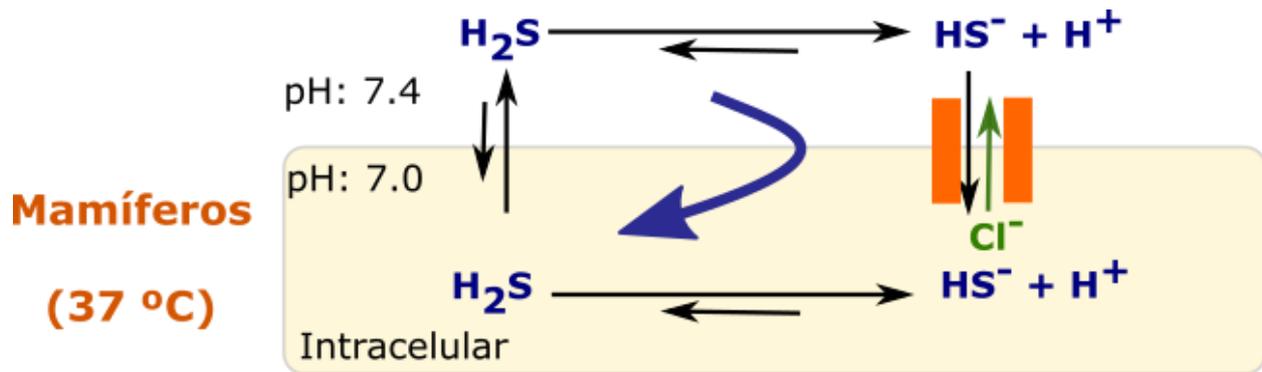


Figura 3.4 - Absorção celular de H_2S e HS^- em função das características celulares (adaptado de Carbajo e Maraver, 2016).

Foram desenvolvidos e aplicados, em estudos experimentais e clínicos apoiados no conhecimento da biossíntese da degradação do H_2S endógeno, vários compostos sintéticos doadores de H_2S (de libertação rápida e lenta) (Coruzzi et al., 2007). Desde então vários estudos têm demonstrado uma influência benéfica relevante do H_2S sobre o sistema cardiovascular, gastrointestinal, circulação sanguínea, pressão arterial e angiogénese. Apresentando um papel terapêutico na ação mucolítica (Passali et al., 2007; Staffieri e Abramo 2007; Olina et al., 2008); na ação cicatrizante a nível das mucosas (Staffieri et al., 2008; Ottaviano, et al., 2010); no seu efeito antioxidante (Tamás et al., 2007; Costantino et al., 2009) e alguns estudos referem também a sua atividade anti-histamínica (Ottaviano, et al., 2010) e bactericida (Passali et al., 2007; Olina et al., 2008; Salami et al., 2010) e principalmente em processos inflamatórios (Yang et al., 2008, Zhao et al., 2001), com o seu efeito anti-inflamatório (Messina et al., 1999; Salami et al., 2010).

No sistema cardiovascular, o H_2S é produzido no miocárdio, nos fibroblastos e nos vasos sanguíneos (Luan et al., 2012). O H_2S está presente em concentrações micromolares no sangue e relacionado com a hipertensão, aterosclerose e lesão do miocárdio (Guo et al., 2013). Os resultados de estudos de investigação confirmam que o pós-condicionamento de H_2S pode reduzir a expressão do enfarte do miocárdio, melhorar o seu relaxamento e reduzir a apoptose, a morte celular geneticamente programada, em que a célula sofre uma série de alterações morfológicas e fica inativa e fragmentada sem causar danos nos tecidos (Luan et al., 2012). O H_2S tem estes resultados devido ao seu efeito vasodilatador (Guo et al., 2013), podendo ser usado para o tratamento de doenças do aparelho circulatório e do aparelho respiratório (rinite, faringite, laringite, bronquite, asma brônquica, amigdalites) (Valenzuela, 1968; Cortez, 2012).

O H_2S e polissulfuretos regulam, em concentrações fisiológicas, a expressão e função de alguns neurotransmissores, no sistema nervoso central (Kimura, 2013) pelo quem tem um papel importante na fisiopatologia de doenças neurodegenerativas como a doença de Alzheimer (Eto et al., 2002) e Parkinson (Hu et al., 2010). No sistema nervoso central, o H_2S melhora a isquemia (lesões na circulação) que podem levar ao agravamento do acidente vascular cerebral (Chou, 2003). Assim o efeito do H_2S nas águas termais também pode levar ao tratamento de doenças reumáticas e músculo-esqueléticas (artrites crónicas, artroses, reumatismos para articulares e sequelas pós-traumáticas ou pós-cirúrgicas) (Valenzuela, 1968; Cortez, 2012).

No sistema gastrointestinal, o H_2S continua a ser importante, pois regula a hemóstase local, isto é, o processo pelo qual o corpo humano consegue fazer parar uma hemorragia, ou sangramento, e curar os tecidos danificados (Guo et al., 2013), conseguindo tratar doenças do aparelho digestivo (Valenzuela, 1968;

Cortez, 2012). O H_2S atua em processos inflamatórios tais como alguns tipos de gastrite e colite e úlceras gástricas (Wallace et al., 2009; Zins et al., 2010), mas neste caso o tratamento com águas termais é menos frequente devido ao seu elevado pH e pela dificuldade da sua ingestão (cheiro e sabor) (Cortez, 2012). Neste processo anti-inflamatório o H_2S desempenha um papel importante no mecanismo de cicatrização de feridas, favorecendo a angiogênese, isto é, a formação de novos vasos sanguíneos a partir dos já existentes (Szabó & Papapetropoulos, 2011).

Em relação às condições fisiológicas da pele, o sulfureto de hidrogénio pode reduzir o crescimento clonal, a proliferação celular e os queratinócitos humanos, que produzem queratina para fazer da epiderme uma camada protetora. As moléculas de enxofre atuam de modo uniforme na pele, onde vai ocorrer a formação de enxofre elementar (S^0) que tem capacidade de se reduzir em sulfureto de hidrogénio. Enquanto o enxofre elementar atua sobre a superfície da pele o H_2S tem a possibilidade de ser absorvido pela pele (Figura 3.5) e modificar a estrutura cutânea (Carbajo e Maraver, 2016), favorecendo o tratamento de doenças de pele (eczemas, pruridos, acne, psoríase e dermatoses diversas, nomeadamente, seborreias) e doenças ginecológicas (processos catarrais e congestivos ou atrofia pós-menopáusia) (Cortez, 2012).

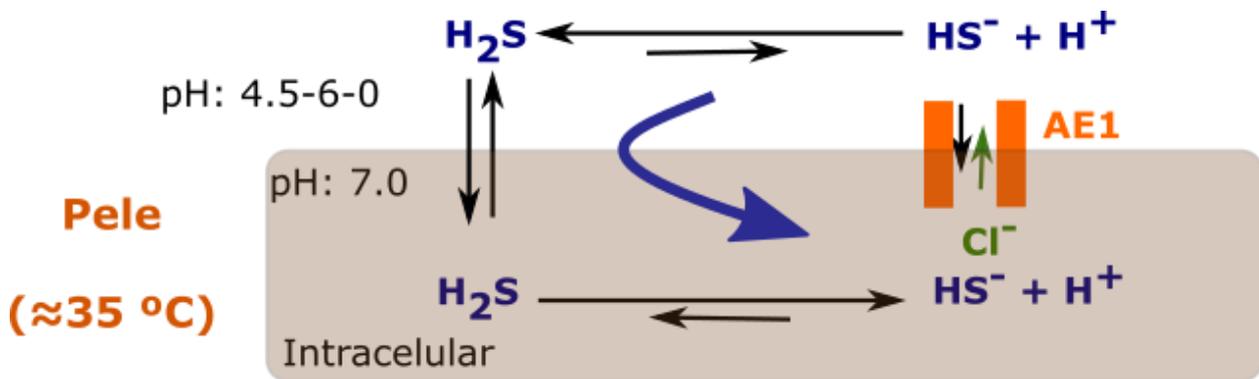


Figura 3.5 - Absorção celular de H_2S e HS^- na pele (adaptado de Carbajo e Maraver, 2016).

Apesar do efeito terapêutico que o H_2S transmite a algumas águas sulfúreas para o tratamento de certas doenças, existem no entanto contraindicações em algumas doenças (Valenzuela, 1968; Calado, 1995), como em doenças reumáticas e músculo-esqueléticas (reumatismos agudos, doenças degenerativas malignas e afeções ósseas benignas e malignas); doenças do aparelho respiratório (asma brônquica de agravamento recente, asma de origem cardíaca, fibrose pulmonar e malformações do aparelho respiratório) e doenças da pele (cancro cutâneo, tuberculose cutânea, dermatomicoses, processos cutâneos determinados por vírus ou bactérias e lúpus eritematoso).

Também os tratamentos com as águas termais que contêm formas reduzidas de enxofre (H_2S e HS^-) apresentam efeitos secundários, dos quais acontecem náuseas e vômitos, devido ao cheiro, sabor e perturbações digestivas, quer diarreia quer obstipação, estas são dependentes do elevado pH, de erro no diagnóstico ou na prescrição em doses elevadas (Cortez, 2012), que podem ocorrer devido à utilização de técnicas termais impróprias, como tempo exagerado ou a temperatura incorreta.

CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DOS ESTABELECIMENTOS TERMAIS EM ESTUDO

4.1. Enquadramento geográfico e geomorfológico

4.1.1. Estabelecimento Termal do Cró

O Estabelecimento Termal do Cró está situado entre as freguesias da Rapoula do Côa e do Seixo do Côa, a 15 km do concelho de Sabugal, do distrito da Guarda (Figura 4.1).

Esta zona enquadra-se na carta militar 215 (escala 1/25000). O Estabelecimento Termal do Cró está localizado na margem direita do vale da ribeira de Boi a 1000 metros aproximadamente da confluência deste afluente com o rio Côa, que divide o concelho ao meio (Alexandre, 2003). Esta ribeira, que se situa a montante do Estabelecimento Termal com uma orientação W-E, sofre um estrangulamento mudando de direção N-S e de seguida retoma à direção W-E até à confluência com o rio Côa num vale profundo e estreito.

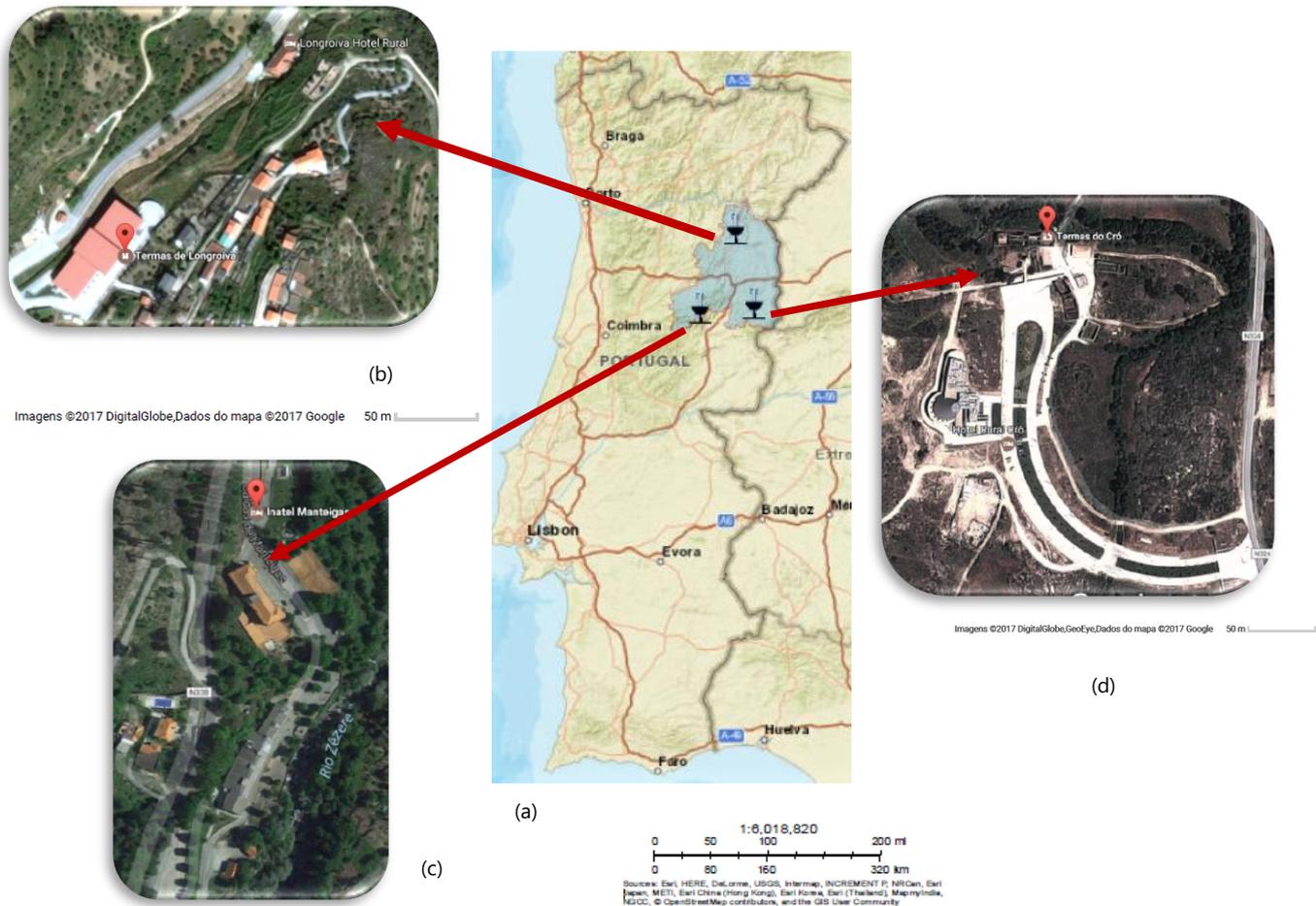


Figura 4.1 – Enquadramento das áreas em estudo no Distrito da Guarda (a) extraído do portal GEOPOR e (b) Estabelecimento Termal de Longroiva, (c) Estabelecimento Termal de Manteigas, (d) Estabelecimento Termal do Cró (Google Maps, [W14]).

No que toca à geomorfologia o Estabelecimento Termal do Cró localiza-se no Maciço Hespérico, na zona Centro-Ibérica. Este estabelecimento encontra-se numa área com uma topografia bastante acidentada de natureza essencialmente granítica, com afloramentos dispersos e ocasionais de xistos alterados e dominada

por uma família de falhas de NE-SE (DGEG, [W₁₀]). Com a continuação da Meseta Ibérica, a região é essencialmente um planalto, com altitudes de 700-900 metros.

4.1.2. Estabelecimento Termal de Longroiva

O Estabelecimento Termal de Longroiva localiza-se na freguesia de Longroiva, concelho de Meda do distrito da Guarda, numa zona de transição entre as regiões naturais do planalto beirão e do alto Douro (Figura 4.1). Esta zona enquadra-se na carta militar 150 (escala 1/25000).

Longroiva situa-se na zona Centro-Ibérica do Maciço Hespérico, onde predominam os maciços graníticos sin-tectónicos e com menor importância os tardi a pós-tectónicos em relação à F3 da fase hercínica, além dos maciços de rochas xistentas (DGEG, [W₁₀]). Estruturalmente encontra-se dentro do grande acidente tectónico designado por Falha da Vilariça, que atravessa o nordeste do país no sentido NNE-SSW, desde a região de Bragança até perto de Trancoso, gémeo do alinhamento estrutural de Verin-Penacova, com o qual estão geneticamente ligadas (DGEG, [W₁₀]). Diversos tipos de estruturas hercínicas condicionam o relevo, com destaque para os largos dobramentos com eixo WNW-ESE e vários sistemas de falhas subverticais (Cunha e Pereira, 2000).

4.1.3. Estabelecimento Termal de Manteigas

O Estabelecimento Termal de Manteigas localiza-se na freguesia de S. Pedro, concelho de Manteigas do distrito da Guarda (Figura 4.1). Mais propriamente a 2,5 km da sede do concelho, no vale glacial do rio Zêzere, a uma altitude de 800 m, em plena Serra da Estrela. Esta zona enquadra-se na carta militar 213 (escala 1/25000).

O Estabelecimento Termal de Manteigas situa-se na zona Centro-Ibérica do Maciço Hespérico, numa zona constituída por rochas granitóides hercínicas afetadas pelas diversas fases desta orogenia. A terceira fase, que tem uma maior representatividade na zona, foi antecedida por um episódio distensivo. A zona está condicionada pelos grandes sistemas regionais de fraturas de direções NNE-SSW e ENE-WSW e pela falha Bragança-Vilariça-Manteigas (DGEG, [W₁₀]), sendo esta muito extensa e profunda, em que a produção da água subterrânea é em artesianismo, cujas recargas estão também associadas à Serra da Estrela (Mendes et al., 2008).

4.2. Enquadramento geológico

4.2.1 Estabelecimento Termal do Cró

A região onde se localiza o Estabelecimento Termal do Cró está cartografada na Carta Geológica de Portugal, à escala 1/500000, que pertence ao maciço Hespérico, de idade Paleozóica ou mais antiga. Estes terrenos enquadram-se na Zona Centro Ibérica (Cavaleiro et al., 2006).

A figura 4.2 apresenta o mapa obtido através da base de dados das ocorrências termais Portuguesas e da Carta Geológica de Portugal na escala 1:500000 em formato vetorial (através do Geoportal do LNEG) e um esboço geológico do local efetuado à escala de 1/500 proposto por Cavaleiro et al. (2006). Na área de estudo predominam os granitos porfíroides, de grão médio a grosseiro, calco-alcalinos, leucocratas e com grandes cristais de feldspato.

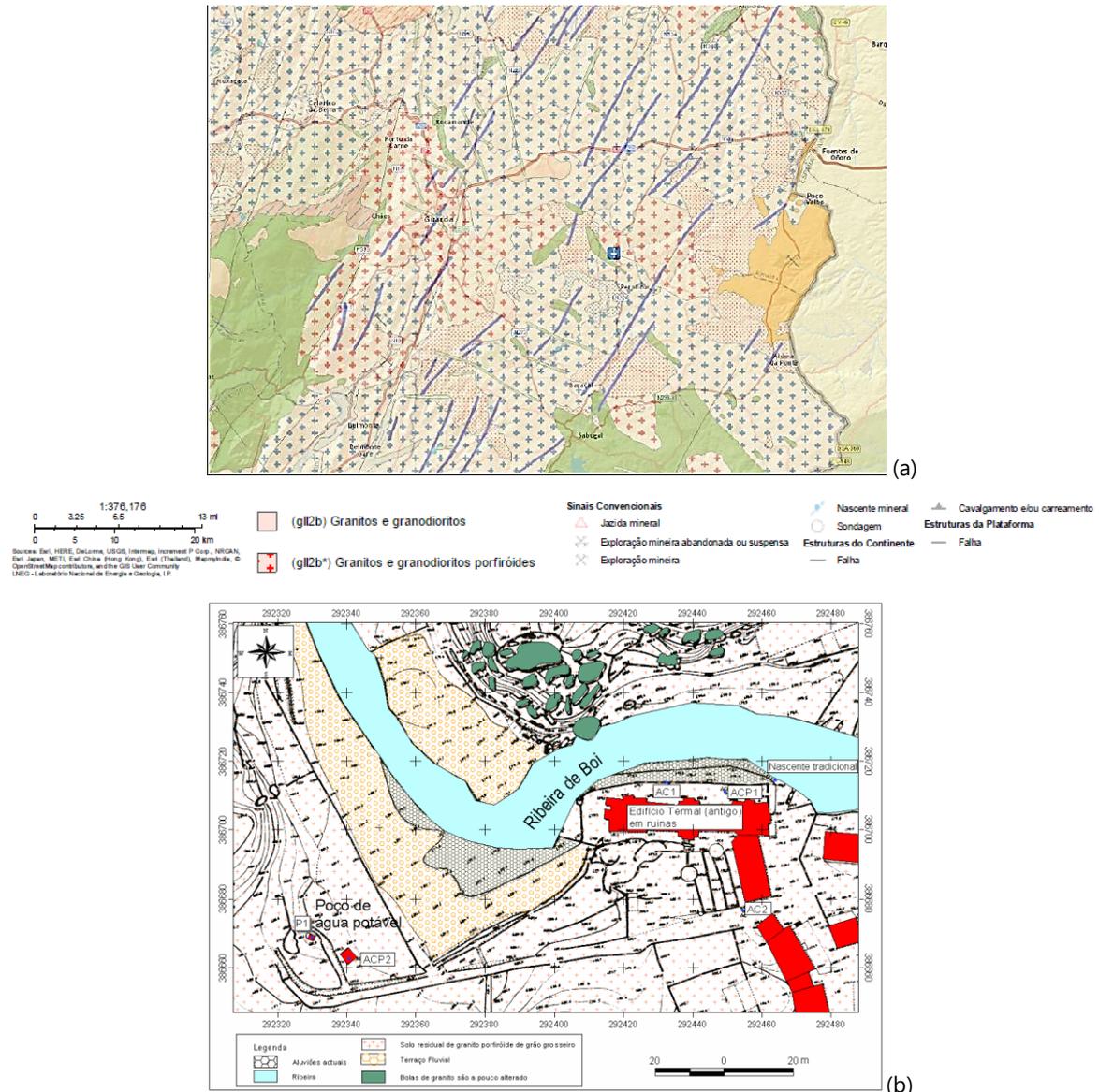


Figura 4.2 – (a) Extrato da Carta Geológica de Portugal extraído do portal GEOPOR e (b) esboço geológico do local do Estabelecimento Termal do Cró (Cavaleiro et al., 2006)

Os terrenos apresentam uma estrutura condicionada pelas fases de deformação dúctil da orogenia Hercínica, que regionalmente apresenta uma clara predominância dos efeitos da primeira fase (Teixeira et al., 1991). Uma forte ação destes agentes internos deu origem a uma fracturação interna do maciço e permitiram a instalação de filões pegmatíticos e aplito-pegmatíticos ao longo das fraturas. Também há evidência de ações tectónicas relacionadas com a orogenia alpina que deram origem à instalação de filões hipotermiais de quartzo como é o caso de um grande filão de quartzo do Seixo do Côa que atravessa praticamente toda a zona do Estabelecimento Termal numa direção NE-SW (DGEG, [W₁₀]).

O condicionante tectónico da emergência é constituído por um nó, que foi originado por falhas com orientação W-E e NNE-SSW, paralela ao grande acidente tectónico designado por Falha do Côa-Sabor. Na zona das emergências não ocorrem afloramentos de xisto, mas, afloram por vezes filões de quartzo hidrotermal. Estes filões, com direção NNE-SSW, apresentam uma grande espessura e vários quilómetros de extensão. Esta zona aparece numa área de abatimento, o qual provocou uma mudança de rumo nos

sistemas principais de fracturação. A percolação está associada com a fracturação e com o grau de alteração das formações graníticas, nomeadamente com a sua colmatação com materiais resultantes da meteorização. Esta percolação está também associada a fenómenos tectónicos de grande envergadura (DGEG, [W₁₀]).

4.2.2. Estabelecimento Termal de Longroiva

A figura 4.3 apresenta o mapa obtido através da base de dados da ocorrência termais Portuguesas e da Carta Geológica de Portugal na escala 1:500000 em formato vetorial (através do Geoportal do LNEG) e um esboço da carta geológica à escala 1/50000 (Figura 4.3), para a zona em estudo e em particular para o concelho de Meda, elaborada por Silva e Ribeiro (1991).

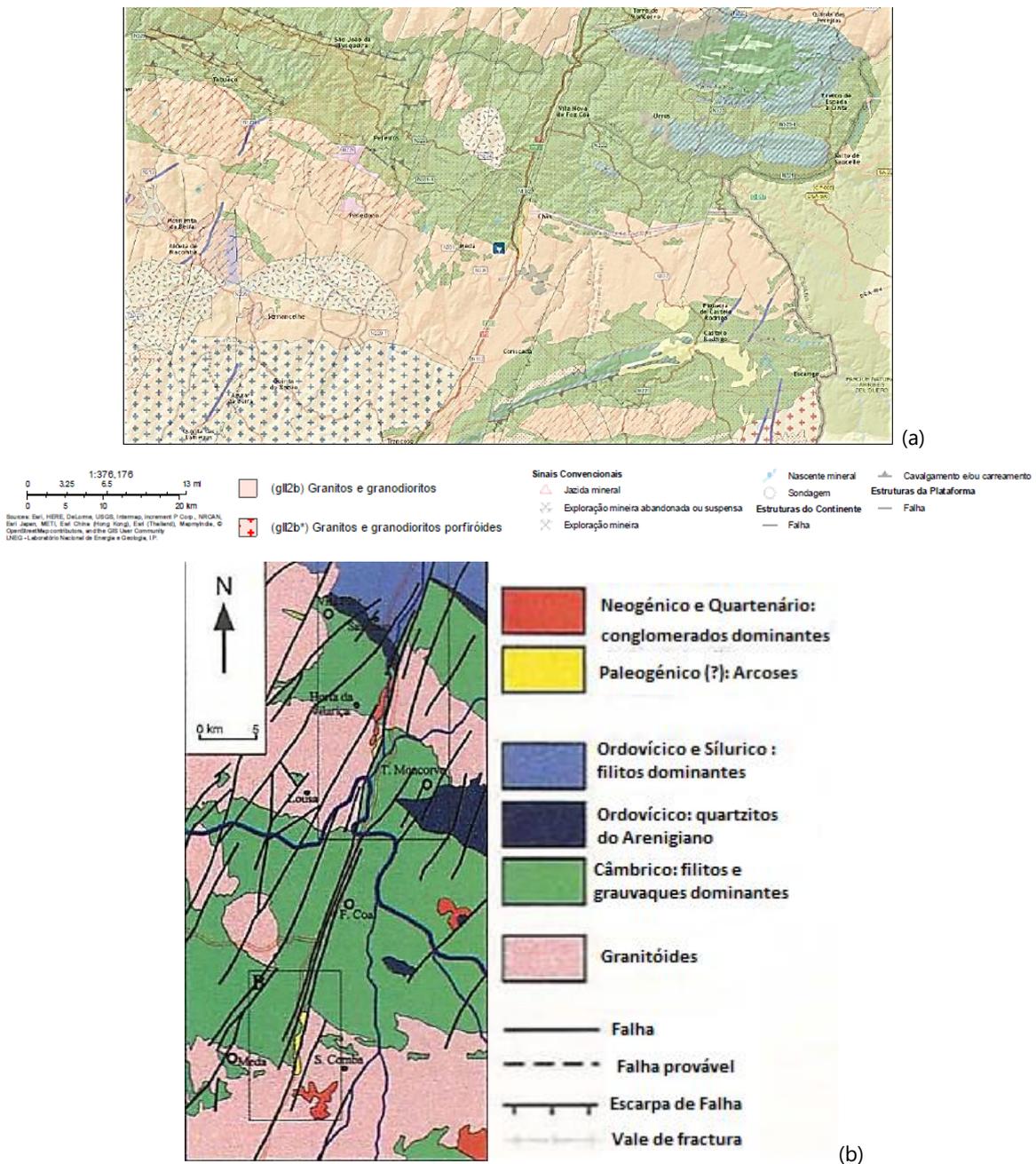


Figura 4.3 – (a) Extrato da Carta Geológica de Portugal extraído do portal GEOPOR e (b) esboço geológico do local do Estabelecimento Termal de Longroiva (Cunha e Pereira, 2000).

Na zona da Longroiva afloram depósitos sedimentares, rochas granitóides, filões e massas do Complexo Xisto Grauváquico (CXG) do Câmbrico. Os depósitos sedimentares são constituídos por aluviões, depósitos de vertente e arcoses da Vilariça. As rochas granitóides estão integradas no Granito da Quinta de Vele Flor (tardi a pós tectónico, grão médio, moscovítico com turmalina), no Granito de Mêda (sin-tectónico, grão médio de duas micas, que é a unidade de maior interesse na região), no Granito de Tomadias (sin-tectónico, grão fino, duas micas) e no Granito de Chãs (sin-tectónico, grão médio, predominantemente biotítico). Também apresentam filões de microgabros, basalto alcalino, quartzo, pegmatitos, aplitos e pórfiros de granito e riólito.

A 1 Km a E do Estabelecimento Termal observa-se o grande acidente tectónico a falha da Vilariça que se desenvolve desde Unhais da Serra, a Sul, no Distrito de Castelo Branco até à Vilariça com uma orientação global NNE-SSW. Corresponde a um desligamento esquerdo com cerca de 5.5 km de rejeito, sendo o resultado de um acidente complexo, onde existe fracturação paralela numa faixa de 0.5 a 1 km de largura, com desnivelamentos de blocos extremos e abatimento do bloco central, formando assim, o "graben de Longroiva", que se situa mais a este da zona do Estabelecimento Termal (Silva e Ribeiro, 1991).

4.2.3. Estabelecimento Termal de Manteigas

A figura 4.4 apresenta o mapa obtido através da base de dados das ocorrências termais Portuguesas e da Carta Geológica de Portugal na escala 1:500000 em formato vetorial (através do Geoportal do LNEG) e a carta geológica à escala 1/25000 elaborada pelo Prof. Vitor Cavaleiro no Laboratório de Sistemas de Informação Geográfica (LabSIG) do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura da Universidade da Beira Interior para a zona de estudo do Estabelecimento Termal de Manteigas.

As águas termais de Manteigas são águas de origem profunda, magmática (Seifert, 1965). Mas nos depósitos fluvio-glaciares está instalada a circulação subaérea do rio Zêzere que contacta diretamente com as águas hidrominerais que emergem das formações graníticas subjacentes, o que pode criar assim condições excecionais para uma contaminação das águas de circulação profunda (Cavaco, 1991).

Nas imediações do local verifica-se, a quase ausência dos afloramentos graníticos que caracterizam a região, devido à cobertura fluvio-glacial que, em alguns locais, poderá ultrapassar os 30 metros de espessura.

Na área das nascentes afloram depósitos de cobertura, nomeadamente aluviões recentes; cascalheiras; blocos de rio; depósitos de vertente; cones de dejeção; caos de blocos com influência de depósitos de vertente e depósitos fluvio-glaciários.

A nível de rochas graníticas, aflora o granito porfiróide de grão grosseiro, por vezes alterado com zonas algo friáveis, de cor creme ou mesmo amarelada ou então com tonalidades ferruginosas. Além deste aflora o granito de grão médio ou fino a médio, com faixas mais ou menos paralelas entre si, segundo uma direção WNW-ESE ou NW-SE. Afloram diversos tipos de rochas filonianas (aplito-pegmatíticas, quartzo e rochas básicas). O condicionamento tectónico da emergência é o nó NNE/WNW (DGEG, [W₁₀]). Assim as águas termais emergem de uma série detrítica de granulometria variável, em que os granitos estão sobrepostos por depósitos glaciares (Seifert, 1965).

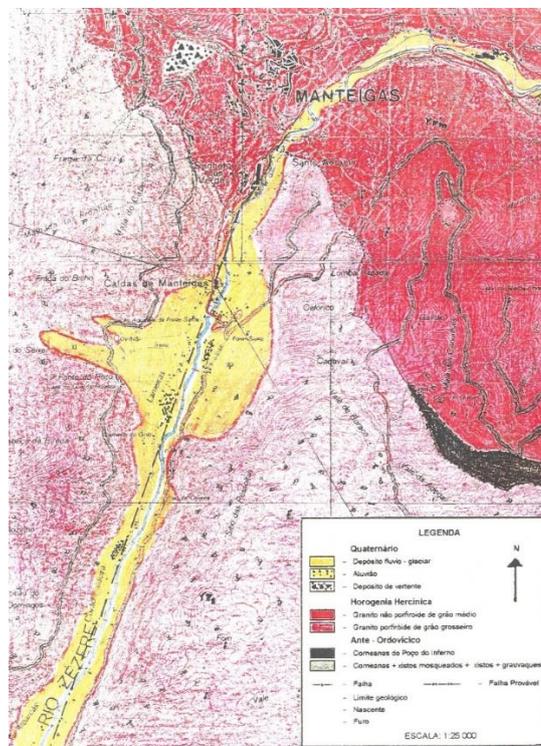
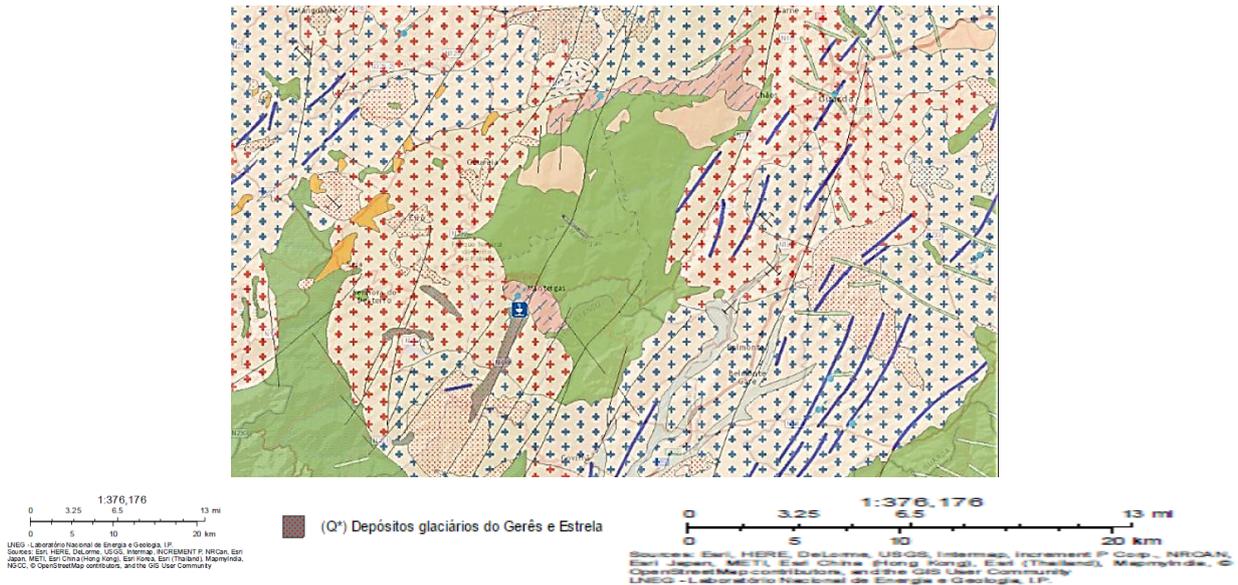


Figura 4.4 - (a) Extrato da Carta Geológica de Portugal extraído do portal GEOPOR e mapa geológico de detalhe da zona do Estabelecimento Termal de Manteigas cedido pelo Prof. Vítor Cavaleiro do Departamento de Geotecnia da UBI.

4.3. Caracterização climática da zona

Todos os Estabelecimentos Termais em estudo localizam-se no distrito da Guarda. Do ponto de vista climático este distrito apresenta um clima mediterrâneo onde existem duas estações bem definidas: (a) um Verão pouco extenso, mas com temperaturas que podem exceder os 35° durante o dia, contrastando com (b) um Inverno rigoroso onde as temperaturas podem atingir valores negativos, devido à alta altitude e influência continental da Meseta.

Mais especificamente no concelho de Sabugal nota-se uma diferença entre a parte SO, nos limites da Cova da Beira, com temperaturas um pouco mais amenas, e a parte oriental, bastante mais fria. O clima das terras

irrigadas pelos afluentes do Zêzere caracteriza-se pelos seus Verões quentes e secos, e pelos Invernos chuvosos e relativamente frios. No vale superior do rio Côa, pelo contrário, a elevada altitude e a influência continental da Meseta contribuem para o gélido e longo Inverno.

Tanto o clima em Sabugal como em Meda é quente e temperado. Nestes dois concelhos existe mais pluviosidade no inverno do que no verão, pois a Serra da Estrela bloqueia a onda de ar quente vinda de oeste. Já não se pode afirmar o mesmo para o concelho de Manteigas, pois este encontra-se em plena Serra da Estrela.

No concelho de Sabugal a temperatura média é de 12.4 °C e a pluviosidade média anual é de 983 mm. O mês mais seco é o de julho com uma precipitação de 10 mm enquanto o mês de janeiro tem uma precipitação média de 144 mm. O mês mais seco tem uma diferença de precipitação 134 mm em relação ao mês mais chuvoso. As temperaturas médias durante o ano variam 16.6°C.

No concelho de Mêda a temperatura média é de 12.6 °C e a pluviosidade média anual é de 1058 mm. O mês mais seco é o de julho com uma precipitação de 12 mm enquanto o de janeiro tem uma precipitação média de 158 mm. O mês mais seco tem uma diferença de precipitação 146 mm em relação ao mês mais chuvoso. As temperaturas médias, durante o ano, variam 16.0 °C. O mês mais quente é o de agosto com a temperatura média de 20.9 °C e o mês mais frio com uma temperatura média de 4.9°C é o de janeiro.

Para o concelho de Manteigas pela análise dos valores das temperaturas médias mensais, janeiro é o mês mais frio (2,4 °C) e julho o mês mais quente (17,2 °C) sendo a temperatura média anual de 8.9 °C. No que respeita à temperatura média mínima, janeiro é igualmente o mês mais frio, com um valor de -0,1°C. Apenas dezembro, janeiro e fevereiro apresentam temperaturas médias mínimas inferiores ou próximas de 0°C. Durante o verão, a média mínima é relativamente alta, sendo da ordem de 11 a 12 °C. As temperaturas médias máximas apresentam um padrão térmico semelhante, alcançando no inverno valores de 4 a 6 °C e nos meses mais quentes de 20 a 22 °C, evidenciando o carácter quente do verão em Portugal.

4.4. Enquadramento hidrogeológico

4.4.1. Estabelecimento Termal do Cró

O Estabelecimento Termal do Cró pertence a uma zona com uma sub-bacia hidrográfica de aproximadamente 8017 hectares de área, cortada por inúmeras linhas de água tributárias da ribeira de Boi e afluentes da margem esquerda do Rio Côa. Estas apresentam um caudal reduzido nos meses de Verão, e após um período de fortes precipitações têm um caudal significativo podendo originar inundações (Cavaleiro et al., 2006).

Existem três grandes fatores que condicionam a hidrogeologia da região: (a) a elevada pluviosidade que confere condições favoráveis hidrológicas; (b) a infiltração de águas meteóricas na bacia da ribeira de Boi e circulação ao longo de falhas profundas em meio predominantemente granítico e emergência em nó tectónico NNW/WE e (c) a interferência na zona da antiga nascente com águas superficiais nomeadamente da ribeira de Boi em virtude da ascendência da água mineral ao longo de filões pegmatíticos e apliticos.

De modo a conhecer-se de forma mais precisa a situação hidrogeológica da área envolvente do Estabelecimento Termal do Cró, efetuou-se um levantamento dos diversos pontos de água existentes. Os

resultados obtidos permitiram comprovar o carácter confinado do sistema hidromineral. A área de infiltração de águas provenientes de escorrência superficial que servem de alimentação ao aquífero corresponde à grande faixa fraturada de direção NW-SE que passa junto à cidade da Guarda e a cerca de 8 km para oeste do Cró, bem como às zonas de estruturas circulares envolventes ao abatimento onde se localizam as emergências.

4.4.2. Estabelecimento Termal de Longroiva

As unidades hidrogeológicas cartografadas na zona são constituídas por depósitos aluvionares de vertente; arcoses da Vilariça; complexo xisto grauváquico e formações graníticas. Tanto os depósitos aluvionares como as arcoses da Vilariça apresentam uma permeabilidade do tipo intersticial, onde os primeiros constituem aquíferos do tipo livre e as segundas impermeáveis. O CXG é praticamente impermeável pois apresenta permeabilidade do tipo fissural.

As formações graníticas que ocorrem na área do Estabelecimento Termal constituem um sistema com dois aquíferos do tipo superficial livre, um com água não mineral e um outro, mineral. Sendo o aquífero mineral do tipo confinado e profundo e devido ao artesianismo que o recurso apresenta tem uma razoável produção, com a particularidade de ser água quente. Entre as duas unidades hidrogeológicas das formações graníticas o maciço apresenta uma zona muito espessa praticamente sem fraturas e, quando existem, devem ser muito fechadas, de modo a possibilitar a separação dos dois sistemas aquíferos. A ocorrência de materiais argilosos a preencher o diaclasamento do maciço também contribui para a separação dos dois sistemas.

O sistema aquífero mineral ocorre em maciço granítico fraturado, envolvido por uma barreira impermeável a W, N e E, constituída pelas formações geológicas xistentas semi-impermeáveis. Este sistema é um aquífero semi-confinado com o teto, constituído pela Unidade das Arcoses (Gomes et al., 2001). Os fluxos infiltram-se em profundidade no maciço granítico, por vezes muito alterado e fraturado, sendo descendentes no interior dos granitóides e de W para E devido às condições topográficas. Encontram depois a Falha do Estabelecimento Termal de Longroiva (com orientação NNE-SSW), e, por terem dificuldade de a atravessar, evoluem para Norte e num movimento sempre descendente, até encontrarem os xistos da zona do Estabelecimento Termal, onde são obrigados a ressurgir, tal situação ocorre devido às cargas hidráulicas desenvolvidas e acréscimo de temperatura em profundidade, permitindo assim a descarga natural e não um total confinamento (DGEG, [W₁₀]).

4.4.3. Estabelecimento Termal de Manteigas

O reservatório hidromineral, confinado, consiste em granitos porfiróides de grão grosseiro, ocorrendo, no entanto, a emergência no contacto com a faixa de granito não porfiróide, fino ou médio a fino. A reativação da falha do vale do rio Zêzere origina a consequente fracturação e diaclasamento nas rochas granitóides, favorecendo a percolação e ascensão das águas termais. A fracturação a nível da zona de recarga é significativa, favorecida pelos fenómenos de meteorização ligados à gelivação. A zona de recarga situa-se em zonas de cota mais elevada, provavelmente na direção da principal fracturação, isto é, da Torre. A fracturação a nível da zona de recarga é importante e aberta permitindo suportar capacidades importantes a nível da função de transmissividade do reservatório. Na zona de emergência não são visíveis afloramentos

(DGEG, [W₁₀]). Em relação à hidrologia regional é de salientar que outras formas de precipitação atmosférica como a neve, granizo, geada e nevoeiro desempenham um papel relevante. A título de exemplo a neve é uma importante fonte de alimentação da escorrência superficial durante o degelo, mas também, através da fracturação e do diaclasamento, na recarga dos aquíferos da região, por cobrir os terrenos durante os meses de Inverno, formando por vezes um manto espesso (Mendes et al., 2008).

4.5. Breve enquadramento histórico dos Estabelecimentos Termais

4.5.1. Estabelecimento Termal do Cró

O uso das águas medicinais do Cró remonta aos romanos, pois foram encontradas moedas do “ano 200 D.C.” e peças de cerâmica de construção (Termas de Portugal, [W₁₁]). Data do ano de 1726 que Francisco de Fonseca Henriques menciona os efeitos curativos dos banhos. Em 1891, na Academia Politécnica do Porto o Dr. Ferreira da Silva efetuou análises às águas concluindo que as águas medicinais do Cró eram frias (24°C), hipossalinas, sulfúreas e bicarbonatadas sódicas (Cortez, 2012). No ano de 1909 Ivens Ferraz, tentou implementar o primeiro projeto de exploração, mas sem sucesso. Em 1935 foi iniciada a construção do balneário que funcionou até ao ano de 1974 onde posteriormente foi encerrado, abandonado e vandalizado (Termas de Portugal, [W₁₁]) (Figura 4.5).



Figura 4.5 - Ruínas do antigo balneário termal do Cró (foto do autor, 2016)

O Município do Sabugal adquiriu o local em 1980, e iniciou uma nova era de reabilitação e dinamização (Cortez, 2012; Termas de Portugal, [W₁₁]). A partir de 2000 a Câmara do Sabugal promoveu a execução de captações profundas e o estudo médico-hidrológico. Os resultados deste estudo foram apresentados em julho de 2002, nas quais se previa a construção de um novo balneário termal (Figura 4.6).



Figura 4.6 - Novo balneário termal do Cró (Martins, 2012)

4.5.2. Estabelecimento Termal de Longroiva

O Estabelecimento Termal de Longroiva é uma tranquila e agradável estância de reconhecidas qualidades terapêuticas, proporcionando saúde e bem-estar, que foram desde sempre aproveitadas pelo Homem principalmente na época dos romanos. Na idade-média pertencia à ordem dos templários (Figura 4.7), mas no reinado de D. Dinis passaria para a Ordem de Cristo (Cortez, 2012).



Figura 4.7 - Banheira granítica antropomórfica (foto do autor, 2016).

Foi Francisco de Fonseca Henriques que, no ano de 1726, escreveu sobre as águas sulfúreas de Longroiva no Arquipélago Medicinal (Cortez, 2012). No final do sec. XIX o Professor Adriano Vasco Rodrigues refere que Longroiva atraía muitos banhistas. Nos anos 40 do sec. XX começou a degradação do Estabelecimento Termal que a Câmara Municipal não foi capaz de travar (Cortez, 2012). Em 2008 foi realizado o estudo médico-hidrológico onde foram reconhecidas as indicações terapêuticas e em 2011 abriu ao público o novo balneário termal (Figura 4.8).



Figura 4.8 – (a) Antigo Balneário e (b) Novo Balneário Termal de Longroiva (Termas do Centro [W16]; Autor, 2016).

4.5.3. Estabelecimento Termal de Manteigas

A origem do nome Manteigas procede da expressão popular das pessoas daquela região que afirmavam que "... vamos comprar manteigas ..." devido a longuíssima tradição de produtos lácteos, nomeadamente queijo da serra, leite de cabra e ovelha e naturalmente ao fabrico da manteiga (Câmara Municipal de Manteigas, [W12]). São duas as fontes que alimentam o Estabelecimento Termal: a Fonte Quente e a Fonte Santa. Aos poucos o Estabelecimento Termal foi adquirindo relevância devido à qualidade das suas águas e a localização de excelência.

Não se pode determinar com precisão a data da origem do Estabelecimento Termal de Manteigas. A primeira referência às Caldas de Manteigas, de que se tem conhecimento, é feita no "Aquilégio Medicinal",

de 1726, onde Francisco Henriques informa que a sua água é sulfúrea e tem "... a virtude parar curar achaques cutâneos, e para queixas espúrias de nervos e juntas, em temperamentos quentes. Hão-de tomar-se banhos em tina, visto que não têm tanque." (Câmara Municipal de Manteigas, [W₁₂]).

A Rainha D. Maria I confirmou em 1794 a posse das Caldas pela Câmara de Manteigas, e após a lei de 1892 a Autarquia manteve-se como exploradora (Câmara Municipal de Manteigas, [W₁₂]). A primeira análise das águas termais foi realizada em 1881, quando Leonardo Torres e Jacinto Medina fizeram uma excursão à Serra da Estrela onde analisaram a água da Fonte da Lapa (Sociedade de Geografia de Lisboa, 1883). Bernardo Lopes de Pinho foi o primeiro médico a prescrever estas águas aos seus doentes (Almeida e Almeida, 1970). Em 1893 foi concedida a autorização de exploração a Manuel Ribeiro Portugal Silveira. Mais tarde em 1911 a exploração passa para a responsabilidade da Câmara Municipal de Manteigas, sendo-lhe reconhecido o alvará de concessão em 1912 (Cortez, 2012). No entanto no início do ano seguinte a exploração é cedida à empresa Paraíso & Companhia tendo em 1963 regressado à responsabilidade da Câmara Municipal de Manteigas (Cortez, 2012). Neste mesmo ano o geólogo Hartmut Seifert fez uma campanha de prospeção de pesquisa para captar águas em profundidade e substituir as captações superficiais existentes. Após passar por várias instituições a exploração acabou por ficar até aos dias de hoje sob a responsabilidade da INATEL (figura 4.9).

A estância termal atual, localizada a 4 quilómetros do centro da vila, é um edifício moderno que conta com os mais modernos equipamentos disponibilizando uma oferta variada de lazer e bem-estar (Cortez, 2012).



Figura 4.9 - Balneário Termal de Manteigas (Câmara Municipal de Manteigas, [W₁₀]).

4.6. Captações

4.6.1. Estabelecimento Termal do Cró

Tendo em conta os estudos realizados por Cavaleiro et al. (2006), o reservatório hidromineral situa-se a uma profundidade aproximada de 55 metros no local do furo ACP2. Os dados que constam dos relatórios das sondagens ACP1, AC1, AC2 e da captação tradicional (Figura 4.10) mostram que o reservatório se encontra praticamente à superfície à cota da ribeira de Boi.

Os dados permitem realizar ainda a avaliação hidrodinâmica da zona de descarga do aquífero hidromineral. A simulação do fluxo para o furo ACP2 recorrendo ao método de Theis (aproximação de Cooper-Jacob) e a observação do caudal no furo ACP1, mostram que o valor de transmissividade (T) varia entre 32 m²/dia para a fracturação principal e de 29 m²/dia para a fracturação elementar do sistema hidrogeológico.

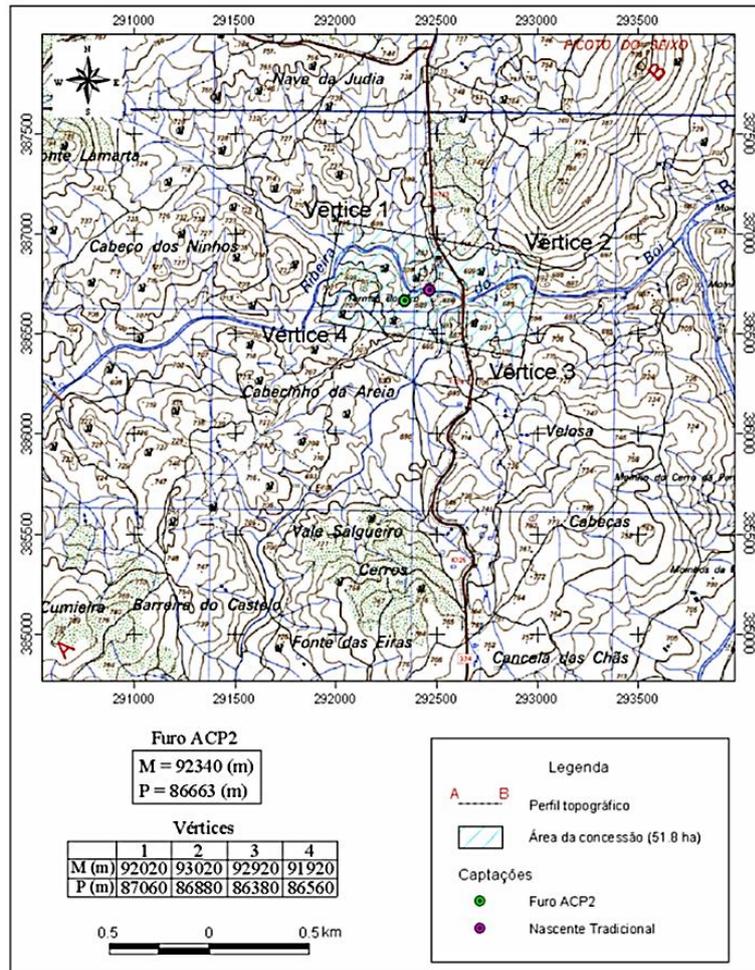


Figura 4.10 - Área de concessão do Estabelecimento Termal do Cró com a localização do Furo de Captação ACP2 e da Nascente Tradicional (Cavaleiro et al., 2006)

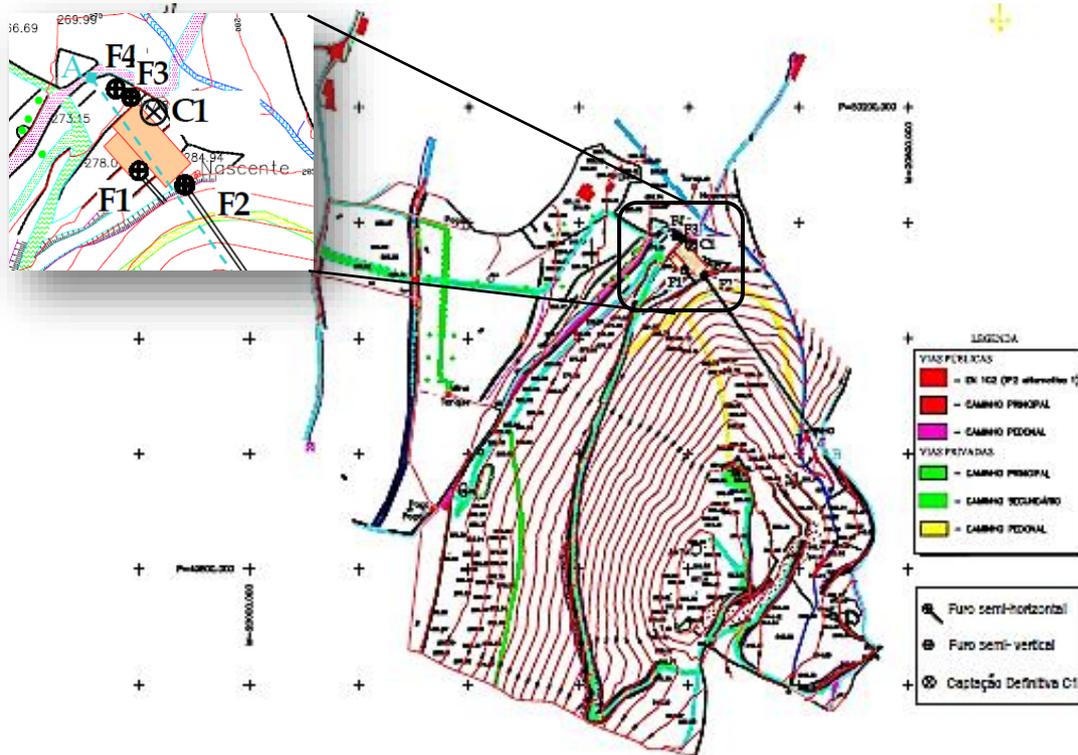
Os valores do coeficiente de armazenamento (S) é da ordem de 3.6×10^{-4} . Estes resultados comprovaram o carácter confinado do sistema hidromineral.

O Estabelecimento Termal do Cró dispõe de dois furos a uma profundidade de 70 metros com um caudal de 4 L s^{-1} , sendo que a extração da água é realizada por bombagem.

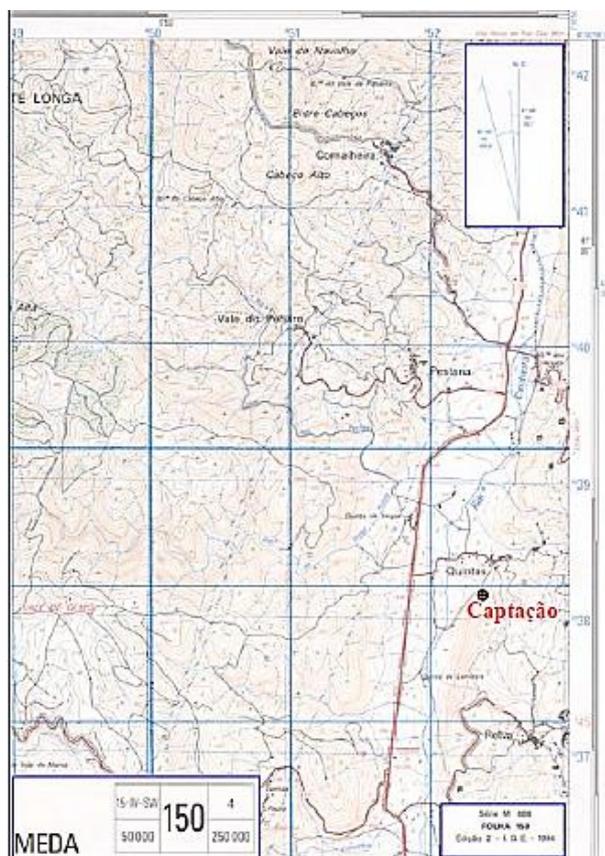
4.6.2. Estabelecimento Termal de Longroiva

Carvalho et al., (2004) executaram 5 furos (F1 a F5) de prospeção para a construção de uma captação concretizando esse objetivo com o furo F5 que se passou a designar posteriormente por Captação C1 (Figura 4.11). Os furos foram difíceis de realizar devido às características geológicas locais, por se estar na presença de intensa fracturação e aparentemente com falhas ativas associadas à grande falha da Vilariça. O furo previsto, do tipo semi-horizontal, localizava-se junto da nascente, ou seja, no talude semi-vertical e a cerca de 2 metros acima da cota do pé do talude (a cota do pé do talude corresponde à cota do piso principal do edifício a construir). De acordo com os resultados obtidos foi confirmado o artesianismo do aquífero quer na captação quer na sondagem F3 onde o caudal era repuxante na ordem dos $0,5 \text{ L s}^{-1}$. A

informação existente indica que se está perante um aquífero do tipo semi-confinado com permeabilidade do tipo fissural.



(a)



(b)

Figura 4.11 – (a) Localização dos furos (F1 a F5) e da captação (C1) do Estabelecimento Termal de Longroiva e (b) Enquadramento geográfico da captação definitiva (Carvalho et al., 2004)

A água termal do Estabelecimento Termal de Longroiva está a profundidade de 215 metros sendo a extração realizada por artesianismo (caudal de 6 L s⁻¹).

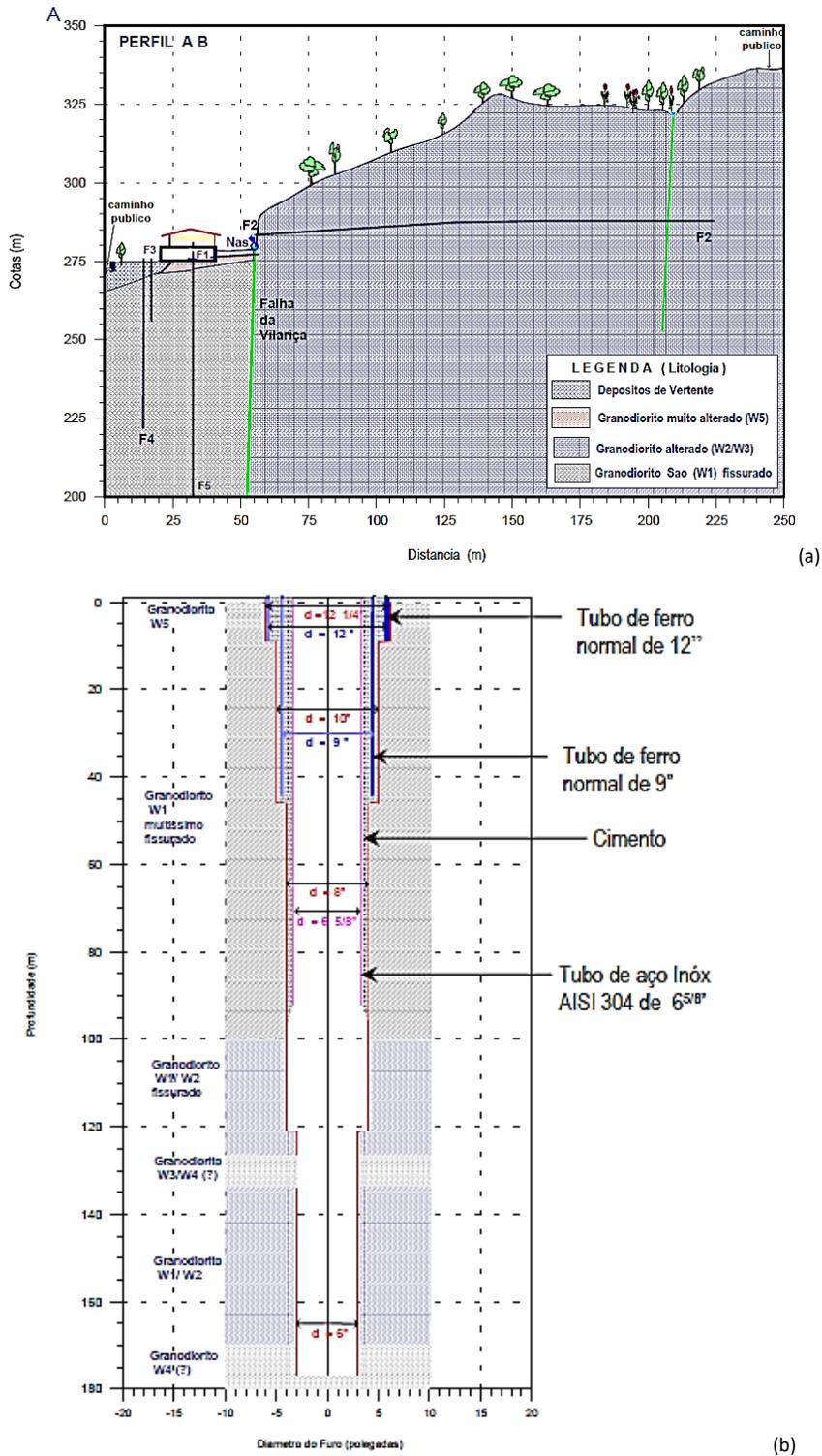


Figura 4.12-(a) Perfil (II) da zona dos trabalhos efetuados com objetivo à realização da captação definitiva C1; (b) Corte do Furo F5 com características de captação definitiva, resultante de trabalhos de prospeção e pesquisa nas Quintãs – Mêda (Carvalho et al., 2004).

O local da Captação C1 situa-se na bordadura esquerda de uma pequena linha de água, designada por Ribeira da Relva. O local do furo situa-se muito próximo de uma escarpa natural, produzida por ações da

geodinâmica interna e externa, relacionadas com uma especial estrutura geológica, a falha da Vilariça. Esta estrutura geológica, de direção global NE-SW, é constituída por uma falha ativa, que se desenvolve desde a Serra da Estrela (Unhais da Serra, Manteigas) a sul, passando pelo local das Quintãs, geologicamente conhecido por graben de Longroiva, e evolui até à Vilariça, já a norte do Rio Douro, com continuidade mais para norte, para Espanha (Carvalho et al., 2004).

O furo F5 passou a ser a captação definitiva C1, do tipo semi-horizontal. Em termos litológicos dos 0-7m é constituído por granodiorito muito alterado castanho; dos 7-100 m formado por granodiorito cinzento-escuro, muito fissurados até aos 58 m, por vezes com filões de granito e de quartzo; > 100 m constituído por granodiorito cinzento acastanhado, alterado fissurado, pontualmente muito alterado (127 m e 178 m) (figura 4.12). Referente à água subterrânea até aos 10 m é seco, onde se encontra o nível freático. Aos 29 m tinha um caudal de 0.3 L s^{-1} e dos 129 aos 178 m apresentou um caudal de 7.0 L s^{-1} . No ensaio de caudal final foi possível retirar 14 L s^{-1} com 12 m de rebaixamento.

4.6.3. Estabelecimento Termal de Manteigas

A água sulfúrea do Estabelecimento Termal de Manteigas é explorada através de captações em duas sondagens feitas em 1967. A figura 4.13 mostra a localização da concessão do Estabelecimento Termal de Manteigas.

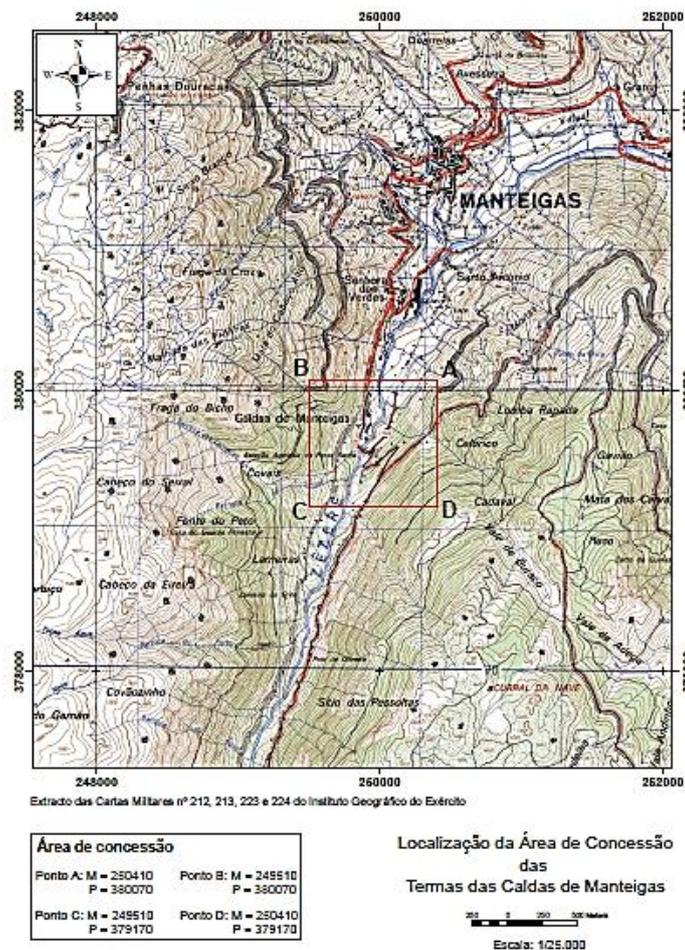


Figura 4.13 - Área de concessão do Estabelecimento Termal de Manteigas cedido pelo Prof. Vitor Cavaleiro do Departamento de Geotecnia da UBI.

De acordo com os dados do relatório emitidos pela empresa de “Sondagens e Fundações A. Cavaco Lda.” as sondagens CM1 e CM2 indicam espessura dos depósitos fluvioglaciares de cerca de 50 m (A. Cavaco,1991).

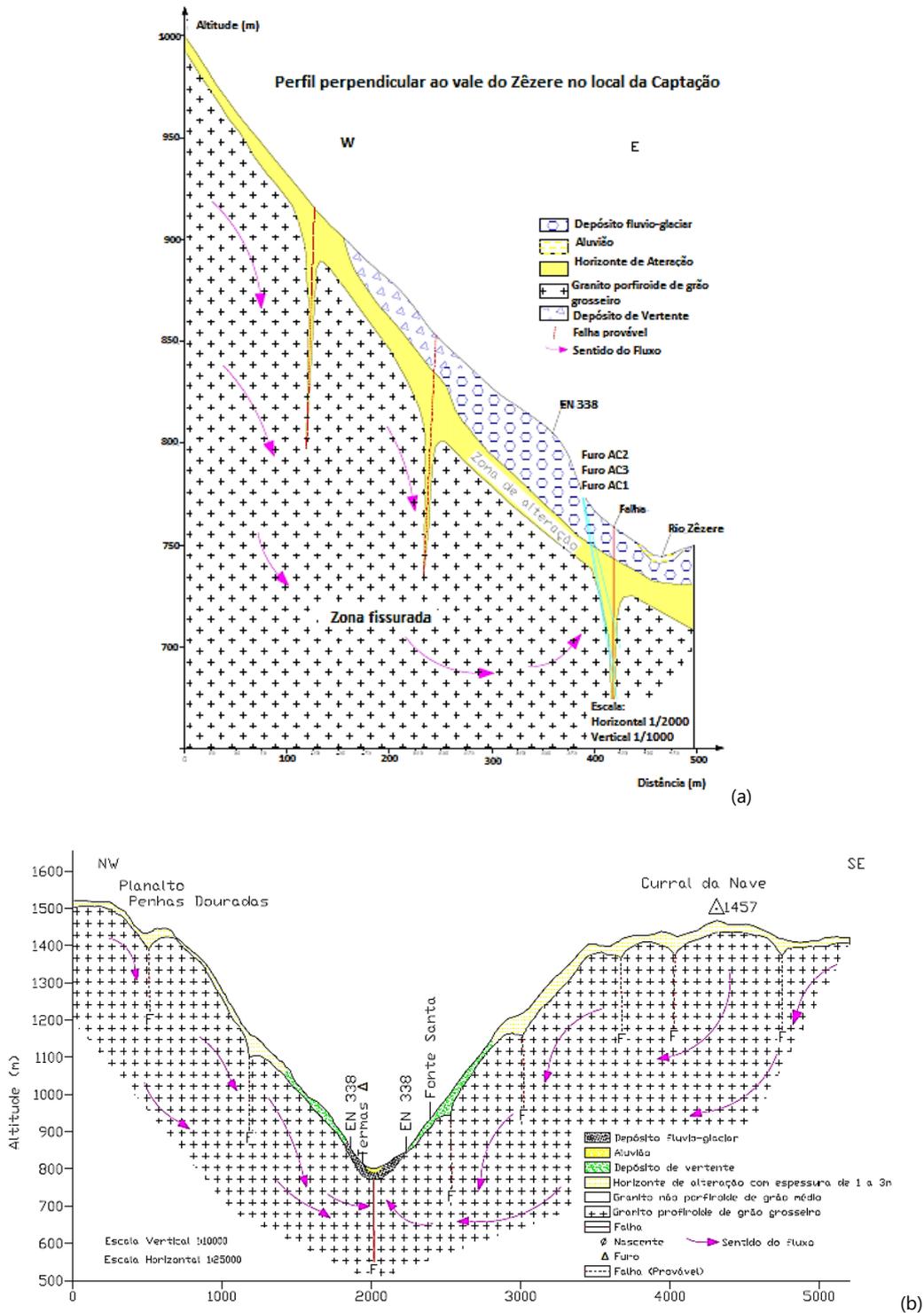


Figura 4.14 - Perfil topográfico do vale do rio Zêzere no local da captação: (a) vertical (b) horizontal cedido pelo Prof. Vitor Cavaleiro do Departamento de Geotecnia da UBI

Nestes depósitos (constituídos por blocos, seixo e areias) está instalada circulação subaérea do rio Zêzere que contacta diretamente com as águas hidrominerais que emergem da formação granítica subjacente.

O furo CM1, representativo da circulação em depósitos fluvioglaciares, apresenta valores de caudais específicos de cerca de $1,2 \text{ L s}^{-1}\text{m}^{-1}$. O furo CM2, representativo da circulação fissural, apresenta caudais específicos de cerca de $1 \text{ L s}^{-1}\text{m}^{-1}$ que corresponderão a valores de transmissividades da ordem de $90 \text{ m}^2 \text{ dia}^{-1}$, correspondendo a valores típicos de reservatórios muito fraturados. O caudal bombado foi 3.9 L s^{-1} . A carga hidráulica do aquífero fraturado hidromineral é mais alta do que na circulação nos depósitos fluvioglaciares. Os ensaios de caudal realizados nos furos existentes sugerem que por captação tubular será possível extrair caudais da ordem dos 10 L s^{-1} de água a 45°C e em boas condições. Atualmente no Estabelecimento Termal de Manteigas a água provem, por artesianismo, com um caudal de 5 L s^{-1} , de 3 furos com uma profundidade de 60 metros (Figura 4.14).

4.7. Perímetros de proteção

As zonas de proteção têm em vista o resguardo do aquífero hidromineral perante agentes externos que possam degradar a qualidade ou a quantidade do recurso. O Decreto-Lei n.º 86/90 e 90/90 regulamentam o exercício das atividades de exploração das águas minerais de forma a garantir a disponibilidade e características, bem como as condições para uma boa exploração. As zonas são constituídas por uma zona imediata, zona intermédia e zona avançada. Estas são determinadas em função das características geológicas e hidrológicas locais.

A zona de proteção imediata é a área de terreno contígua à captação (APA, $[W_{15}]$). Em que todas as atividades são interditas, para a proteção direta das instalações da captação e da água captada. Nesta zona o terreno é vedado e tem que ser mantido limpo de quaisquer resíduos, produtos ou líquidos que possam provocar infiltração de substâncias indesejáveis para a qualidade da água captada. A zona intermédia é a área da superfície do terreno contígua exterior à zona de proteção imediata (APA, $[W_{15}]$), de extensão variável, tendo em conta as condições geológicas e estruturais do sistema aquífero. Esta zona é definida de forma a eliminar ou reduzir a poluição das águas subterrâneas, que pode ocorrer, quer por infiltração de poluentes, quer por modificação do fluxo na captação que pode favorecer a infiltração na zona próxima da captação. A zona avançada é a área da superfície do terreno contígua exterior à zona de proteção intermédia (APA, $[W_{15}]$) destinada a proteger as águas subterrâneas de poluentes persistentes, tais como compostos orgânicos, substâncias radioativas, metais pesados, hidrocarbonetos e nitratos. Tendo em conta a natureza dos terrenos atravessados, a natureza e a quantidade de poluentes, bem como o modo de emissão desses poluentes.

O Decreto-lei 382/99 de 22 de setembro recomenda o método do raio fixo, que permite efetuar uma análise quantitativa para a definição das áreas de proteção das captações (Cavaleiro, et al., 2006). Neste método determina-se o raio para a zona imediata, intermédia e alargada em função do tipo de sistema aquífero considerado.

4.7.1. Estabelecimento Termal do Cró

A Portaria n.º 291/2005 (Diário da República, 1ª série-B, Nº 57 de 22 de março de 2005) fixa "o perímetro de proteção da água mineral natural a que corresponde o número HM-46 de cadastro e a denominação «Caldas do Cró», cujas zonas e respetivos limites se indicam, em coordenadas retangulares planas, no sistema Hayford-Gauss, referidas ao ponto central (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Coordenadas Hayford-Gauss referidas ao Ponto Central do perímetro de proteção (zonas imediata e intermédia) (DGEG, [W₁₀₁])

Vértice	Distância à Meridiana (m)	Distância à Perpendicular (m)
1	92020	87060
2	93020	86880
3	92920	86380
4	91920	86560

Na figura 4.15 pode-se observar as zonas de perímetro de proteção, tendo em conta as características referidas no modelo e admitindo que as características de permeabilidade do terreno asseguram boas condições de filtração e ainda as características de vulnerabilidade à contaminação/poluição.

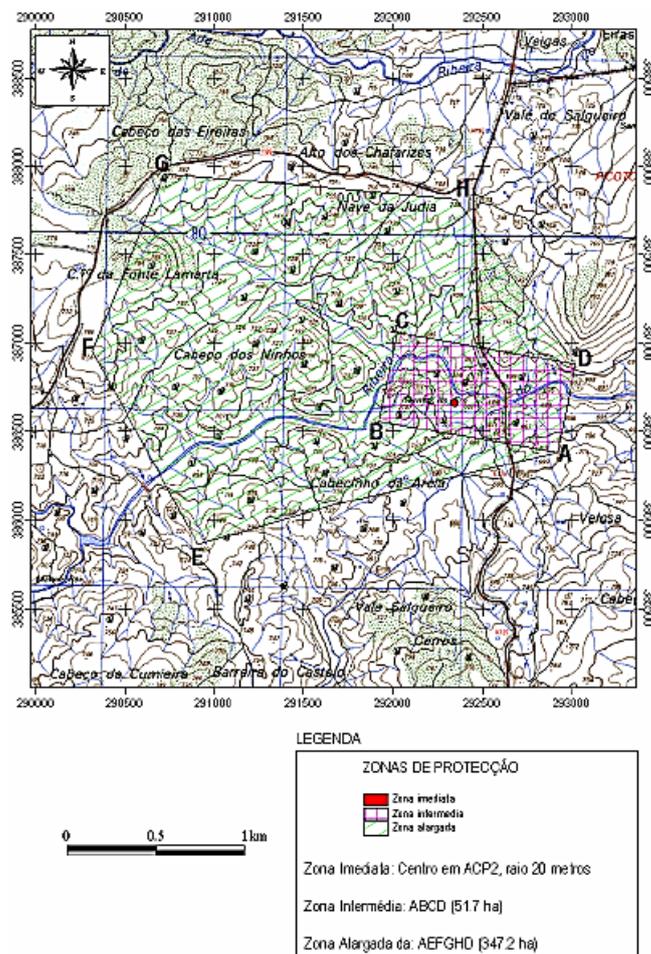


Figura 4.15 - Zonas de proteção do furo de captação do Estabelecimento Termal do Cró (Cavaleiro et al., 2006).

Para o Estabelecimento Termal do Cró, ao aplicar o método do raio fixo, considerou-se o sistema de suporte litológico do aquífero como sendo constituído por formações ígneas fissuradas. Os valores obtidos encontram-se na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores para as diferentes zonas de proteção através do método do raio fixo (Cavaleiro et al., 2006).

Zona de proteção/ Unidades	Q (m ³ /dia)	t (dia)	n (%)	H (m)	ri (t) (m)	Raio a considerar (m)
Imediata	-	-	-	-	-	20,0
Intermédia	259,2	50	0,005	52,3	126,0	140,0
Alargada	259,2	3500	0,005	52,3	1051	1200,0

4.7.2. Estabelecimento Termal de Longroiva

A Portaria 1360/2006 (Diário da República, 1ª série, Nº 232 de 4 de dezembro de 2006) fixa o perímetro de proteção da água mineral natural a que corresponde o número HM-53 de cadastro e a denominação «Longroiva». Os respetivos limites desse perímetro são indicados pelas coordenadas retangulares planas, no sistema Hayford-Gauss, referidas ao ponto central (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Coordenadas Hayford-Gauss referidas ao Ponto Central do perímetro de proteção (zonas imediata e intermédia) (DGEG, [W10]).

Vértice	Distância à Meridiana (m)	Distância à Perpendicular (m)
1	77771	144674
2	78049	144596
3	78105	143772
4	77520	143772
5	77771	144375

Na figura 4.16 pode-se observar as zonas de perímetro de proteção para as Estabelecimento Termal de Longroiva,

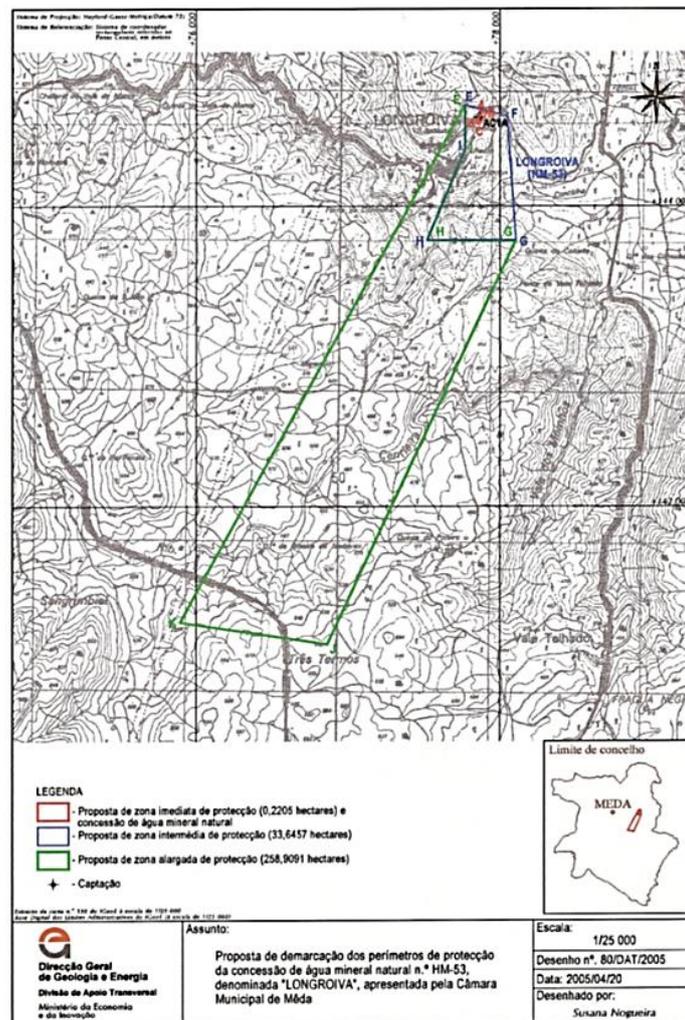


Figura 4.16 - Zonas de proteção do furo de captação do Estabelecimento Termal de Longroiva (DGES, [W10]).

4.7.3. Estabelecimento Termal de Manteigas

A Portaria nº 143/2001 (Diário da República, 1ª série-B, Nº 52 de 2 de março de 2001) fixa o perímetro de proteção da água mineral natural a que corresponde o número HM-8 de cadastro e a denominação «Caldas e Fonte Santa», cujas zonas e respetivos limites são apresentados em coordenadas retangulares planas no sistema Hayford- -Gauss, referidas no ponto central (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Coordenadas Hayford-Gauss referidas ao Ponto Central do perímetro de proteção (zonas imediata e intermédia) (DGEG, [W₁₀]).

Vértice	Distância à Meridiana (m)	Distância à Perpendicular (m)
A	50410	80070
B	49510	80070
C	49510	79170
D	50410	79170

Na figura 4.17 pode-se observar as zonas de perímetro de proteção para o Estabelecimento Termal de Manteigas,

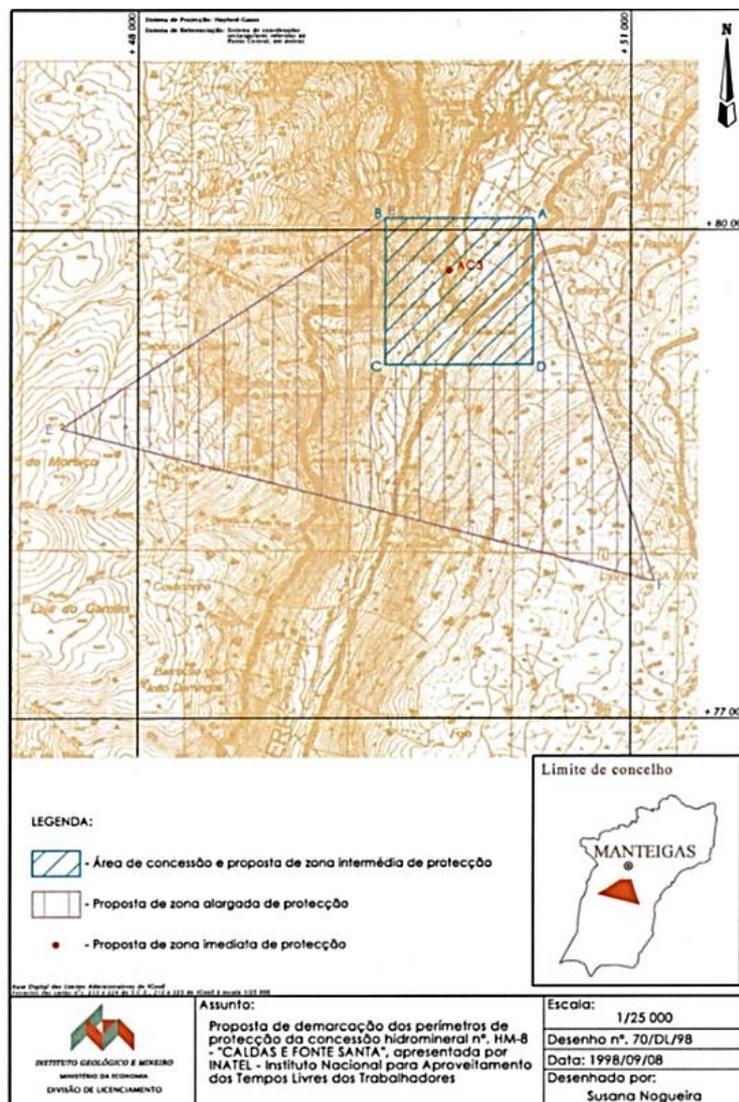


Figura 4.17-Zonas de proteção do furo de captação do Estabelecimento Termal de Manteigas (DGES, [W₁₀]).

4.8. Aplicações terapêuticas e tratamentos

4.8.1. Estabelecimento Termal do Cró

O Estabelecimento Termal do Cró, pelas propriedades da sua água mineral natural, está indicado para tratamento de utentes com problemas reumáticos e músculo-esqueléticos e afeções respiratórias (Despacho nº 8047/2008), sendo também procurado, com frequência, por utentes com problemas de pele e patologias dermatológicas. Segundo Cortez (2012) as técnicas utilizadas neste estabelecimento termal são a fisioterapia, corredor de marcha de água quente e fria, tanque de reabilitação hidroressoterapia, duche circular, de jato e de Vichy, hidromassagem, lamas, cabine de massagem, sauna e banho turco. O Estabelecimento Termal dispõe também de uma piscina lúdica (Figura 4.18).

4.8.2. Estabelecimento Termal de Longroiva

O Estabelecimento Termal de Longroiva, devido às características das suas águas sulfúreas, é recomendado para o tratamento de doenças do aparelho respiratório, doenças reumáticas e músculo-esqueléticas (Despacho nº 8045/2008). De acordo com Cortez (2012) os tratamentos consistem na aplicação de técnicas de imersão, técnicas de vapor, técnicas de duche técnicas de ORL e vias respiratórias e técnicas de fisioterapia. Também dispõem de ginásio e programas de bem-estar termal.

4.8.3. Estabelecimento Termal de Manteigas

As águas do Estabelecimento Termal de Manteigas têm a sua aplicação em doenças do aparelho respiratório, doenças reumáticas e músculo-esqueléticas (Despacho n.º 174/1988). De entre as técnicas aplicadas nos tratamentos destacam-se o banho de imersão, hidromassagem, bolha de ar, duche subaquático, duche de agulheta, vapores a coluna, nebulização coletiva e individual, aerossol termal e ultrassónico, inalações, irrigações, pulverizações, massagens gerais e parciais, calor húmido e eletroterapia (Cortez, 2012).

CAPÍTULO 5 – AMOSTRAGEM E TÉCNICAS DE ANÁLISE

5.1. Introdução

Tendo em vista a caracterização hidroquímica das águas minerais naturais dos Estabelecimentos Termais do Cró, Manteigas e Longroiva foram realizadas 5 campanhas de amostragem entre o mês de novembro de 2016 e maio de 2017. Nas diferentes campanhas de amostragem foi realizada, em simultâneo, a medição de vários parâmetros físico-químicos no local de emergência e a colheita de amostras de água nos furos de captação, para análise em laboratório. De entre os parâmetros físico-químicos medidos *in situ* referem-se o pH, temperatura, condutividade, TSD (total de sólidos dissolvidos), Eh (potencial redox), salinidade, oxigénio dissolvido e saturação. As medições dos parâmetros físico-químicos foram realizadas em todas as campanhas com exceção do Estabelecimento Termal de Longroiva onde se efetuaram as respetivas medições apenas na terceira, quarta e quinta colheitas.

Para análise química dos elementos maiores e vestigiais foi utilizado a técnica de espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS) para a análise dos catiões e para determinação dos aniões a cromatografia iónica (CI). Para a determinação da concentração de bicarbonatos (HCO_3^-) e carbonatos (CO_3^{2-}) foi usado o método do "Standard Analytical Procedure for Water Analysis" (Marg e Khas, 1999).

Para a determinação da concentração de sulfureto foi usado como base o método padrão referido no "4500 S²⁻: Sulfide – G. Ion-Selective Electrode Method" da *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* (Eaton et al., 1995). O procedimento para a medição das formas reduzidas de enxofre foi realizado no Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Para efeitos de comparação também foi realizada a medição *in situ* com o elétrodo seletivo.

5.2. Amostragem

A figura 5.1 apresenta de forma esquemática a metodologia seguida neste trabalho para a amostragem e que consistiu em 5 colheitas de amostras de água nos Estabelecimentos Termais do Cró, Manteigas e Longroiva.

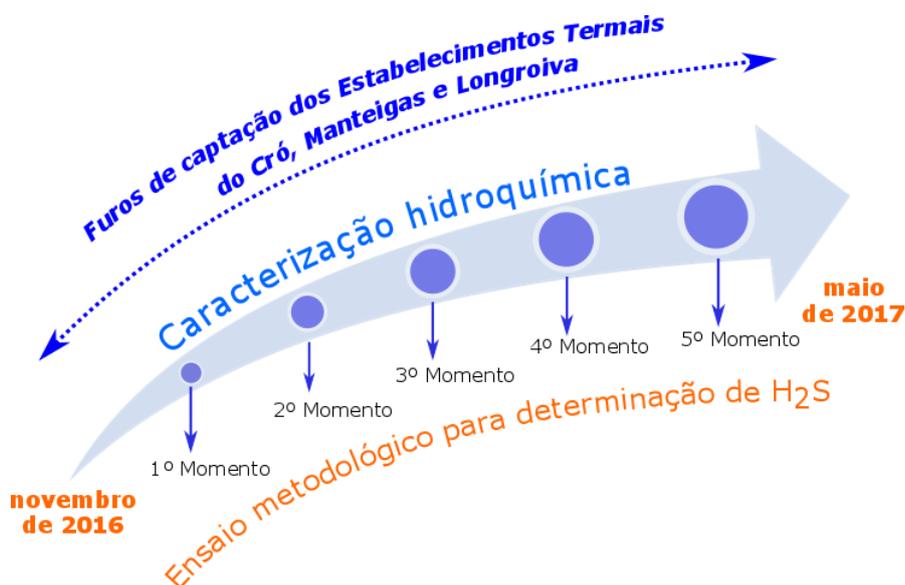


Figura 5.1 – Diagrama esquemático da metodologia de amostragem utilizada neste trabalho.

A primeira colheita realizou-se a 14 de novembro de 2016 nos Estabelecimentos Termais do Cró e de Manteigas, e utilizou a metodologia proposta nas Normas Portuguesas (NP, 1966). As águas dos furos de captação do Estabelecimento Termal do Cró (Figura 5.2) e de Manteigas (Figura 5.3) estavam em corrente contínua.



Figura 5.2 - Furo de captação ACP2 do Estabelecimento Termal do Cró (foto do autor, 2016).



Figura 5.3 - Furos de captação AC1, AC2 e AC3 do Estabelecimento Termal de Manteigas (foto do autor, 2016)

A colheita da amostra de água no furo de captação ACP2 (1 amostra e 1 duplicado) assim como a medição dos parâmetros físico-químicos no Estabelecimento Termal do Cró foi realizada às 11h30, enquanto no Estabelecimento Termal de Manteigas (2 amostras: uma no furo AC2 e outra no furo AC3) foi realizada por volta das 15h40.

Na segunda campanha a amostragem, realizada em 22 de novembro de 2016, decorreu no Estabelecimento Termal de Manteigas pelas 17h40 e no Estabelecimento Termal do Cró às 8h50 do dia seguinte.

Na terceira campanha, realizada em 20 de dezembro de 2016, a amostragem e respetivas medições decorreram no Estabelecimento Termal de Manteigas pelas 9h15 enquanto no Estabelecimento Termal do Cró foram efetuadas às 11h. No Estabelecimento Termal de Longroiva, devido à grande distância que separa das anteriores, as medições e recolhas foram efetuadas às 14h20. Nesta campanha também se fez a colheita de água no furo de captação AC1A do Estabelecimento Termal de Longroiva (Figura 5.4). Este furo de captação não se encontrava em corrente contínua e segundo informações fornecidas é temporário.



Figura 5.4 - Furo de captação temporário AC1A do Estabelecimento Termal de Longroiva (foto do autor, 2016)

Na quarta colheita, realizada a 24 de janeiro de 2017, foram recolhidas 4 amostras de água de cada furo de captação utilizando o procedimento adotado na 3ª campanha. No Estabelecimento Termal de Manteigas as medições e recolhas foram efetuadas às 8h57. No Estabelecimento Termal do Cró as medições e recolhas foram efetuadas as 11h50 enquanto no Estabelecimento Termal de Longroiva as medições e recolhas foram efetuadas as 15h30.

Na quinta colheita, realizada a 31 de maio de 2017, foram recolhidas amostras de água nos três Estabelecimentos Termais e também réplicas (em Manteigas e Longroiva). No Estabelecimento Termal do Cró as medições e recolhas foram efetuadas às 11h00. No Estabelecimento Termal Manteigas as medições e recolhas foram efetuadas as 14h30 enquanto no Estabelecimento Termal de Longroiva as medições e recolhas foram efetuadas as 17h15.

Para a recolha das amostras para a análise dos elementos maiores e vestigiais foram usados tubos de 50 ml em polipropileno, devidamente referenciados, tendo-se adicionado 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) para a preservação da amostra para a análise dos catiões (Figura 5.5). Para a análise dos aniões as amostras de águas foram armazenadas em tubos de centrífuga de polipropileno (volume de 50 ml) devidamente referenciados. Todas as amostras foram transportadas para o laboratório numa mala térmica a 4°C.



Figura 5.5 - Preparação amostra para ICP-MS (foto do autor, 2016).

Com o intuito de identificar o melhor método de colheita assim como de preservação da amostra, com o propósito de determinar a concentração de sulfureto dissolvido, foram testados vários recipientes e várias

metodologias de preservação da amostra. No 1º momento foram usadas, com base em pesquisa bibliográfica realizada no início do trabalho, seringas de 50 ml sem aplicação de qualquer método de preservação tendo imediatamente sido envoltas em papel de alumínio (Figura 5.6).



Figura 5.6 - Transporte de amostras em mala térmica (foto do autor, 2016)

No 2º momento para além das seringas utilizou-se também frascos de vidro âmbar (Figura 5.7), usualmente recomendados para a determinação de CBO (com indicação de volume rigoroso) mas não utilizando nenhum método de preservação.



Figura 5.7 - Frascos de vidro âmbar com água mineral natural colhida (foto do autor, 2017)

No 3º momento incorporou algumas alterações ao procedimento inicial. No procedimento utilizou-se seringas e os frascos de vidro adicionando-se, em ambos os casos, uma solução para a preservação da amostra de modo a evitar perdas do H_2S . No Estabelecimento Termal do Cró e de Longroiva foi recolhida uma réplica com reagente e mais duas amostras (frasco e seringa) sem reagente de preservação para comparação. No 4º e 5º momento todas as amostras para análise do Departamento de Química foram recolhidas em frasco de vidro tendo sido também realizadas, em paralelo, medições in situ do potencial.

A tabela 5.1 apresenta um resumo dos diferentes tipos de colheita e de preservação realizadas nas diferentes campanhas de amostragem.

Tabela 5.1 – Tabela resumo da tipologia das amostragens realizadas em cada uma das campanhas e Estabelecimentos Termais amostrados.

Campanha	Seringas		Fracos de vidro		Fracos de vidro com SAOB
	SSP	CSP	SSP	CSP	
1	1 1	-	-	-	-
2	2 2	-	2 2	-	-
3	3 3	3 3 3	3 3	3 3 3	-
4	-	-	-	4 4 4	-
5	-	-	5 5 5	-	5 5 5

SSP – sem solução de preservação; CSP – com solução de preservação (acetato de zinco e NaOH); ● – Estabelecimento Termal do Cró; ● – Estabelecimento Termal de Manteigas; ● – Estabelecimento Termal de Longroiva

Preservação da amostra: a rápida oxidação do sulfureto dissolvido dificulta a sua análise em amostras de água, pelo que é necessário evitar o contacto com o ar durante a amostragem e o armazenamento da amostra. A presença de uma pequena quantidade de ar pode afetar a sua estabilidade.

De acordo com Keller et al. (2006) podem, durante a amostragem, ocorrer vários problemas tais como: (a) oxidação química de diferentes espécies de enxofre pelo ar; (b) oxidação e redução das espécies de enxofre através da atividade das bactérias; (c) perda de H₂S para a atmosfera; e (d) reação das diferentes espécies de enxofre entre elas.

Para minimizar tais efeitos é necessário (Keller et al., 2006): (a) evitar o contacto das amostras com o ar e luz, a luz pode catalisar a oxidação; (b) usar um reagente antioxidante; (c) adicionar acetato de zinco para converter o sulfureto a sulfureto de zinco estável; (d) filtrar as amostras evitando o contacto com o ar.

No caso particular da terminação das concentrações de H₂S é necessário recorrer a um método de preservação, através de adição de químicos, que transforme as espécies de enxofre instáveis num composto estável. Neste estudo recorreu-se à adição de 0,6 ml de acetato de zinco (22 gramas em 100 ml) e 0,3 ml de hidróxido de sódio (NaOH-6N) para um frasco de aproximadamente 300 ml.

Foi também utilizada para preservação das amostras para a determinação do sulfureto dissolvido uma solução tampão (AAR – alkaline antioxidante reagente ou também conhecido por SOAB – sulfide antioxidante buffer) cuja função é inibir a oxidação do sulfureto por parte do oxigénio e manter constante a força iónica e o pH da solução a analisar). Esta solução foi preparada dissolvendo 33.5 g de Na₂H₂EDTA, 17.5 g de Ácido ascórbico e 40 g de NaOH balão volumétrico de 300 ml (como a reação é exotérmica, convém preparar a solução num recipiente com água fria). O ácido ascórbico vai ter o papel de antioxidante em que na preparação das soluções padrão de sulfureto vai retardar a oxidação atmosférica do ião sulfureto (Crombie et al., 1975), isto é, vai manter uma concentração constante de S²⁻ (Orion Research, 1991). O NaOH vai provocar um aumento do pH na solução para 12, para que todo o H₂S e HS⁻ seja convertido em S²⁻. O Na₂H₂EDTA tem a capacidade de formar complexos muito estáveis.

5.3. Caracterização Hidroquímica

A finalidade do estudo hidroquímico é quantificar e identificar as principais propriedades e constituintes químicos das águas subterrâneas, desde as áreas onde se infiltram, até ao momento em que surgem nas nascentes ou são extraídas através dos diferentes tipos de captação. O conjunto de toda a informação

recolhida permite estabelecer a fácies hidroquímica da água, fornecer informações sobre as reações na interface meio geológico e aquoso, assim como definir os padrões de qualidade.

5.3.1. Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos

5.3.1.1. Análises *in situ*

As medições *in situ* foram realizadas através de um medidor multiparamétrico HI 9628 da HANNA Instruments, previamente calibrado (Figura 5.8), que permitiu a medição em simultâneo de parâmetros indicadores da qualidade de água.

Para a realização das medições efetuou-se previamente uma calibração dos elétrodos de pH, condutividade e oxigénio dissolvido. Para o pH recorreu-se a duas soluções padrão pH de 4,01 e 7,01. Em relação a condutividade foi utilizada uma solução de calibração de $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$.



Figura 5.8 - Medidor multiparamétrico utilizado para determinação dos parâmetros físico-químicos (foto do autor, 2016).

5.3.2. Análise Química

5.3.2.1. ICP-MS: Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo

A Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo é uma técnica analítica multielementar, rápida, precisa e exata para a quantificação de elementos maiores e vestigiais em amostras líquidas e sólidas. Os espectros gerados durante as análises são obtidos de forma rápida, facilitando a sua aplicação no controle de processos em tempo real (analisadores em linha). O método consiste na introdução da amostra a analisar, por ação de uma bomba peristáltica, num plasma de uma determinada radiofrequência. Os processos de transferência de energia causam dissolução, atomização e ionização dos elementos. A extração dos iões do plasma é feita através de uma interface em vácuo com um sistema de iões integrado e a sua separação é feita com base na razão massa/ carga por um espectrómetro de massa através do transporte sob ação de campos elétricos e magnéticos que modificam as suas trajetórias (SO 17294, 2004).

A análise química das amostras de águas foi realizada no laboratório de geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, utilizando um equipamento da marca Agilent Technologies 7700Series ICP-MS® (Figura 5.9).



Figura 5.9 - ICP-MS Agilent modelo 7700, utilizado na análise química dos elementos maiores e vestigiais das amostras de águas.

Nestas amostras analisaram-se 22 elementos: Ag, Al, As, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Th, Ti, Tl, V, Zn (limites de deteção: Ag, Co < 0,002 $\mu\text{g L}^{-1}$; Cd, Mg, V < 0,004 $\mu\text{g L}^{-1}$; Sb < 0,005 $\mu\text{g L}^{-1}$; Tl < 0,006 $\mu\text{g L}^{-1}$; Cr < 0,025 $\mu\text{g L}^{-1}$; Be < 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$; Pb < 0,032 $\mu\text{g L}^{-1}$; K < 0,047 $\mu\text{g L}^{-1}$; Mn < 0,063 $\mu\text{g L}^{-1}$; As < 0,094 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ca < 0,122 $\mu\text{g L}^{-1}$; Th < 0,126 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ni < 0,178 $\mu\text{g L}^{-1}$; Cu < 0,224 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ba < 0,970 $\mu\text{g L}^{-1}$; Fe < 1,115 $\mu\text{g L}^{-1}$; Al < 1,237 $\mu\text{g L}^{-1}$; Zn < 1,921 $\mu\text{g L}^{-1}$; Li; Na < 0,019 mg L^{-1} ; K < 0,047 mg L^{-1} .

5.3.2.2. Cromatografia iónica

A técnica instrumental da Cromatografia Iónica (CI) foi utilizada para a determinação dos aniões. Esta técnica surgiu em 1975, como um novo método de análise instrumental para a determinação de iões em soluções aquosas, utilizando um detetor de condutividade, com colunas de resinas de troca iónica e colunas supressoras (Lemos Amado et al., 1989).

A Cromatografia Iónica (CI) é uma variante da cromatografia líquida utilizada para a análise de iões inorgânicos (aniões tais como cloreto, fluoreto, nitrito, nitrato e sulfato; catiões como lítio, cálcio, amónia, magnésio, potássio e sódio) em várias matrizes. Permite separar de uma amostra a sua composição iónica fazendo-a passar por uma coluna preenchida de resinas ou zeólitos (Simões, 1983). Uma vez separados, os iões são identificados, detetados e quantificados. A grande vantagem desta técnica prende-se com a simplificação na determinação de espécies iónicas em simultâneo, tendo a capacidade de medir concentrações mais baixas de iões.

A coluna cromatográfica é constituída de um modo geral por um tubo de material quimicamente inerte (vidro, aço inoxidável, etc.) na qual foram introduzidas partículas de um sólido finamente dividido. Uma placa filtrante situada na extremidade inferior da coluna, não deixa estas partículas saírem e considera-se

que estas ocupam posições fixas na coluna, em que dentro do possível estão dispostas de uma maneira uniforme e deixando um mínimo de espaços vazios entre elas. Os componentes da amostra movem-se ao longo da coluna a uma velocidade que é determinada pelas suas interações com a fase estacionária e fase móvel (Pessoa, 1993).

No processo analítico os resultados são registados na forma de um cromatograma para cada amostra. O tempo de retenção é usado para qualitativamente identificar e analisar cada pico ou ião. A altura do pico ou a sua área são proporcionais à concentração do ião e são usados para os quantificar. Antes de correr a amostra o sistema é calibrado recorrendo a soluções "standards", em que a comparação entre os picos gerados por elas com os da amostra permite a sua identificação e quantificação com rigor (Simões, 1983).

Foi utilizado um cromatógrafo DIONEX 2000i com um "loop" de 100 μL e um integrador CHROMJET (Figura 5.10). Os limites de deteção foram os seguintes: $\text{NO}_3 < 0,22 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Cl} < 0,47 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{SO}_4 < 0,57 \text{ mg L}^{-1}$.



Figura 5.10 - Cromatógrafo da marca DIONEX, modelo 2000 SPI utilizado na análise aniônica das águas.

5.3.2.3. Determinação da Alcalinidade

Alcalinidade é a medição química da capacidade da água para neutralizar ácidos, também mede a sua resistência à mudança de pH com a adição de ácidos ou bases. Sendo devida principalmente à presença de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos e em alguns casos também de fosfatos boratos e silicatos. Por convenção tem como unidade $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$ dado que maior parte da alcalinidade advém da dissolução de minerais de carbonato (Snoeyink e Jenkins, 1980).

Para a determinação deste parâmetro foi usada a técnica de análise por titulação com ácido forte de modo a tornar possível a avaliação do rigor da análise e estimar o erro pelo balanço de iões. O método analítico usado foi do "Standard Analytical Procedure for Water Analysis" em que se procedeu a determinação da alcalinidade total com o ponto de viragem de pH 4.5. O procedimento consistia em titular as amostras com $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-}0,02\text{N}$, até o medidor de pH permanecer com o valor de 4.5 (Marg e Khas, 1999). Para o cálculo da alcalinidade total era usada a fórmula (Marg e Khas, 1999):

$$\text{Alcalinidade total (mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = \frac{B \times N \times 50000}{\text{ml de amostra usada}}$$

onde o valor B corresponde ao volume (ml) usado na titulação potenciométrica a pH 4.3, e N o valor da normalidade do ácido usado.

5.3.2.4. Determinação de Bicarbonatos (HCO₃⁻) e Carbonatos (CO₃²⁻)

Como já foi referido a alcalinidade de uma água reflete a presença de bicarbonato, carbonato e hidróxidos na água, podendo desta forma estimar-se a concentração de bicarbonato e carbonato através do valor da alcalinidade total. Valores próximos de pH 4,5 correspondem aproximadamente ao ponto equivalente para a conversão do ião bicarbonato em ácido carbónico (Figura 5.11) (Simões, 1983).

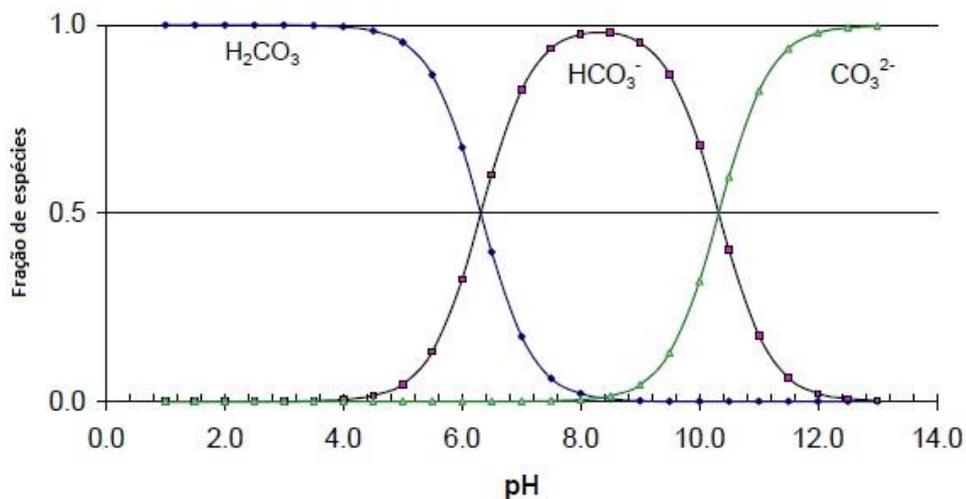


Figura 5.11 - Gráfico com fração de espécies do CO₂ versus pH (Simões, 1983).

Através do valor obtido da alcalinidade total e conhecido pelas fórmulas propostas por Marg e Khas (1999) pode-se determinar a concentração do ião bicarbonato e carbonato das águas termais em estudo, desde que o valor do total de sólidos dissolvidos das amostras em estudo seja menor que 500 mg L⁻¹:

$$\text{HCO}_3^- \text{ (mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = \frac{T - 5.0 \times 10^{(\text{pH}-10)}}{1 + 0.94 \times 10^{(\text{pH}-10)}}$$

$$\text{CO}_3^{2-} \text{ (mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = 0.94 \times \text{HCO}_3^- \times 10^{(\text{pH}-10)}$$

As fórmulas apresentadas foram retiradas do "Standard Analytical Procedure for Water Analysis", sendo obtidas através das constantes de ionização do ácido carbónico à temperatura de 25 °C.

5.3.2.5. Determinação de H₂S através do método potenciométrico

O gás nas águas minerais naturais para além do seu papel terapêutico tem uma importância relevante na ascensão vertical da água mineral natural. A variação da pressão atmosférica pode influenciar o aumento ou a diminuição dos gases que, por sua vez, provoca um aumento da concentração de CO₂ libertado (Maisonneuve e Risler, 1974).

No presente estudo as águas minerais naturais são do tipo sulfúreas (o gás em estudo é o H₂S e ocorre em concentrações variáveis). Para conhecer a concentração de H₂S presente é necessário determinar a concentração de sulfureto dissolvido na amostra. Neste trabalho a determinação foi realizada utilizando o método potenciométrico.

A potenciometria baseia-se na medida da diferença de potencial, onde as concentrações dos íons são obtidas diretamente do potencial de um eletrodo de membrana ião-seletivo. Normalmente são compostos por dois eletrodos com funções distintas, o eletrodo indicador e o eletrodo de referência. O eletrodo indicador é um eletrodo sensível à espécie iônica interessada (quando imerso na solução de estudo, responde assumindo um potencial que é função da atividade daquela espécie iônica). O eletrodo de referência é um eletrodo com potencial constante, conhecido. O eletrodo de referência é necessário, pois é impossível medir diretamente o potencial de um eletrodo isolado (Vogel, 1992)

Neste trabalho o sensor usado na detecção consiste num eletrodo de membrana ($\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$), de configuração convencional. O eletrodo usado é de marca ORION incorporando o eletrodo indicador e o eletrodo de referência (Figura 5.12).



Figura 5.12 - Eletrodo Seletivo $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ (foto do autor, 2016)

Este eletrodo apresenta um comportamento nernstiano (relação quantitativa, em termos termodinâmicos) entre o potencial de eletrodo e a composição de espécies em meios eletrolíticos) cujo coeficiente angular (inclinação) varia entre 29,1 e 29,6 mV numa faixa de temperaturas de 20 a 25 °C (Fagnani et al., 2012).

As desvantagens do método é que para concentrações baixas de sulfureto ocorrem problemas de oxidação que limitam a reprodutibilidade das leituras em soluções alcalinas (Crombie et al., 1975). Estes problemas podem causar uma deriva nas leituras na direção de concentração menor, isto é, com valores positivos maiores. Este método necessita de ter um especial cuidado quando se recorre ao método de adição padrão, pois a curva de calibração é construída relacionando-se o logaritmo das concentrações com o sinal analítico, neste caso, potencial elétrico (E) medido em milivolts (Fagnani, et al., 2012).

Para a realização das medições é necessário preparar também (a) água isenta de ar e (b) solução padrão. Para obter a água isenta de ar adotou-se o método de borbulhar azoto (N_2) na água ultra-pura de acordo com as recomendações de Barreira et al. (1968).

A solução padrão de sulfureto foi preparada dissolvendo 2,5 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 125 ml da solução SAOB para um balão de 250 ml e o volume completado com água.

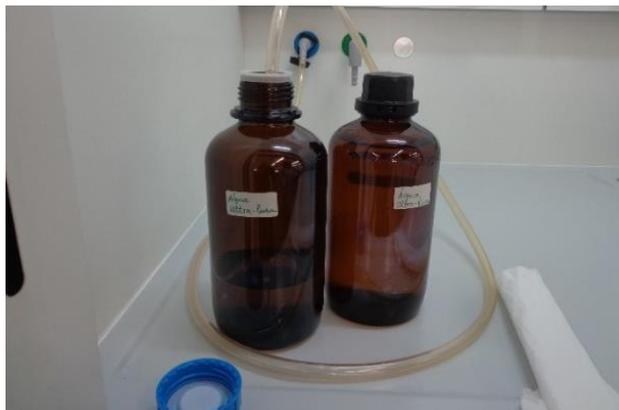


Figura 5.13 - Método adotado para remover o ar da água (foto do autor, 2016)

Funcionamento do eletrodo: antes de medir o potencial de cada solução diluída foi necessário verificar se o eletrodo estava calibrado através da comparação da variação do potencial (mV) entre duas soluções cujas concentrações variam de 10 vezes uma da outra (Figura 5.14). Para esse efeito foi adicionado num copo de 150 ml, um volume de 50 ml de água e SAOB. De seguida adicionou-se 1 ml da solução padrão obtendo-se uma leitura de -881 mV. Repetiu-se a operação, mas adicionando 10 ml da solução padrão registando-se uma leitura de -908 mV, sendo a diferença de potencial de 27 mV (29 ± 2 mV/dec). Estes resultados indicam que o eletrodo está em boas condições de operacionalidade (Eaton et al., 1995) e que cumpre o comportamento Nernstiano. De referir que deve-se aguardar o tempo necessário à estabilização das leituras.

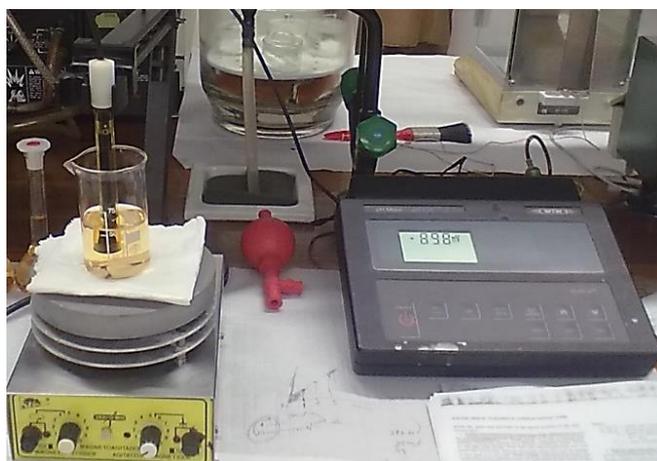


Figura 5.14 - Verificação do funcionamento do eletrodo seletivo (foto do autor, 2016)

Construção da curva de calibração: sempre na faixa de trabalho mais adequada deve-se construir, antes de qualquer medida de potencial das amostras, uma curva de calibração, obtida por regressão linear, relacionando o logaritmo da concentração em todas as adições de padrão pelo módulo do potencial elétrico correspondente (valores de E (mV), em módulo representados no eixo das ordenadas e o logaritmo da concentração de sulfuretos ($\log S^{2-}$) no eixo das abscissas).

Para a construção desta curva de calibração preparam-se uma gama de padrões com concentrações que variaram entre 0 e 12 mg L^{-1} (Figura 5.15) tendo-se medido o respetivo valor do potencial. Todas as retas de calibração (Figura 5.16) obtidas e respetivos cálculos são apresentados no Anexo 1.



Figura 5.15 - Diluições da solução padrão (foto do autor).

A concentração do S^{2-} nas amostras em estudo é calculada através da equação ajustada à reta de calibração.

$$y = mx + b$$

$$y = m \log [C] + b \Leftrightarrow m \log [C] = y - b \Leftrightarrow \log [C] = \frac{y - b}{m} \Leftrightarrow [C] = 10^{\frac{y-b}{m}}$$

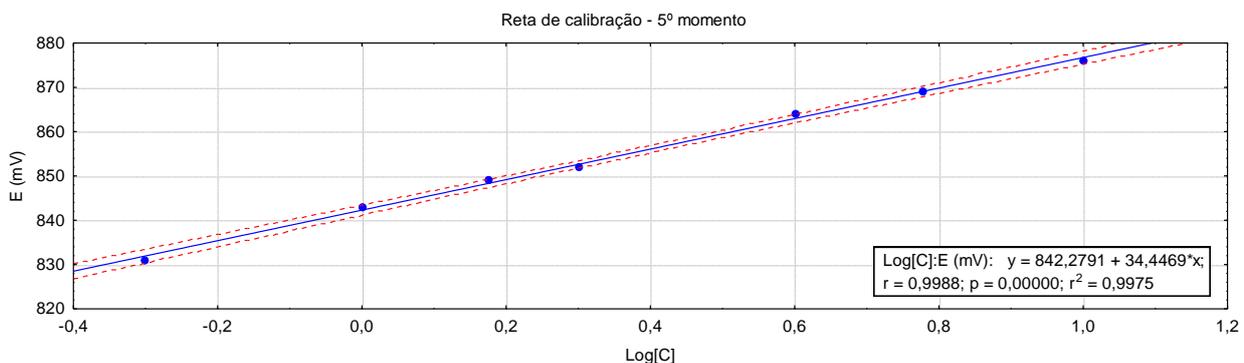


Figura 5.16 – Exemplo duma Curva de Calibração.

Medição do potencial nas amostras: como foi referido anteriormente foram realizadas 5 campanhas de amostragem com recolha de amostras em seringas e frascos de vidro, com e sem solução de preservação. Na primeira e segunda campanha usou-se seringas e frascos de vidro sem a solução de preservação (NaOH e acetato de zinco), pelo que não foi necessário proceder à filtração das amostras. As medições foram efetuadas num volume de 50 ml de amostra correspondendo a 25 ml da amostra e a 25 ml de solução tampão, sendo necessário ter no cálculo das concentrações o fator de diluição correspondente ($\times 2$).

No caso da terceira e quarta colheita foi adicionada a solução de preservação (NaOH e acetato de zinco) às amostras pelo que foi necessário proceder à filtração das amostras. As unidades de filtração foram acopladas a um sistema de vácuo (Figura 5.18). Para a filtração das soluções usou-se um filtro GF/A (Glass fiber filters - 16 μ m) de 23 mm de diâmetro para as seringas e de 47mm de diâmetro para os frascos.

Na quinta colheita foi adicionado a solução SAOB para preservar a amostra e mais tarde ler o potencial em laboratório. Foi usado o mesmo volume de amostra (50ml:50ml).

Na quarta e quinta colheita procedeu-se ainda à medição *in situ* dos valores de potencial tendo para o efeito adicionado à amostra um volume idêntico da solução SAOB (25ml:25ml).



Figura 5.17 -Preparação das amostras e medição do potencial (foto do autor, 2016)

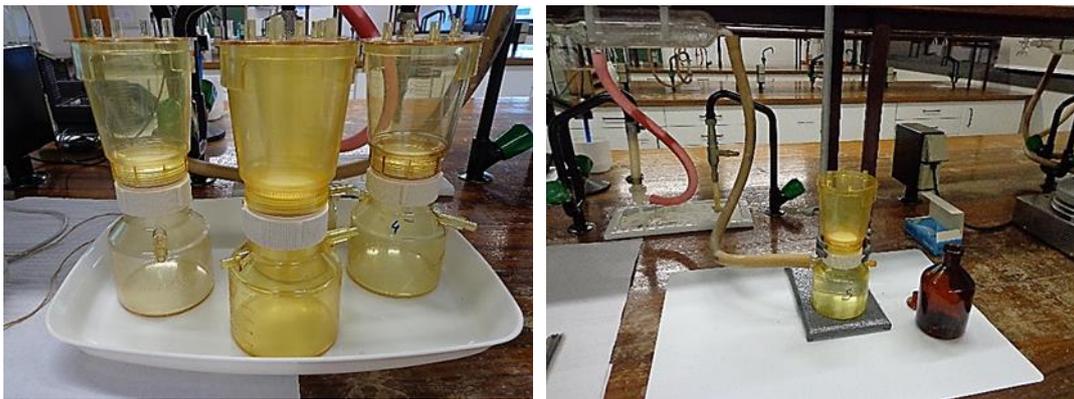


Figura 5.18 -Filtração em vácuo de amostras com precipitado (foto do autor, 2016)

Após a filtração da amostra adicionou-se ao filtro 50 ml de SAOB e 20 ml de água. De seguida foi necessário agitar a amostra num agitador magnético com uma barra magnética e por fim aferir o volume para 100 ml com água isenta de ar. Para o caso das seringas o procedimento foi idêntico adicionando-se, no entanto, metade dos componentes referidos aferindo-se o volume final para 50 ml. Após este procedimento procedeu-se à leitura do valor de potencial em milivoltes (E), após estabilização (obtida após 30 minutos). Na quarta e quinta campanha efetuaram-se também as leituras do potencial *in situ*, determinando-se posteriormente, em laboratório, através da curva de calibração a respetiva concentração. Estes resultados foram posteriormente comparados com os obtidos em laboratório. (Figura 5.19).

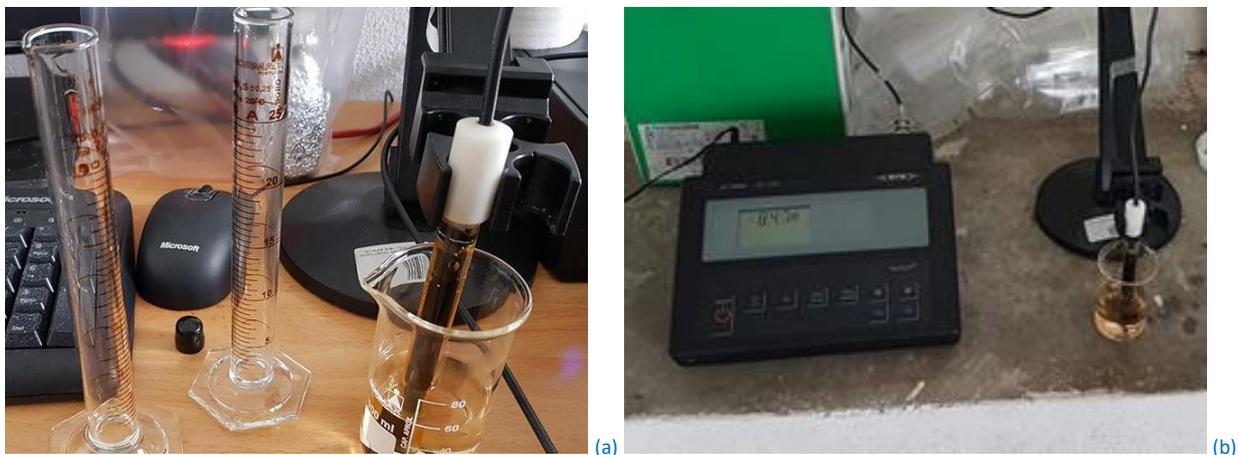


Figura 5.19 – Medição do potencial para determinação das concentrações de H_2S *in situ* (foto do autor, 2016)

5.4. Tratamento de dados

Para o tratamento de dados foi realizada uma análise estatística univariada, através do Excel. Para definição da fácies hidrogeoquímicas os dados foram projetados nos diagramas de Piper e Stiff, através do programa Qualigraf. Para obter teoricamente as espécies minerais e os índices de saturação foi usado o programa PhreeqC.

5.4.1. Balanço Iônico

Uma análise físico-química de uma amostra de água está sujeita a erros analíticos que podem comprometer o seu aproveitamento, podendo ser detetados mediante uma observação rápida dos valores apresentados para os parâmetros. Sendo as águas eletricamente neutras as cargas relativas aos catiões são compensadas pelas cargas aniônicas, o que deve ser refletido nas análises. Assim o balanço iônico é uma grandeza que representa a discrepância entre o total de aniões e de catiões analisados numa água. O erro cometido no processo analítico, avaliado pelo rigor das análises obtidas, foi estimado pelo balanço de iões segundo metodologias propostas por Custódio e Llamas (1983), afirmando que na prática existe sempre uma diferença entre o somatório de meq aniões e o somatório de meq catiões, devido a erros acumulados de cada uma das determinações individuais e também por não terem sido consideradas contribuições iônicas menores. Também referindo que erros elevados podem ser devidos à existência de quantidades anormais de iões não considerados no balanço, ou a graves erros de análise. A percentagem do erro balanço (ERB) foi calculado após a transformação de unidade das concentrações de mg L⁻¹ para meq L⁻¹ de acordo com a equação de Stabler. O balanço iônico é dado pela fórmula determinado pelo erro balanço (ERB) que pode ser expresso por (Lloyd e Hethcote, 1985):

$$ERB (\%) = \frac{\sum \text{catiões} - \sum \text{aniões}}{\sum \text{catiões} + \sum \text{aniões}} \times 100$$

Custódio e Llamas (1983) consideram que o erro balanço iônico deve decrescer com o aumento da concentração iônica e aplicam a proporcionalidade entre a condutividade e a concentração iônica, para estabelecer os erros balanço iônico admissíveis da seguinte forma:

Condutividade (μS cm ⁻¹)	ERB (%)
50	30
200	10
500	8
2000	4
>2000	<4

Por seu lado, Feitosa e Filho (2000) admitem que o erro nunca deve ser superior a 10% para que a análise possa ser considerada analiticamente correta. Este valor percentual está associado ao valor da condutividade elétrica.

5.4.2. Estatística Univariada

A primeira aproximação a ser efetuada para a compreensão da hidroquímica das amostras em estudo é o estudo das relações estatísticas existentes entre os parâmetros medidos e os constituintes dissolvidos nas águas. Nestas relações são analisados o comportamento e a distribuição de determinada variável dentro de um conjunto de amostras (Gastmans et al, 2005). No caso da estatística univariada desenvolve-se um

conjunto de medidas de tendência central, como a mediana, mínimo e máximo e medidas de dispersão, como o desvio padrão. O programa utilizado para a análise univariada foi o Microsoft Excel.

5.4.3. Caracterização da fácies hidrogeoquímicas

A fácies hidroquímica de uma água refletem os constituintes iónicos mais abundantes na água. Para a caracterização das fácies hidrogeoquímicas os dados foram projetados nos diagramas de Piper e Stiff. O diagrama de Piper permite verificar possíveis misturas e/ou evoluções químicas entre amostras. Os diagramas de Stiff são úteis para mostrar a distribuição espacial da fácies hidrogeoquímicas, bem como o grau de mineralização das águas. O programa utilizado para a projeção dos dados foi o QualiGraf®.

5.4.3.1. Diagrama de Piper

O diagrama de Piper (Figura 5.20) representa graficamente o resultado de análises químicas, estabelecendo a fácies hidrogeoquímica de uma água. Sendo composto por dois triângulos e um losango. Um dos triângulos corresponde aos aniões maiores ($\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$, SO_4 e Cl) e o outro aos catiões maiores (Na, K, Mg, Ca) onde cada vértice representa 100% da concentração dos principais catiões e aniões em percentagem relativa (Custodio & Llamas, 1983). No cálculo dos valores percentuais é considerada a concentração expressa em meq L^{-1} .

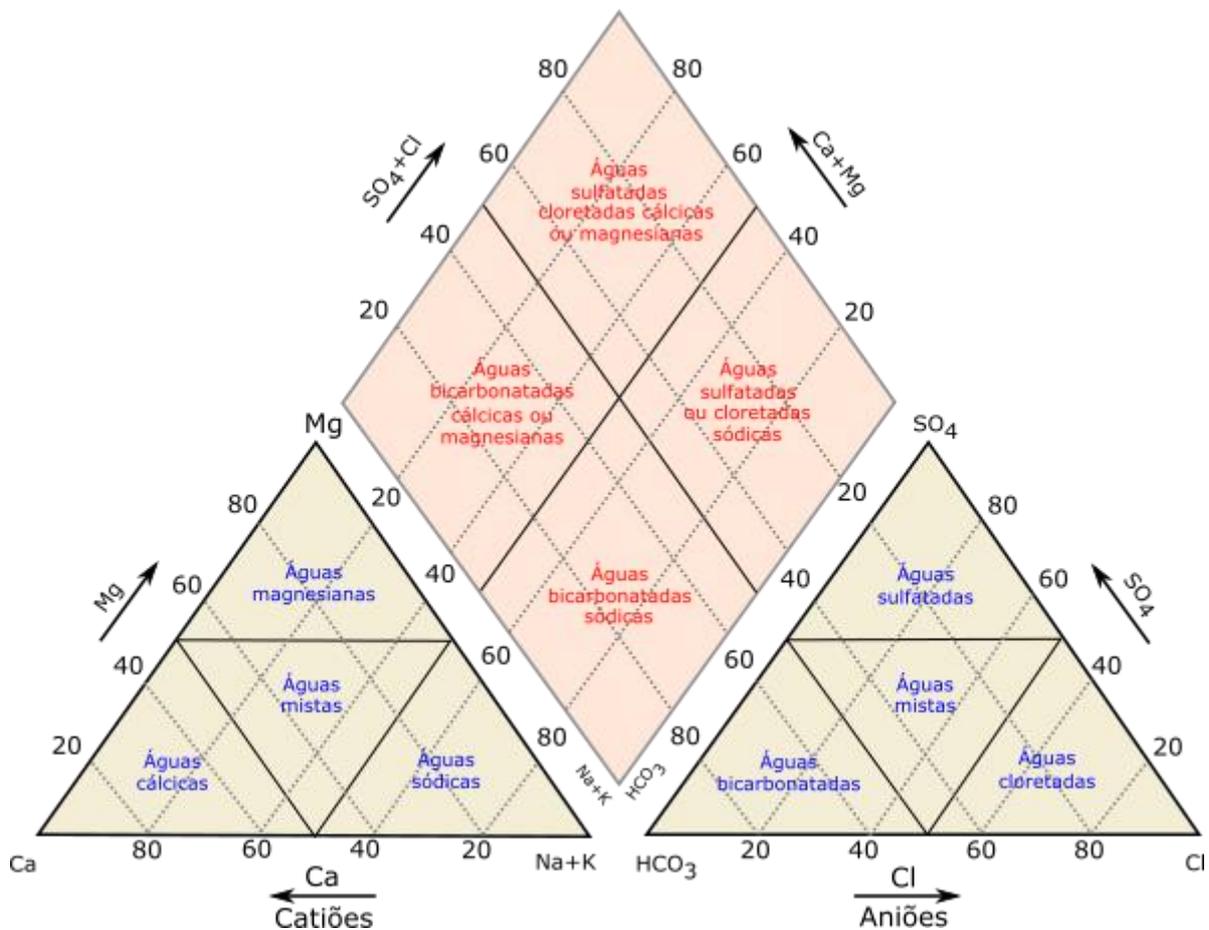


Figura 5.20 -Diagrama de Piper e definição da fácies hidroquímica.

A intersecção do prolongamento das retas paralelas às faces dos triângulos inferiores fornece a classificação hidroquímica e comparação de grupos de águas distintos (Fetter, 2001; Custodio & Llamas, 1983).

O diagrama de Piper é uma ferramenta bastante consistente na análise de conjuntos de dados hidroquímicos, pois possibilita a projeção de um elevado número de pontos de água, evidenciando facilmente os processos de misturas de águas, dissolução e precipitação. Este tipo de diagrama apresenta um inconveniente, pois despreza os restantes iões daqueles que foram mencionados.

5.4.3.2. Diagrama de Stiff

O diagrama de Stiff apresenta as principais características hidroquímicas de uma amostra de água. O diagrama de Stiff é constituído por um polígono irregular característico da água analisada (Figura 5.21), definido através de quatro eixos horizontais paralelos que se estendem nas duas direções a partir de um eixo central vertical. As concentrações dos cátions (Na+K, Mg, Ca e Fe) são introduzidas no gráfico à esquerda do eixo central vertical, e dos aniões (Cl, HCO₃, CO₃, SO₄ e o F) à direita do eixo central (Stiff, 1951). As concentrações são expressas em % meq/L ou em meq/L. No diagrama de Stiff só se pode classificar uma amostra de cada vez, possibilitando a distinção de grupos hidroquímicos e a sua evolução e a função de processos hidroquímicos ocorridos (Custodio & Llamas, 1983).

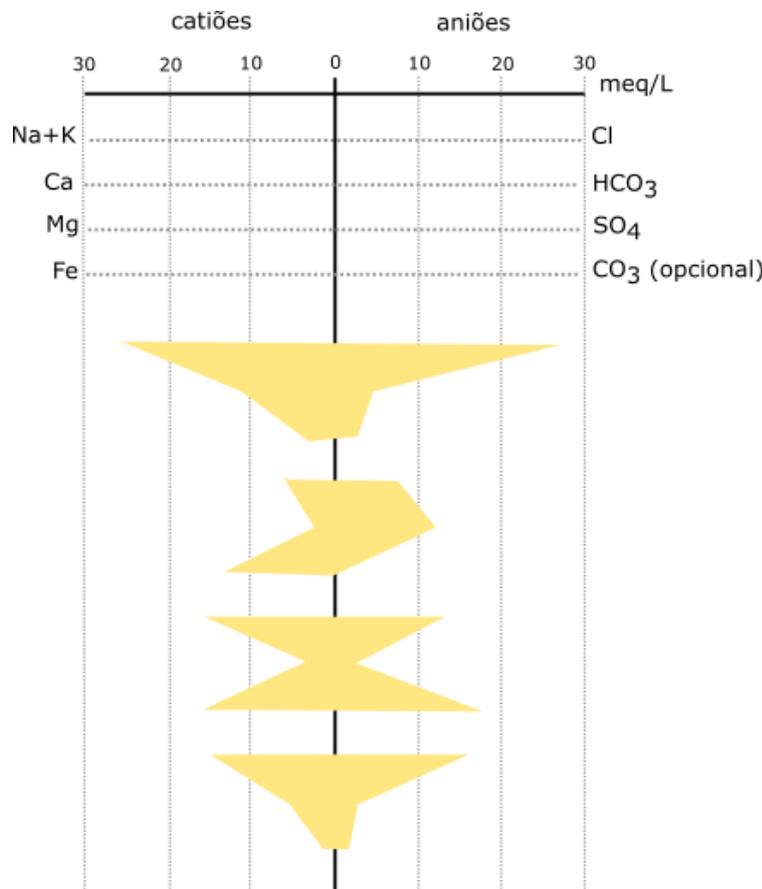


Figura 5.21 - Diagrama de Stiff (adaptado de Sanders, 1998)

5.4.4. Equilíbrio água-rocha

As características hidroquímicas das águas subterrâneas refletem a composição mineralógica das rochas, mas nem todos os constituintes provêm diretamente da alteração de minerais formadores das rochas (por exemplo, a presença de bicarbonato, derivado ao dióxido de carbono presente na atmosfera e libertado nas zonas de recarga dos aquíferos através da atividade bioquímica (Hem, 1985)). No entanto, existe correlação entre a composição química da água subterrânea e a composição das rochas através das quais

ela percola, ocorrendo equilíbrios água-rocha que dão informação sobre as reações de dissolução e precipitação de fases sólidas.

Essa informação pode ser obtida através do estudo do estado de equilíbrio da água em relação a fases gasosas, aquosas e sólidas, ou seja, através do cálculo do Índice de Saturação (IS). O cálculo deste índice tem em consideração a presença de outros solutos na água, uma vez que o cálculo do coeficiente de atividade que determina a concentração termodinamicamente ativa do soluto depende da força iónica da solução que, por sua vez depende da concentração e da carga das espécies em solução (Hindi, 2007). O cálculo do IS é feito a partir das concentrações dos solutos obtidas nas análises físico-químicas, do pH e da temperatura, medidos no instante da colheita da amostra. Aplicando a seguinte equação:

$$IS = \log \frac{IAP}{K}$$

onde o IAP é o produto das atividades dos iões que resultam da reação de dissolução do mineral e K a respetiva constante de equilíbrio para a temperatura da água (produto de solubilidade para a reação de dissolução da espécie mineral). O estado de equilíbrio da água em relação à fase sólida é avaliado pelas relações estabelecidas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2-Limites dos estados de saturação e a sua respetiva classificação

Limites dos Índices de Saturação	Estados de saturação
Log IS > 0,1	Sobressaturada com condições favoráveis à precipitação da fase sólida
-0,1 < Log IS < 0,1	Solução em equilíbrio
Log < -0,1	Solução subsaturada com possibilidade de dissolução da fase sólida.

Para se efetuar o cálculo do índice de saturação das águas foi usado o programa PHREEQC INTERACTIVE®. O programa PHREEQC® é baseado em modelos aquosos de associação iónica e tem a capacidade para: (a) calcular índice de saturação; (b) calcular conjunto de reações e transportes de uma dimensão envolvendo reações reversíveis, que incluem reações aquosas, minerais, gasosas, solução sólida, equilíbrio de troca iónica (Parkhurst e Appelo, 1999).

CAPÍTULO 6 – ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

6.1. Introdução

Da análise bibliográfica (Moita, 2011; Teixeira, 2012; Ferreira Gomes et al., 2014) e dos contactos realizados com os Estabelecimentos Termais (acesso aos dados de boletins de análise recentes – Anexo 2) foi possível aceder a um conjunto de informação que possibilitou caracterizar as águas termo minerais. A tabela 6.1 apresenta de forma resumida a informação que foi compilada.

Tabela 6.1 - Caracterização físico-química das águas dos furos de captação do Estabelecimento Termal de Cró, Longroiva e Manteigas.

Estabelecimento Termal	Cró (ACP2) ^(a)		Manteigas (AC2) ^(b)		Longroiva (AC1A) ^(c)	
	Média	Min-Max	Análise	Min-Max	Média	Min-Max
Temperatura (°C)	23		48	-	46,6	45,5-47,1
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	427	426-428	196	-	542	527-688
pH	8,2	8,1-8,2	9,5	-	8,8	8,8-8,9
Dureza ($\text{pp } 10^5 \text{ CaCO}_3$)	1,2		0,8	-	6,3	4,7-8,0
Silica (SiO_2)	48,0	48,0	32,5	-	66,1	67-79
Resíduo Seco (mg L^{-1})	301	301	166	-	342,46	367-398
Mineralização total (mg L^{-1})	379	379	186	-	457	438-475
HCO_3 (mg L^{-1})	157	154-157	39	-	151	134-160
CO_3 (mg L^{-1})	<2	<2	5,5	-	6,9	4,9-9,7
F (mg L^{-1})	15,5	15-16	10,7	-	23,7	23-26
Cl (mg L^{-1})	33	33	7	-	46	41-51
NO_3 (mg L^{-1})	0.13	-	<0,25	-	<0,3	<0,3
SO_4 (mg L^{-1})	16	15-17	15	-	14	11-19
HS^- (mg L^{-1})	2,8	2,6-3,0	1,0	-	6,97	6,1-7,9
Na (mg L^{-1})	100	100	46	-	125	119-129
K (mg L^{-1})	2,9	2,5-3,2	1,0	-	4,9	3,7-8,7
Mg (mg L^{-1})	0,19	0,17-0,21	<0,31	-	<0,1	<0,1
Ca (mg L^{-1})	4,0	3,9-4,1	3,0	-	2,5	1,9-3,0
Ag ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,53	-	<0,24	-	-	-
Al ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6,4	-	19	-	-	-
As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12,8	11-14,5	94	-	-	-
Ba ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1,3	-	0,32	-	-	-
Be ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,60	-	0,27	-	-	-
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,22	-	<0,01	-	-	-
Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,36	-	<0,03	-	-	-
Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,1	-	<2,0	-	-	-
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1,1	-	<0,33	-	-	-
Fe ($\mu\text{g L}^{-1}$)	26	-	-	-	-	-
Li ($\mu\text{g L}^{-1}$)	675	660-690	131	-	730	440-790
Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	21,1	-	<0,93	-	-	-
Mo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,1	-	7,9	-	-	-
Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<17,2	-	<5,8	-	-	-
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,65	-	<0,01	-	-	-
Sb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,14	-	-	-	-	-
Sn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,47	-	-	-	-	-
Th ($\mu\text{g L}^{-1}$)	-	-	-	-	-	-
Tl ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,21	-	0,01	-	-	-
V ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,49	-	<0,11	-	-	-
W ($\mu\text{g L}^{-1}$)	76,9	-	11,7	-	-	-
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<6,2	-	0,43	-	-	-

(a) Valores que consta do Boletim de Análises 097/H/2011 e Boletim de Análise 02669-16 Moita (2011) relativos a amostras de água do furo de captação ACP2 do Estabelecimento Termal do Cró (colheitas realizadas a 5 de julho de 2011 e a 28 de janeiro de 2016 e análises realizadas pelo LNEG e LAIST – Laboratório de Análises do IST), respetivamente; (b) valores que consta do Boletim de Análise 12/H/2015 relativa a uma amostra de água do furo de captação AC1 do estabelecimento Termal de Manteigas (colheita realizada a 24 de fevereiro de 2015 e análises realizadas pelo LNEG); (c) valores estatísticos ($n=37$) dos parâmetros físico-químicos principais das águas da captação AC1A do Estabelecimento Termal de Longroiva correspondentes a um período de controlo de 2001-2012 (Ferreira Gomes et al., 2014).

Teixeira (2012) sintetizou algumas das características físico-químicas das principais estâncias termais da zona centro de Portugal, zona no qual se enquadra os Estabelecimentos Termais em estudo. A tabela 6.2 apresenta em resumo as características físico-químicas dos Estabelecimentos Termais em estudo.

Tabela 6.2 - Caracterização físico-química do Estabelecimento Termal do Cró, Longroiva e Manteigas (Teixeira, 2012).

Estabelecimento Termal		Cró	Longroiva	Manteigas
Temperatura		Fria (23°C)	Mesotermal (45°C)	Mesotermal (46°C)
pH		8,3	8,8	9,4
Mineralização total		Fracamente mineralizada (351 mg L ⁻¹)	Fracamente mineralizada (462 mg L ⁻¹)	Fracamente mineralizada (169 mg L ⁻¹)
Composição Química	Classificação	Sulfúrea (S _{total} - 5,89) Fluoretada (17,0)	Sulfúrea (S _{total} - 4,3) Fluoretada (22,2)	Sulfúrea (S _{total} - 10,1) Fluoretada (9,9)
	Tendencialmente	Sódica (109)	Sódica (126)	Sódica (43)
	Potencialmente	Bicarbonatada (151)	Bicarbonatada (154)	-
Sílica (SiO ₂)		55 mg L ⁻¹	65 mg L ⁻¹	29 mg L ⁻¹

6.2. Ensaio metodológico para determinação das concentrações de H₂S

No primeiro e segundo momento tentou-se avaliar a importância do tipo de recipiente (seringas e frascos de vidro escuro) para a recolha e preservação do H₂S na amostra. Os valores de potencial medido nas amostras do primeiro momento não foram considerados pois foram determinados 4 semanas após a colheita, excedendo o tempo estabelecido nas normas. Na tabela 6.3 apresentam-se os valores obtidos do potencial, das amostras de água recolhidas em seringas e frascos de vidro, determinados com o eletrodo seletivo. O valor do potencial obtido é apresentado em módulo.

Tabela 6.3- Valores de potencial |E| medidos nas amostras de água recolhidas com seringas e frasco de vidro.

Estabelecimento Termal	Seringa (SSP/CSP)				Fracos de vidro (SSP/CSP)				
	1ª CP	2ª CP	3ª CP	4ª CP	1ª CP	2ª CP	3ª CP	4ª CP	5ª CP
	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV
Cró (ACP2)	609	734	670/ 839	-	-	661	763/ 832	(a)	(b)
Manteigas (AC2)	823	819	-/ 824	-	-	840	-/ 834	(a)	(b)
Manteigas (AC3)	819	818		-	-	-	-	(a)	(b)
Longroiva (AC1A)	-	-	858/ 845	-	-	-	863/ 850	(a)	(b)

1ª CP – primeira campanha; 2ª CP – segunda campanha; 3ª CP – terceira campanha; 4ª CP – quarta campanha; 5ª CP – quinta campanha. (a) consultar a Tabela 6.6; (b) consultar a Tabela 6.8.

Da análise da tabela 6.3 podemos constatar que os valores medidos diferem muito de colheita para colheita, de recipiente para recipiente, sendo as duas primeiras campanhas as que apresentam maior oscilação de valores. Numa primeira análise verifica-se que se obteve resultados mais elevados para os frascos de vidro.

No 3º momento utilizou-se um procedimento idêntico ao do 2º momento, mas neste caso comparou-se os resultados do Estabelecimento Termal do Cró e de Longroiva em relação ao melhor recipiente e sem a adição de nenhum reagente de preservação. Aproveitou-se a oportunidade e realizou-se também a colheita com seringas e frascos de vidro, mas com adição do reagente de preservação (ver Tabela 5.1). Em que os resultados com a solução de preservação não são conclusivos.

Os resultados confirmaram de os frascos de vidro preservam melhor o gás sulfídrico existente nas amostras. A partir das respetivas retas de calibração (Anexo 1), definidas para as diferentes campanhas, foi possível determinar as concentrações de S²⁻ (Tabela 6.4) e identificar a melhor metodologia para a sua determinação.

Tabela 6.4 - Concentrações de S^{2-} determinadas nas amostras de água da 1ª, 2ª e 3ª campanhas de amostragem (seringas e frascos de vidro com e sem solução de preservação).

Estabelecimento Termal	Seringa (SSP/CSP)				Frascos de vidro (SSP/CSP)				
	1ª CP	2ª CP	3ª CP	4ª CP	1ª CP	2ª CP	3ª CP	4ª CP	5ª CP
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹				
Cró (ACP2)	0,00/-	0,00/-	0,00/ 0,9	-	-	0,00/-	0,00/ 0,00	(a)	(b)
Manteigas (AC2)	0,21/-	0,16/-	-/ 0,29	-	-	0,77/-	-/ 0,08	(a)	(b)
Manteigas (AC3)	0,16/-	0,15/-	-	-	-	-	-	(a)	(b)
Longroiva (AC1A)	-	-	3,00/ 1,4	-	-	-	4,38/ 0,2	(a)	(b)

1ª CP – primeira campanha; 2ª CP – segunda campanha; 3ª CP – terceira campanha; 4ª CP – quarta campanha; 5ª CP – quinta campanha. (a) consultar a Tabela 6.7; (b) consultar a Tabela 6.9

Constata-se também que os valores de concentração determinados se afastam muito dos valores conhecidos para estas águas (Tabelas 6.1 e 6.2).

Dado que os valores de concentração obtidos anteriormente com a preservação foram muito baixos, foi realizado um ensaio laboratorial que consistiu em preparar soluções com concentrações de S^{2-} conhecidas (0,5 e 3,0 mg L⁻¹) e sujeitar essas amostras ao mesmo procedimento descrito anteriormente. A tabela 6.5 apresenta os resultados obtidos nesse ensaio e avaliar a respetiva eficiência.

Tabela 6.5 – Comparação das leituras dos potenciais e respetivas concentrações com e sem solução de preservação e avaliação da eficiência.

Solução de preservação	[S ²⁻] _{teórica}	Potencial	[S ²⁻] _{determinada}	Eficiência
	(mg S ²⁻ L ⁻¹)	(mV)	(mg L ⁻¹)	(%)
Recipiente sem solução de preservação	0,5	816,5	0,27	54,0
		813,5	0,22	44,0
		813,0	0,21	42,0
			Valor médio = 0,23	46,0
	3,0	850,0	3,15	105,0
		850,0	3,15	105,0
845,0		2,18	72,3	
		Valor médio = 2,83	94,3	
Reagente colocado previamente na garrafa e de antes da colocação da solução	0,5	846,0	1,51	302,0
		832,0	0,54	108,0
		822,0	0,26	52,0
			Valor médio = 0,77	154,0
	3,0	860,0	4,40	146,7
		856,0	3,07	102,3
859,0		3,76	125,3	
		Valor médio = 3,76	125,3	
Reagente colocado na garrafa e a solução padrão só foi colocada no dia seguinte	0,5	814,0	0,15	30,0
		810,0	0,11	22,0
				Valor médio = 0,13
	3,0	838,0	0,89	29,7
		832,0	0,59	19,7
				Valor médio = 0,74
Reagente colocado na garrafa e a solução padrão só foi colocada passados 5 dias	0,5	823,0	0,29	58,0
		-	-	-
		-	-	-
	3,0	845,0	1,34	44,7
		-	-	-
		-	-	-

Todos os valores calculados foram testados através do método Dixon's Q test e constatou-se que não se está na presença de valores anómalos (*outliers*) pelo que foram todos considerados nos cálculos. A análise dos resultados (Tabela 6.5) permite constatar que a solução de preservação não é eficaz. A grande oscilação observada nos valores pode ser explicada pelo fato de, para baixas concentrações, o elétrodo não ser sensível, a precipitação do sulfureto não ser eficaz dentro da gama de concentrações utilizadas e ocorrer perdas durante o processo de manuseamento da solução e durante o processo de filtração.

No 4º momento o objetivo foi tentar perceber se a preservação era eficaz e bem aplicada durante o processo de amostragem. Tendo em consideração a conclusão anterior (a de que os frascos de vidro eram os melhores para preservar o H₂S da amostra) as amostragens foram realizadas exclusivamente em frascos de vidro escuro na qual foi introduzido a solução de preservação. De forma a avaliar a reprodutibilidade dos valores, e de acordo com o estabelecido no "Standard Methods", foram recolhidas, neste momento, 4 réplicas em cada local (Tabela 6.6).

Tabela 6.6 - Valores de potencial medido nas amostras de água recolhidas (4ª campanha) em frascos de vidro e com reagente de preservação e nas medições realizadas *in situ*.

Estabelecimento Termal	RPL1	RPL2	RPL3	RPL4	Média	In situ
	mV	mV	mV	mV	mV	mV
Cró (ACP2)	852	855	856	852	853,8	850
Manteigas (AC2)	851	854	844	854	853,2	840
Longroiva (AC1A)	843	855	853	849	850,0	862

RPL - Réplica

Da análise da tabela 6.5 podemos observar que há oscilação dos valores de potencial mesmo quando estas são recolhidas na mesma altura e com o mesmo método. No entanto pode-se afirmar que os valores medidos de potencial em laboratório (RPL1, RPL2, RPL3 e RPL4) e os valores medidos *in situ* são muito semelhantes. Contudo, quando se calcula os valores da concentração (Tabela 6.7), repara-se que estes não são coerentes, pois os valores de laboratório são muito baixos em relação aos medidos *in situ* (e que se aproximam dos valores conhecidos – Tabela 6.1 e 6.2).

Tabela 6.7 - Concentrações de S²⁻ determinada nas amostras de água da 4ª campanha de amostragem.

Estabelecimento Termal	RPL1	RPL2	RPL3	RPL4	Média	In situ
	mg L ⁻¹					
Cró (ACP2)	1,22	1,53	1,64	1,28	1,42	4,06
Manteigas (AC2)	1,16	1,43	0,68	1,49	1,19	1,64
Longroiva (AC1A)	0,65	1,55	1,40	0,95	1,14	8,62

RPL - Réplica

De acordo com os dados do 4º momento é possível afirmar que o reagente de preservação não é eficaz. Por outro lado, podem existir erros associados ao processo de filtração e outros erros associados ao manuseamento da amostra que podem induzir a perdas. Podemos referir o caso do reagente já ir adicionado nas garrafas e ser preparado antes da colheita e conseqüentemente o precipitado formado não conseguir fixar o sulfureto e como resultado grande parte de percentagem do sulfureto dissolvido ser perdido na filtração. De todas as medições efetuadas a que mais coincide com valores considerados como referência (Estabelecimento Termal de Longroiva - 6.3 mg L⁻¹ de HS⁻, Cró - 3.0 mg L⁻¹ de HS⁻; Manteigas 1.0 mg L⁻¹ de HS⁻), foram as realizadas *in situ*. Podemos observar através da Tabela 6.5 que o Estabelecimento

Termal com maior concentração é o de Longroiva com $8,62 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ e que a menor foi registada no Estabelecimento Termal de Manteigas que apresenta uma concentração de $1,64 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$.

Tendo em consideração a conclusão anterior (a de que a solução SAOB era efetiva para evitar a perda de H_2S da amostra), o 5º momento, realizou-se com a finalidade de comprovar a eficiência da metodologia utilizando a solução tampão (SAOB). Neste momento realizou-se a colheita de águas em frascos de vidro com SAOB e leitura em laboratório e a amostras de água com SAOB com leitura *in situ*. De forma a avaliar a reprodutibilidade dos valores, e de acordo com o estabelecido no "Standard Methods" foram recolhidas, réplicas em cada local (Tabela 6.8).

Tabela 6.8 - Valores de potencial medido nas amostras de água recolhidas (5ª campanha) em frascos de vidro com SAOB e nas medições realizadas *in situ*.

Estabelecimento Termal	RPL1	RPL2	RPL3	Média	In situ1	In situ1	Média
	mV	mV	mV	mV	mV	mV	mV
Cró (ACP2)	849			-	853		-
Manteigas (AC2)	837	839	839	838	827	823	825
Longroiva (AC1A)	863	862	863	863	870	870	870

RPL - Réplica

Da análise da tabela 6.8 verifica-se que há uma oscilação dos valores de potencial mesmo quando estas são recolhidas na mesma altura. No entanto, pode-se afirmar que os valores de potencial medidos em laboratório e os valores medidos *in situ* são muito semelhantes. Contudo, quando se calcula os valores da concentração (Tabela 6.9) repara-se que estes não são coerentes, já que os valores de laboratório são baixos em relação aos medidos *in situ* (e que se aproximam dos valores conhecidos – Tabela 6.1 e 6.2). Da análise da tabela verifica-se que a metodologia é mais sensível em relação á quantidade de gás dissolvido nas amostras.

Tabela 6.9 - Concentrações de S^{2-} determinada nas amostras de água da 5ª campanha de amostragem.

Estabelecimento Termal	RPL1	RPL2	RPL3	Média	In situ1	In situ1	Média
	mg L^{-1}						
Cró (ACP2)	3,14			-	4,10		
Manteigas (AC2)	1,41	1,61	1,61	1,54	0,72	0,55	0,64
Longroiva (AC1A)	7,99	7,45	7,99	7,82	12,8	12,8	12,8

RPL - Réplica

A figura 6.1 resume as concentrações obtidas para os Estabelecimentos Termais do Cró, Manteigas e Longroiva tendo como referência a colheita em frascos de vidro e usando a solução SAOB.

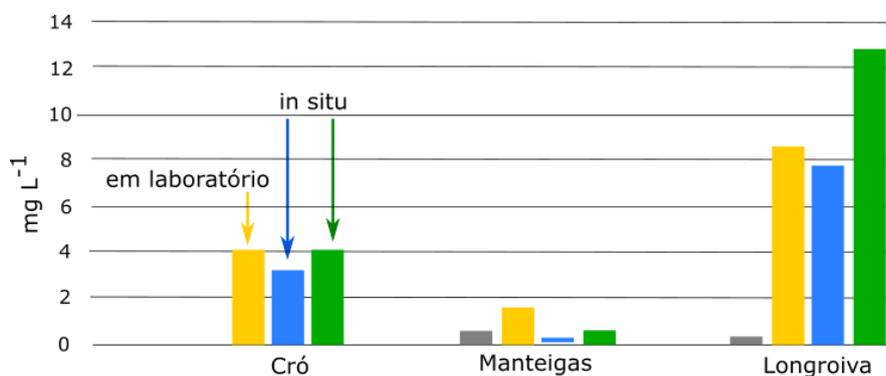


Figura 6.1 – Comparação das concentrações de S^{2-} obtidas os Estabelecimentos Termais do Cró, Manteigas e Longroiva tendo como referência a colheita em frascos de vidro e usando a solução SAOB

6.3. Caracterização hidroquímica das águas dos furos de captação dos Estabelecimentos Termais do Cró, Manteigas e Longroiva

Paralelamente, aos ensaios realizados foram colhidas amostras de água para a realização da caracterização hidroquímica. As tabelas 6.10 a 6.12 apresentam os resultados os parâmetros físico-químicos determinados *in situ* assim como as concentrações dos elementos maiores e vestigiais determinadas por ICP-MS e Cl.

Tabela 6.10 – Concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de água recolhidas no furo de captação ACP2 do Estabelecimento Termal do Cró e valores estatísticos (Mínimo, Mediana, Máximo e Desvio Padrão).

Parâmetros	Unidades	Furo de captação dos Estabelecimento Termal do Cró – ACP2								
		1ª CP	2ª CP	3ª CP	4ª CP	5ª CP	Min	Mediana	Máx	D.P.
pH	-	8,0	8,6	8,1	8,2	8,0	8,0	8,1	8,6	0,25
Temperatura	°C	22,9	23,0	23,9	23,3	24,0	22,9	23,3	24,0	0,51
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	483	461	387	473	469	387	469	483	38,61
TSD	ppm	240	231	193	237	234	193	234	240	19,30
Eh	mV	-147,5	-122,6	-136,5	-157,7	-210,2	-210,2	-147,5	-	33,55
Salinidade	%	0,23	0,22	0,18	0,23	0,22	0,18	0,22	0,23	0,02
O.D.	ppm	4,62	3,85	4,03	4,03	3,82	3,82	4,03	4,62	0,32
Alcalinidade	mg L^{-1}	139	130	130	130	148	130	130	148	8,05
HCO ₃	mg L^{-1}	139	130	130	130	146	130	130	146	7,28
CO ₃	mg L^{-1}	1,3	0,1	0,1	0,07	2,0	0,07	0,10	2,00	0,89
F	mg L^{-1}	17,2	17,4	13,8	13,8	N.D.	13,8	15,5	17,4	2,02
Cl	mg L^{-1}	32	38	32	38	N.D.	32	35	38	3,46
NO ₃ ⁻	mg L^{-1}	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	N.D.	-	-	-	-
SO ₄	mg L^{-1}	24	19	20	20	N.D.	19	20	24	2,22
Na	mg L^{-1}	100	104	92	93	110	92	100	110	7,56
K	mg L^{-1}	3,7	4,7	2,8	2,8	3,2	2,8	3,2	4,7	0,80
Mg	mg L^{-1}	0,2	0,2	0,2	0,2	0,7	0,2	0,2	0,7	0,22
Ca	mg L^{-1}	5,0	5,0	5,0	5,0	6,0	5,0	5,0	6,0	0,45
Ag	$\mu\text{g L}^{-1}$	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Al	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,8	1,2	4,6	1,7	11,0	1,2	1,8	11,0	4,10
As	$\mu\text{g L}^{-1}$	11,3	11,2	11,0	9,4	11,4	9,4	11,2	11,4	0,83
Ba	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	a.l.d.	3,2	a.l.d.	2,2	0,5	2,2	3,2	1,37
Be	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,8	0,9	0,7	0,7	1,1	0,7	0,8	1,1	0,17
Bi	$\mu\text{g L}^{-1}$	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Co	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,08	0,02	0,37	a.l.d.	a.l.d.	0,02	0,08	0,37	0,19
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,03	0,03	0,14	0,03	0,40	0,03	0,03	0,40	0,16
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,07	0,16	0,35	0,20	0,50	0,07	0,20	0,50	0,17
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,13	0,62	1,77	0,91	3,40	0,62	1,13	3,40	1,11
Li	$\mu\text{g L}^{-1}$	591	567	556	554	707	554	567	707	64,32
Mn	$\mu\text{g L}^{-1}$	25,4	21,6	51,4	21,9	18,2	18,2	21,9	51,4	13,49
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,44	0,46	0,89	0,76	0,9	0,44	0,76	0,90	0,23
Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	2,5	2,2	a.l.d.	a.l.d.	0,9	0,9	2,2	2,5	0,85
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,13	0,02	0,09	a.l.d.	0,3	0,02	0,11	0,30	0,12
Sb	$\mu\text{g L}^{-1}$	a.l.d.	a.l.d.	0,06	0,02	a.l.d.	0,02	0,04	0,06	0,03
Sn	$\mu\text{g L}^{-1}$	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,06	0,06	0,06	0,06	
Th	$\mu\text{g L}^{-1}$	a.l.d.	a.l.d.	0,07	0,03	0,10	0,03	0,07	0,10	0,04
Tl	$\mu\text{g L}^{-1}$	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,08	0,08	0,08	0,08	
V	$\mu\text{g L}^{-1}$	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,07	0,07	0,07	0,07	
W	$\mu\text{g L}^{-1}$	79,8	82,4	N.D.	N.D.	79,5	79,5	79,8	82,4	1,59
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,6	a.l.d.	1,2	a.l.d.	4,8	0,6	1,2	4,8	2,27

1ª CP – primeira campanha; 2ª CP – segunda campanha; 3ª CP – terceira campanha; 4ª CP – quarta campanha; 5ª CP – quinta campanha; Mín. – valor mínimo; Máx. – valor máximo; D.P. – Desvio padrão. N.D. – Não determinado. Os pontos assinalados a vermelho foram considerados outliers.

Tabela 6.11 – Concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de água recolhidas nos furos de captação AC2 e AC3 do Estabelecimento Termal de Manteigas e valores estatísticos (Mínimo, Mediana, Máximo e Desvio Padrão).

Parâmetros	Unidades	Furo de captação do Estabelecimento Termal de Manteigas – AC2 e AC3									
		1ª CP		2ª CP	3ª CP	4ª CP	5ª CP	Mín.	Mediana	Máx.	D.P.
		AC2	AC3	AC2	AC2	AC2	AC2				
pH	-	9,2	9,3	9,3	8,7	8,8	9,0	8,7	9,0	9,3	0,25
Temperatura	°C	43,5	41,0	45,1	43,6	42,7	43,9	42,7	43	45,1	0,87
Condutividade	µS cm ⁻¹	232	247	237	269	246	344	232	246	344	46,0
TSD	ppm	116	124	115	136	129	129	115	129	136	9,14
Eh	mV	-179,5	-156,5	-191,6	-183,0	-159,0	-210,3	-210,3	-183,0	-159,0	18,6
Salinidade	%	0,11	0,11	0,10	0,12	0,13	0,12	0,10	0,12	0,13	0,01
O.D.	ppm	1,47	1,16	0,96	1,57	2,66	1,31	0,96	1,47	2,66	0,64
Alcalinidade	mg L ⁻¹	68,6	62,0	70,0	N.D.	56,0	65,4	56,0	67,0	70,0	6,30
HCO ₃	mg L ⁻¹	67,5	60,6	69,0	N.D.	53,2	59,3	53,2	63,4	69,0	7,39
CO ₃	mg L ⁻¹	1,1	1,3	0,9	N.D.	2,5	5,6	0,9	1,8	5,6	2,17
F	mg L ⁻¹	13,1	13,3	11,5	N.D.	12,7	-	11,5	12,7	13,1	0,83
Cl	mg L ⁻¹	6,7	7,0	6,1	N.D.	16,5	-	6,1	6,7	16,5	5,84
NO ₃	mg L ⁻¹	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	N.D.	a.l.d.	-	-	-	-	-
SO ₄	mg L ⁻¹	14	15	15	N.D.	8	-	8	14	15	3,79
Na	mg L ⁻¹	52	49	48	N.D.	50	49	48	50	52	1,71
K	mg L ⁻¹	2,9	1,1	1,1	N.D.	1,2	1,0	1,00	1,2	2,9	0,90
Mg	mg L ⁻¹	0,0	0,0	0,0	N.D.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ca	mg L ⁻¹	4,0	3,9	3,8	N.D.	3,9	4,0	3,8	3,95	4,0	0,10
Ag	µg L ⁻¹	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	N.D.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Al	µg L ⁻¹	15,9	15,9	16,1	N.D.	16,7	16,9	15,9	16,4	16,9	0,48
As	µg L ⁻¹	100,8	102,0	100,0	N.D.	90,1	102,0	90,1	100,5	102,0	5,49
Ba	µg L ⁻¹	0,6	0,5	0,5	N.D.	0,6	0,3	0,30	0,55	0,60	0,14
Be	µg L ⁻¹	0,2	0,2	0,2	N.D.	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,05
Bi	µg L ⁻¹	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	N.D.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Cd	µg L ⁻¹	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	N.D.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Co	µg L ⁻¹	a.l.d.	a.l.d.	0,01	N.D.	a.l.d.	a.l.d.	0,01	0,01	0,01	
Cr	µg L ⁻¹	0,14	0,04	0,28	N.D.	0,06	a.l.d.	0,06	0,14	0,28	0,11
Cu	µg L ⁻¹	0,24	0,07	0,50	N.D.	a.l.d.	a.l.d.	0,24	0,37	0,50	0,18
Fe	µg L ⁻¹	2,16	1,46	3,00	N.D.	1,63	0,70	0,70	1,90	3,00	0,96
Li	µg L ⁻¹	140	153	140	N.D.	152	149	140	145	152	6,18
Mn	µg L ⁻¹	0,1	0,2	0,1	N.D.	0,2	0,2	0,1	0,15	0,2	0,06
Mo	µg L ⁻¹	8,33	8,76	8,85	N.D.	7,85	7,90	7,85	8,12	8,85	0,46
Ni	µg L ⁻¹	2,5	a.l.d.	a.l.d.	N.D.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Pb	µg L ⁻¹	0,06	a.l.d.	0,06	N.D.	0,06	a.l.d.	0,06	0,06	0,06	0,00
Sb	µg L ⁻¹	0,07	0,11	0,14	N.D.	0,03	0,04	0,03	0,06	0,14	0,05
Sn	µg L ⁻¹	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	N.D.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Th	µg L ⁻¹	0,02	0,03	a.l.d.	N.D.	0,03	0,06	0,02	0,03	0,06	0,02
Tl	µg L ⁻¹	0,01	0,02	0,24	N.D.	0,02	a.l.d.	0,01	0,02	0,24	0,13
V	µg L ⁻¹	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	N.D.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
W	µg L ⁻¹	9,8	9,8	10,6	N.D.	4,9	10,7	4,9	10,2	10,7	2,76
Zn	µg L ⁻¹	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	N.D.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-

O cálculo estatístico diz respeito apenas ao furo de captação AC2. 1ª CP – primeira campanha; 2ª CP – segunda campanha; 3ª CP – terceira campanha; 4ª CP – quarta campanha; 5ª CP – quinta campanha; Mín. – valor mínimo; Máx. – valor máximo; D.P. – Desvio padrão. N.D. – Não determinado. Os pontos assinalados a vermelho foram considerados outliers

Tabela 6.12 – Concentrações dos elementos maiores e vestigiais em amostras de água recolhidas nos furos de captação AC1A do Estabelecimento Termal de Longroiva e valores estatísticos (Mínimo, Mediana, Máximo e Desvio Padrão).

		Furo de captação do Estabelecimento Termal do Longroiva – AC1A								
		1ª CP	2ª CP	3ª CP	4ª CP	5ª CP	Min.	Mediana	Max.	D.P.
pH	-	-	-	8,2	8,4	8,6	8,2	8,4	8,6	0,20
Temperatura	°C	-	-	44,1	45,6	44,4	44,1	44,4	45,6	0,79
Condutividade	µS cm ⁻¹	-	-	514	654	898	514	654	898	194,33
TSD	ppm	-	-	257	326	327	257	326	327	40,13
Eh	mV	-	-	-217	-253,8	-223,8	-253,8	-223,8	-217,0	19,58
Salinidade	%	-	-	0,24	0,30	0,31	0,24	0,30	0,31	0,04
OD	ppm	-	-	1,08	0,91	1,69	0,91	1,08	1,69	0,41
Alcalinidade	mg L ⁻¹	-	-	136	144	156	136	144	156	10,07
HCO ₃	mg L ⁻¹	-	-	136	144	150	136	144	150	7,12
CO ₃	mg L ⁻¹	-	-	0,18	0,17	6,00	0,17	0,18	6,00	3,36
F	mg L ⁻¹	-	-	27,8	27,5	27,5	27,50	27,50	27,80	0,17
Cl	mg L ⁻¹	-	-	49	48	48	48	48	49	0,58
NO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	-	-	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
SO ₄	mg L ⁻¹	-	-	28	23		23	26	28	3,54
Na	mg L ⁻¹	-	-	83	84	119	83	84	119	20,50
K	mg L ⁻¹	-	-	3	3	3	-	3	3	0,00
Mg	mg L ⁻¹	-	-	0	0	0	0	0	0	0
Ca	mg L ⁻¹	-	-	2	2	2	2	2	2	0,00
Ag	µg L ⁻¹	-	-	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Al	µg L ⁻¹	-	-	3,4	2,0	2,6	2,0	2,6	3,4	0,70
As	µg L ⁻¹	-	-	2,4	1,9	1,4	1,4	1,9	2,4	0,50
Ba	µg L ⁻¹	-	-	26,3	19,8	26,3	19,8	26,3	26,3	3,75
Be	µg L ⁻¹	-	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,00
Bi	µg L ⁻¹	-	-	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Cd	µg L ⁻¹	-	-	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Co	µg L ⁻¹	-	-	0,33	a.l.d.	a.l.d.	0,33	0,33	0,33	
Cr	µg L ⁻¹	-	-	0,07	0,06	a.l.d.	0,06	0,07	0,07	0,01
Cu	µg L ⁻¹	-	-	0,09	a.l.d.	a.l.d.	0,09	0,09	0,09	-
Fe	µg L ⁻¹	-	-	4,9	11,7	a.l.d.	4,9	8,3	11,7	4,81
Li	µg L ⁻¹	-	-	423	556	730	423	556	730	153,96
Mn	µg L ⁻¹	-	-	12,2	1,3	0,8	0,80	1,30	12,20	6,44
Mo	µg L ⁻¹	-	-	1,1	0,4	0,6	0,40	0,60	1,10	0,36
Ni	µg L ⁻¹	-	-	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
Pb	µg L ⁻¹	-	-	0,2	a.l.d.	a.l.d.	0,20	0,20	0,20	-
Sb	µg L ⁻¹	-	-	0,23	0,00	a.l.d.	0,00	0,23	0,23	-
Sn	µg L ⁻¹	-	-	a.l.d.	a.l.d.	0,06	0,06	0,06	0,06	-
Th	µg L ⁻¹	-	-	0,05	0,02	a.l.d.	0,02	0,04	0,05	0,02
Tl	µg L ⁻¹	-	-	0,05	0,05	a.l.d.	0,05	0,05	0,05	0,00
V	µg L ⁻¹	-	-	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	-	-	-	-
W	µg L ⁻¹	-	-	N.D.	N.D.	155,6	155,6	155,6	155,6	-
Zn	µg L ⁻¹	-	-	0,8	a.l.d.	a.l.d.	0,80	0,80	0,80	-

1ª CP – primeira campanha; 2ª CP – segunda campanha; 3ª CP – terceira campanha; 4ª CP – quarta campanha; 5ª CP – quinta campanha; Mín. – valor mínimo; Máx. – valor máximo; D.P. – Desvio padrão. N.D. – Não determinado. O furo de captação na 5ª Campanha não se encontrava em fluxo contínuo. Os pontos assinalados a vermelho foram considerados outliers.

Os erros de balanço das análises de água variaram entre 0,09% e 19,9%

A tabela 6.13 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos no presente trabalhos com os resultados médios apresentados por diferentes autores e que se encontram listados na Tabela 6.1.

Tabela 6.13 - Comparação dos valores da mediana calculados nas águas dos Estabelecimentos Termais do Cró, Manteigas e Longroiva e os valores disponíveis na literatura e das análises químicas cedidas.

Parâmetros	Cró		Manteigas		Longroiva	
	Outros	Este	Outros	Este	Outros	Este
pH	8,2	8,1	9,5	9,0	8,8	8,4
Temperatura (°C)	23	23,3	48	43	46,6	44,4
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	427	469	196	246	542	654
Mineralização total (mg L^{-1})	379	234	186	129	457	326
Eh (mV)	-	-147,5	-	-183,0	-	-223,8
Salinidade	-	0,22	-	0,12	-	0,30
O.D.	-	4,03	-	1,47	-	1,08
Alcalinidade	-	130	-	67,0	-	144
HCO ₃ (mg L^{-1})	-	130	-	63,4	-	144
CO ₃ (mg L^{-1})	<2	0,10	5,5	1,8	6,9	0,18
F (mg L^{-1})	15,5	15,5	10,7	12,7	23,7	27,50
Cl (mg L^{-1})	33	35	7	6,7	46	48
NO ₃ (mg L^{-1})	0,13	-	<0,25	-	<0,3	-
SO ₄ (mg L^{-1})	16	20	15	14	14	26
HS ⁻ (mg L^{-1})	2,8	-	1,0	-	6,97	-
Na (mg L^{-1})	100	100	46	50	125	84
K (mg L^{-1})	2,9	3,2	1,0	1,2	4,9	3
Mg (mg L^{-1})	0,19	0,2	<0,31	0,0	<0,1	0
Ca (mg L^{-1})	4,0	5,0	3,0	3,95	2,5	2
Ag ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,53	-	<0,24	-	-	-
Al ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6,4	1,8	19	16,4	-	2,6
As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12,8	11,2	94	100,5	-	1,9
Ba ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1,3	2,2	0,32	0,55	-	26,3
Be ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,60	0,8	0,27	0,2	-	0,3
Bi	-	-	-	-	-	-
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,22	-	<0,01	-	-	-
Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,36	0,08	<0,03	0,01	-	0,33
Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<2,1	0,03	<2,0	0,14	-	0,07
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<1,1	0,20	<0,33	0,37	-	0,09
Fe ($\mu\text{g L}^{-1}$)	26	1,13	-	1,90	-	8,3
Li ($\mu\text{g L}^{-1}$)	675	567	131	145	730	556
Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	21,1	21,9	<0,93	0,15	-	1,30
Mo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,1	0,76	7,9	8,12	-	0,60
Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<17,2	2,2	<5,8	-	-	-
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,65	0,11	<0,01	0,06	-	0,20
Sb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,14	0,04	-	0,06	-	0,23
Sn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,47	0,06	-	-	-	0,06
Th ($\mu\text{g L}^{-1}$)	-	0,07	-	0,03	-	0,04
Tl ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,21	0,08	0,01	0,02	-	0,05
V ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,49	0,07	<0,11	-	-	-
W ($\mu\text{g L}^{-1}$)	76,9	79,8	11,7	10,2	-	155,6
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<6,2	1,2	0,43	-	-	0,80

De um modo geral podemos constatar que os valores obtidos no presente trabalho estão na sua maioria em concordância com os dados disponíveis. De salientar ainda que foi possível apresentar informação mais completa para as águas do Estabelecimento Termal de Longroiva assim como determinar as concentrações de uma grande maioria dos elementos vestigiais (tendo em consideração os baixos limites de deteção do método).

De forma a sintetizar a informação obtida todos os dados obtidos foram projetados graficamente (Figuras 6.2 a 6.5). Nos parâmetros obtidos *in situ* analisou-se a evolução temporal e em simultâneo a comparação entre Estabelecimentos Termais (Figura 6.2). Nos restantes parâmetros efetuou-se a análise por campanha.

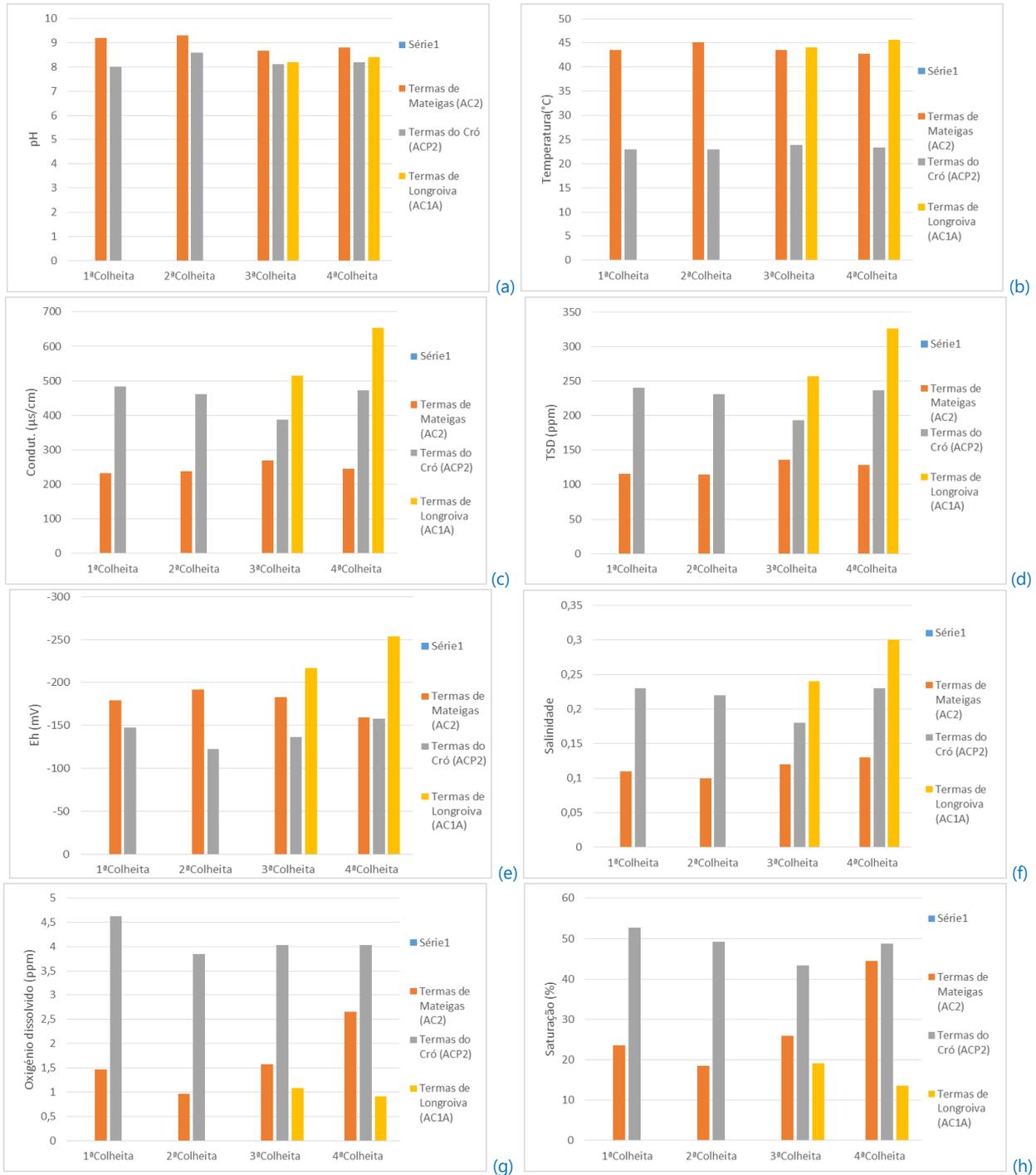


Figura 6.2 - Evolução temporal dos valores dos parâmetros físico-químicos medidos nos furos de captação AC2 (Manteigas), furo ACP2 (Cró), Furo AC1A (Longroiva): (a)pH; (b) temperatura; (c) condutividade; (d) total de sólidos dissolvidos; (e) Eh; (f) salinidade; (g) oxigénio dissolvido e (h) saturação

Da análise dos resultados podemos constatar que relativamente ao parâmetro temperatura as águas do Estabelecimento Termal do Cró são classificadas como frias ($T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), enquanto as águas do Estabelecimento Termal de Manteigas e de Longroiva são classificadas como mesotermiais ($31\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 40$

°C). Em relação ao parâmetro pH todas as águas amostradas apresentam um caráter básico ou alcalino (pH > 7.0). Os valores do potencial redox (Eh) indicam claramente a existência de ambientes redutores.

Relativamente aos valores da condutividade, verifica-se as águas dos Estabelecimentos Termais do Cró e de Longroiva são as que apresentam maiores valores de condutividade, traduzindo assim maior grau de mineralização (maiores valores de TDS). Dos valores apresentados na tabela a variável que apresenta maior amplitude dos resultados é a condutividade com um máximo de 898 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e um mínimo de 232 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Estes valores encontram-se dentro dos valores apresentados nos boletins de análise que foram facultados para a realização deste trabalho.

Para uma melhor visualização e comparação dos resultados da composição química das amostras de água foi feita a representação dos dados em gráficos circulares (concentração dos iões maiores em percentagem - figuras 6.3 a 6.5) utilizando para o efeito o programa QualiGraf®. A análise global dos resultados das análises químicas realizadas permite afirmar que:

- a) Relativamente às concentrações dos elementos maiores constata-se que, nos três Estabelecimentos Termais em estudo do par HCO_3/CO_3 é dominante nas águas em estudo. As amostras de água do Estabelecimento Termal de Longroiva são aquelas que registam uma maior concentração de HCO_3 (135,8 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) enquanto as amostras do Estabelecimento Termal de Manteigas apresentam as menores concentrações (59,3 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$). Consequentemente, verifica-se o mesmo comportamento nos valores de alcalinidade (Estabelecimento Termal de Longroiva- 144 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$; Estabelecimento Termal de Manteigas - 136 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$).

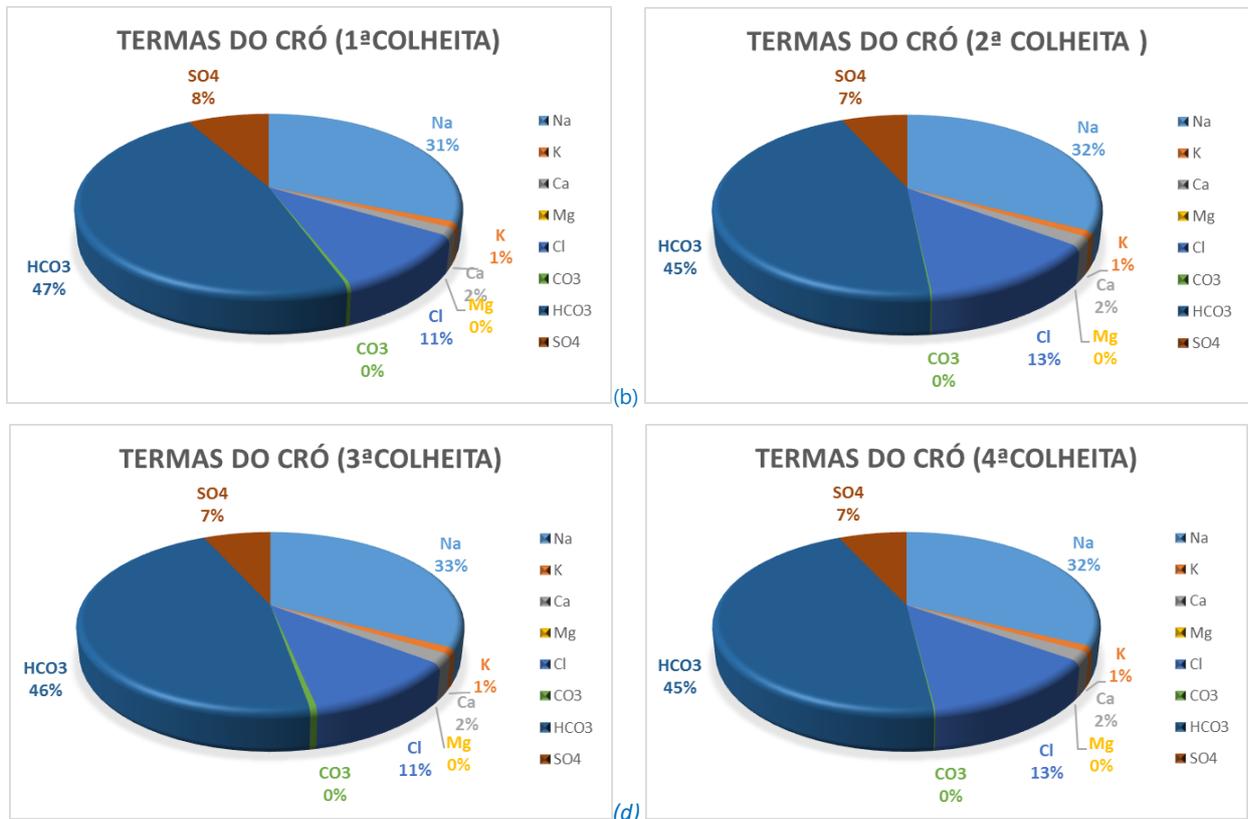


Figura 6.3 - Análise química de iões maiores do Estabelecimento Termal do Cró: (a) 1ª Colheita; (b) 2ª Colheita; (c) 3ª Colheita; (d) 4ª Colheita.

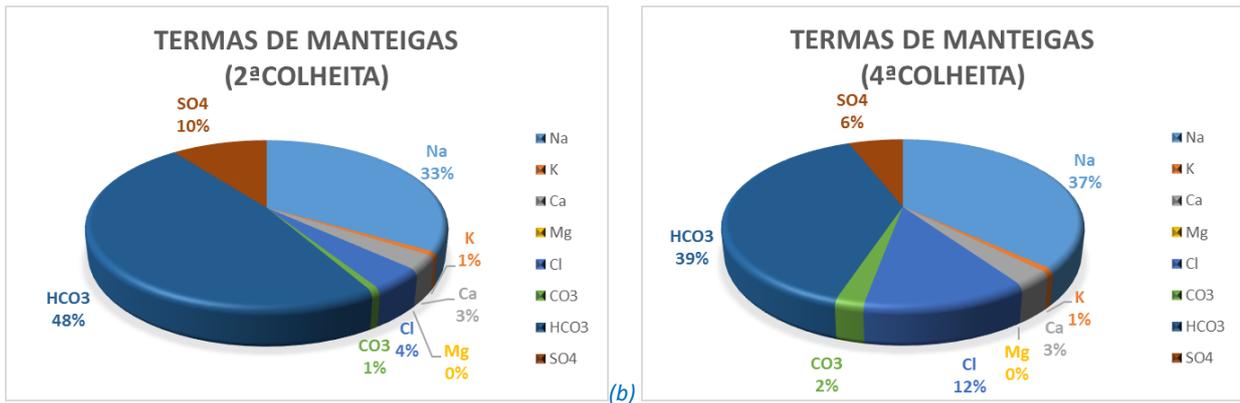


Figura 6.4 - Análise química de íons maiores do Estabelecimento Termal de Manteigas: (a) 2ª Colheita; (c) 4ª Colheita

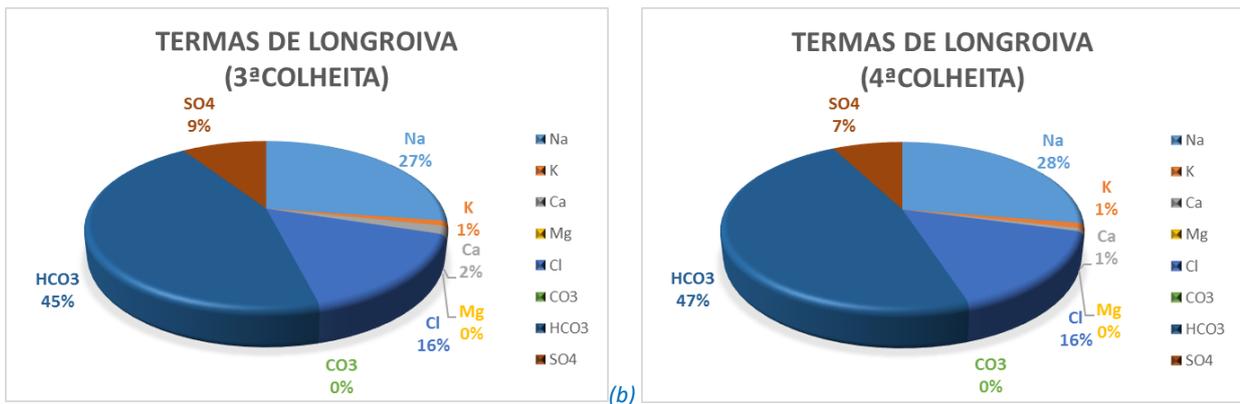


Figura 6.5 - Análise química de íons maiores do Estabelecimento Termal de Longroiva: (a) 3ª Colheita; (b) 4ª Colheita

- b) De referir, apesar de não aparecer representado nos diagramas circulares, a presença do F nas águas em estudo que varia entre 11,5 a 27,8 mg L⁻¹ conferindo a estas águas características fluoretadas. O estabelecimento Termal de Longroiva apresenta as concentrações mais elevadas (27,5-27,8 µg L⁻¹). O flúor tem uma abundância de 0,07 % da crosta terrestre e uma elevada reatividade, que faz com que este nunca surja no seu estado livre, ocorrendo sempre combinado na forma de fluoreto de cálcio, alumínio, sódio, entre outros metais (Mendes e Oliveira, 2004). Nas águas subterrâneas o F é encontrado em pequenas concentrações, fazendo parte da composição de muitos minerais, tais como a fluorite (CaF₂), a criolite (Na₃AlF₆), a fluorapatite [Ca₅(PO₄)₃F]. O F é importante dado que tem propriedades terapêuticas, podendo, no entanto, em doses elevadas ocasionar doenças como a fluorose. Nas águas analisadas não foi detetada a presença de NO₃.
- c) Também há a ocorrência considerável de sulfato (SO₄²⁻) dado que as águas em estudo são sulfúreas.
- d) Relativamente aos catiões maiores verifica-se que as águas analisadas apresentam uma dominância do Na. Da análise da tabela 6.8 as concentrações de Na nas amostras de água do Estabelecimento Termal do Cró variaram entre 92 e 110 mg L⁻¹ enquanto em Longroiva as concentrações apresentaram uma constância de valores (83-135 mg L⁻¹). O Estabelecimento Termal de Manteigas apresentou os valores mais baixos variando entre 48 a 55 mg L⁻¹.
- e) A dominância do HCO₃ e do Na podem ser explicados pelo enquadramento geológico dos Estabelecimentos Termais, dado que todos eles ocorrem em contexto granítico. O Na encontra-se na crosta terrestre com uma abundância de cerca de 2,8 % (Mendes e Oliveira, 2004). Sendo um ião com solubilidade muito elevada e muito difícil de precipitar. Os principais minerais fonte do Na são as

micas, plagioclases anfíbolas piroxenas que apresentam baixa resistência aos processos de alteração. O ião bicarbonato provém do alto teor de CO₂ que escapa do manto superior e favorece a dissolução dos granitos através da circulação das águas.

- f) Dada a origem geológica da circulação das águas é suposto estas águas apresentarem concentrações baixas em Mg e Ca. O Ca encontra-se nas águas devido a minerais como a calcite, dolomite, gipsite, fluorite e apatite. O Mg encontra-se associado a diversos minerais, como por exemplo a olivina e o diópsido, sendo que ocorre em quantidades mais pequenas do que o cálcio.
- g) O K ocorre também em concentrações muito baixas em todas as amostras, dado que sendo um metal alcalino e devido à sua participação intensa em processos de troca iónica, pode ser facilmente adsorvido pelos minerais de argila. Os principais minerais fontes são o feldspato potássico, moscovite, biotite, também pouco resistentes ao intemperismo físico e químico.
- h) Relativamente às amostras analisadas verifica-se a dominância do Li em todas as amostras (Estabelecimento Termal do Cró: 554 a 707 µg L⁻¹; Estabelecimento Termal de Manteigas: 140 a 161 µg L⁻¹; Estabelecimento Termal de Longroiva: 423 a 808 µg L⁻¹). O Li apesar de ocorrer em minerais tem uma abundância diminuta na crosta terrestre (0,0065 %). Este pode ser encontrado como elemento vestigial no feldspato de potássio, biotite, anfíbolas e minerais argilosos, e em pegmatitos em minerais como a ambligonite, litiofilite e lepidolite. Apesar do lítio reagir com a água e na sua forma elementar não ser muito solúvel, os seus compostos são relativamente solúveis. Vários estudos indicam que o Li tem propriedades terapêuticas, principalmente no tratamento da desordem bipolar. Quando ingerido este elemento é distribuído pelo sistema nervoso central e interage com os neurotransmissores e recetores, podendo até melhorar as doenças degenerativas (Marmol, 2008; Quiroz et al 2010).
- i) De referir que em relação aos restantes elementos vestigiais as águas do Estabelecimento Termal de Manteigas apresentam concentrações em As que podem ser consideradas elevadas (90.1-102 µg L⁻¹ - tendo em consideração o valor limite para águas de consumo humano – 10 µg L⁻¹). Destacam-se ainda as concentrações mais elevadas em Al (15,9-16,9 µg L⁻¹) e Mo (7,85-8,85 µg L⁻¹). As águas do Estabelecimento Termal do Cró distinguem-se por apresentarem concentrações em Mn (18,2-51,4 µg L⁻¹) e W (79,5-82,4 µg L⁻¹) superiores às concentrações das outras amostras de água. As amostras de água de Longroiva apresentam concentrações em Ba (19,8-26,3 µg L⁻¹) mais elevadas do que as do Cró e Manteigas.

Estas assinaturas geoquímicas resultam do percurso das águas em profundidade e da interação entre a água e a rocha.

6.4 - Classificação da fácies hidroquímica das águas analisadas

Os resultados das análises químicas foram projetados no diagrama de Piper apresentado na figura 6.6. De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar que as amostras de água dos três Estabelecimentos Termais são tendencialmente bicarbonatadas sódicas.

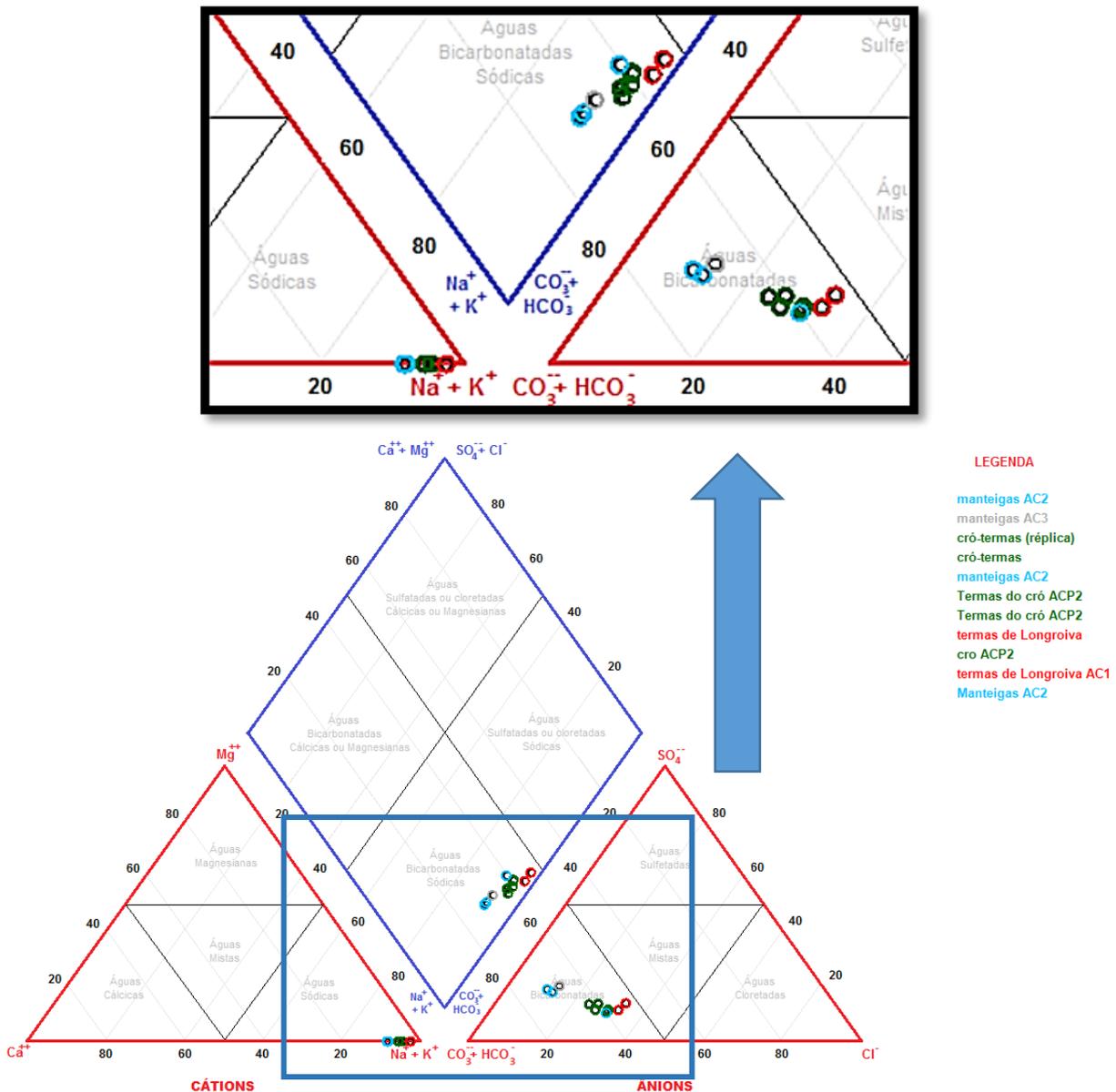


Figura 6.6 - Diagrama de Piper obtido através das amostras em estudo (a verde – Estabelecimento Termal do Cró; a azul – Estabelecimento Termal de Manteigas; a vermelho - Estabelecimento Termal de Longroiva)

Os diagramas de Stiff obtidos (Figuras 6.7 a 6.9) ajudam a confirmar as características químicas dos resultados obtidos do diagrama de Piper.

Da análise dos diagramas verifica-se que existe uma constância nas características químicas das águas analisadas refletida na semelhança dos polígonos obtidos para cada um dos Estabelecimentos Termais e para as diferentes colheitas. Consta-se ainda que as águas dos Estabelecimentos Termais estudados apresentam características químicas composicionais, bicarbonatadas sódicas, apesar das águas do Estabelecimento Termal de Manteigas serem menos mineralizadas.

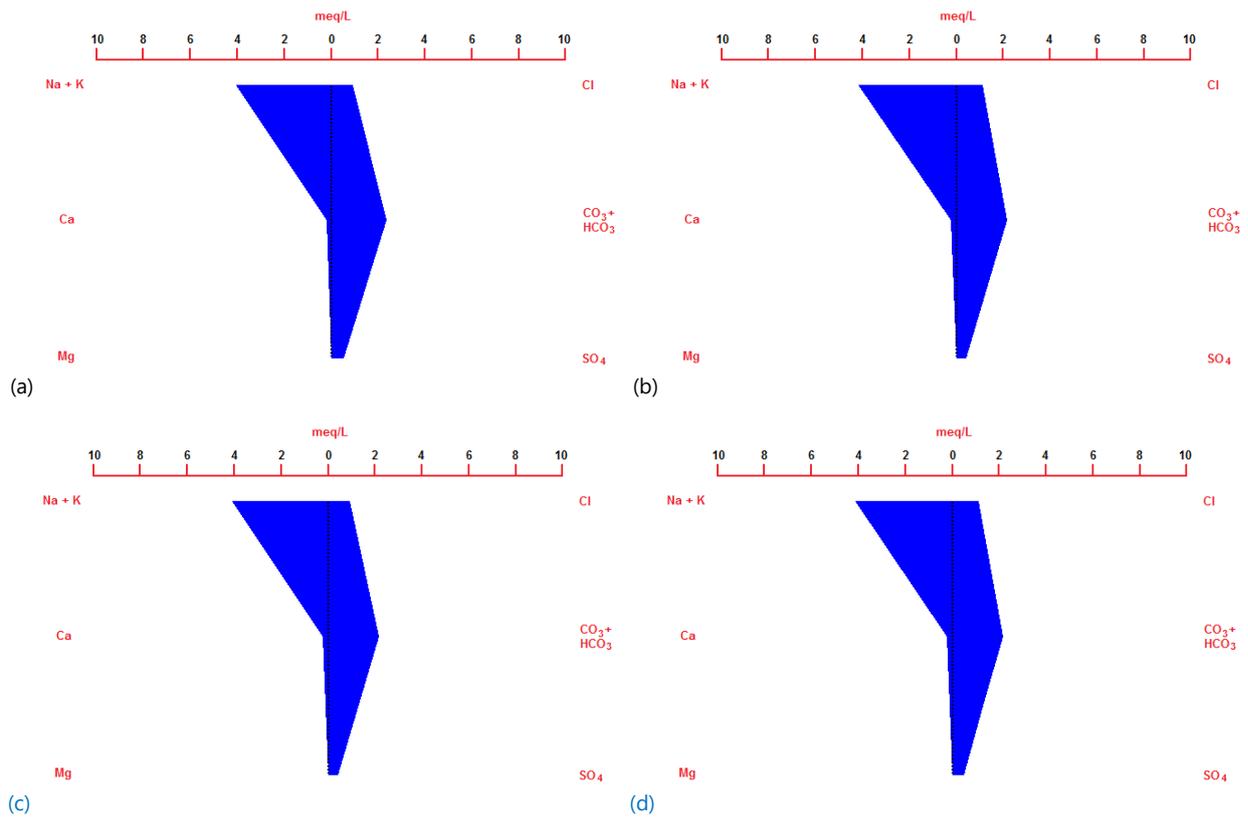


Figura 6.7 – Diagramas de Stiff das amostras de água do Estabelecimento Termal do Cró: (a) 1ª colheita; (b) 2ª colheita; (c) 3ª colheita; (d) 4ª colheita

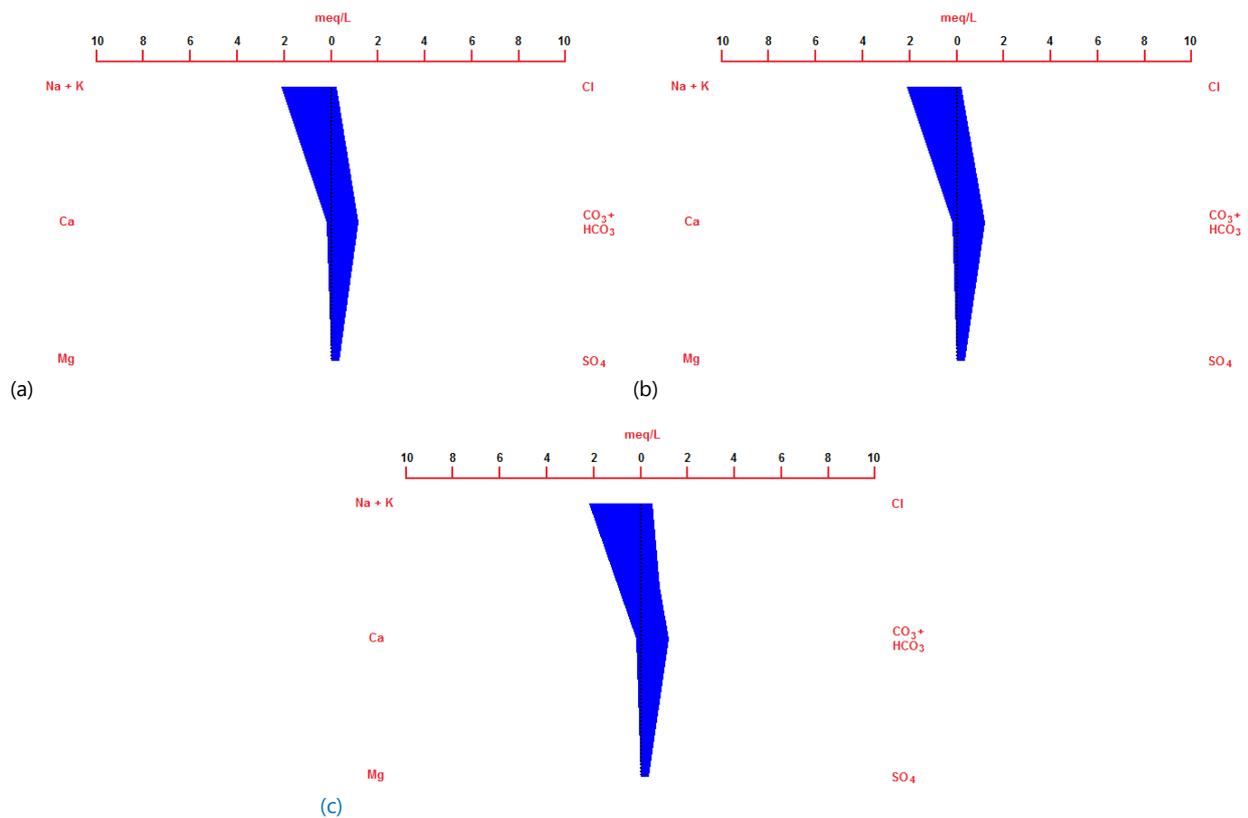


Figura 6.8 – Diagramas de Stiff das amostras de água do Estabelecimento Termal de Manteigas: (a) 1ª colheita; (b) 2ª colheita; (c) 4ª colheita.

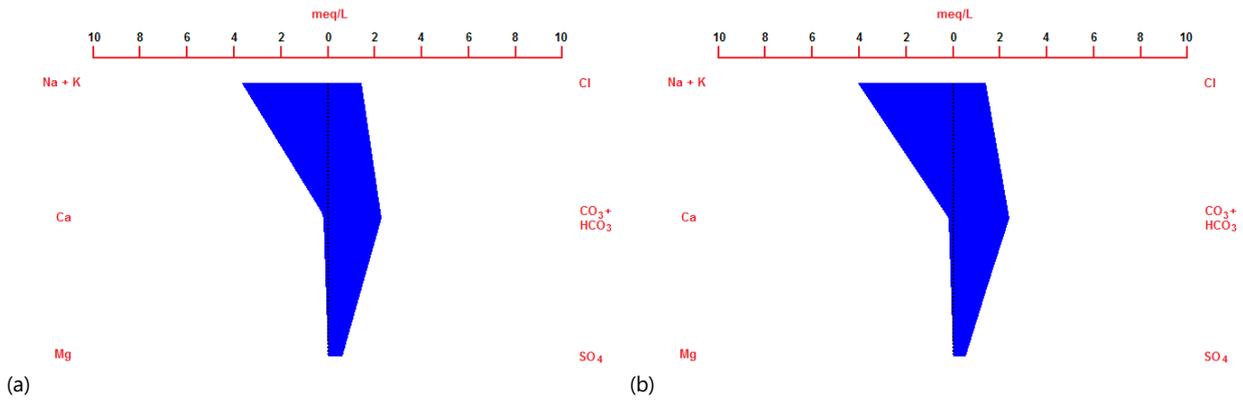


Figura 6.9 – Diagramas de Stiff das amostras de água do Estabelecimento Termal de Longroiva: (a) 3ª colheita; (b) 4ª colheita.

6.5. Modelação das espécies químicas dissolvidas e cálculo dos Índices de Saturação

Com a intenção de analisar as espécies predominantes que possam ter impacto positivo ou negativo em termos de saúde, foram determinadas as espécies químicas dissolvidas e os respetivos Índices de Saturação (I.S.) de As e S através da utilização do programa PHREEQC. No caso do As foi dada particular atenção aos resultados das análises das águas das Estabelecimento Termal de Manteigas por estas apresentarem concentrações elevadas.

A figura 6.10 apresenta os resultados para as diferentes espécies nas amostras das 3 colheitas realizadas em Manteigas.

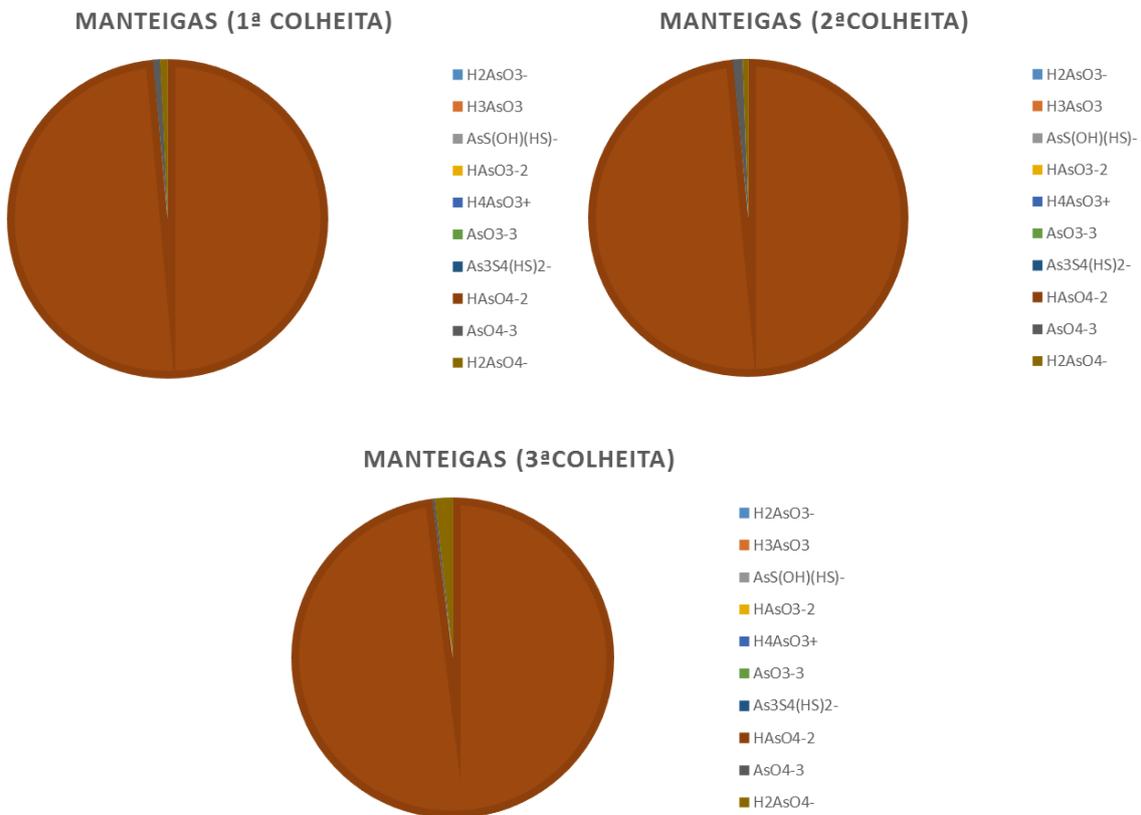


Figura 6.10 - Espécies químicas dissolvidas de As nas amostras de água do Estabelecimento Termal de Manteigas.

Da análise da figura constata-se que o As está na forma de HAsO_4^{2-} . Os resultados indicam também a presença de H_2AsO_3^- , que apesar de ser o menos dominante nas águas termais, pode ser mais tóxico que o arsénio (+5).

Em relação às espécies químicas de S também foram analisados os resultados das amostras de água obtendo a seguinte distribuição das espécies (Figura 6.10).

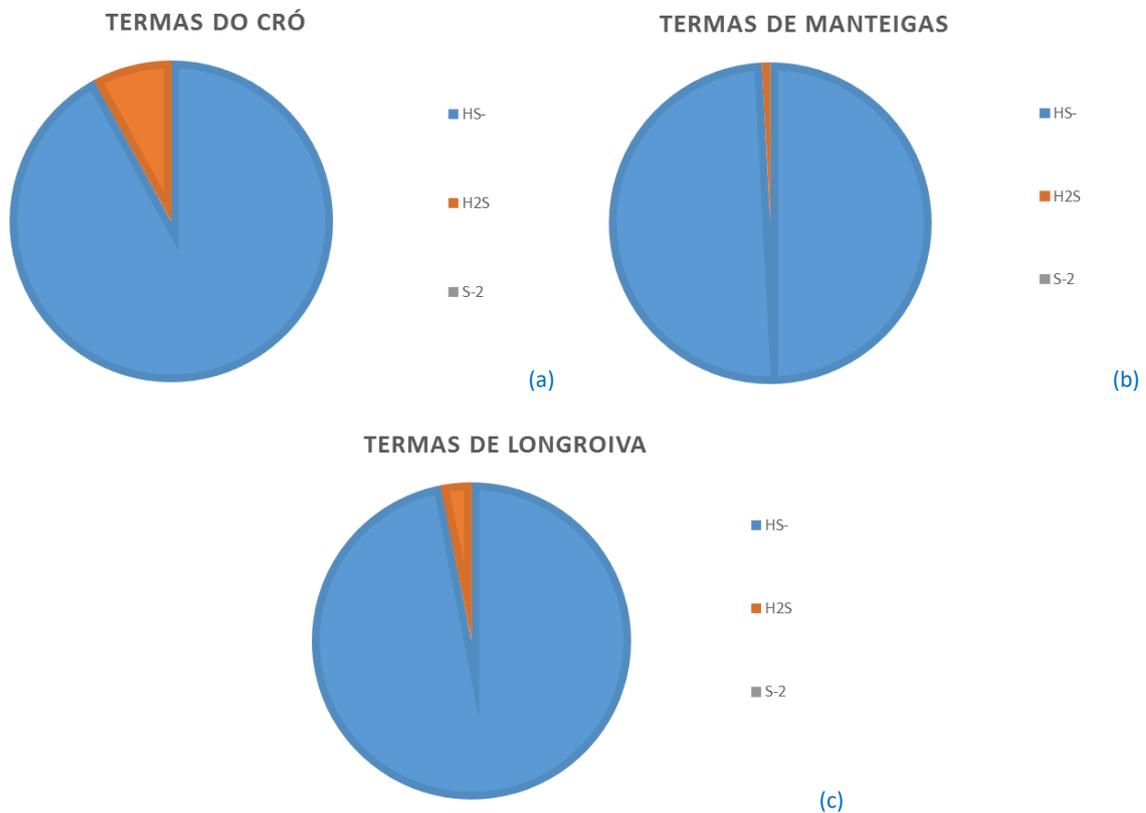


Figura 6.11 - Espécies químicas dissolvidas de S: (a) Estabelecimento Termal do Cró; (b) Estabelecimento Termal de Manteigas; (c) Estabelecimento Termal de Longroiva

Da análise da figura podemos concluir que só estão presentes as formas HS^- (dominante) e H_2S nas amostras de água dos três Estabelecimentos Termais. Como sabemos as amostras de água com maiores concentrações de S são as do Estabelecimento Termal de Longroiva. Contudo, através da análise dos gráficos da figura 6.10 podemos verificar que as amostras de água do Estabelecimento Termal do Cró são as que, comparativamente, apresentam uma maior percentagem de S na forma de H_2S , apesar de se verificar que é nessas amostras onde a preservação é mais difícil.

Foram também calculados os índices de saturação para as águas em estudo relativamente as fases sólidas. Os valores obtidos mostram que as fases minerais passíveis de precipitar, tendo em consideração as características físico-químicas das águas analisadas, são a goethite (hidróxido de ferro), hematite e magnetite (óxidos de ferro) que têm uma grande capacidade de adsorção e afinidade com o arsénio. Em todas os Estabelecimentos Termais constata-se, também, que há uma ligeira tendência para a precipitação de pirite, esfalerite e enxofre. Para o Estabelecimento Termal de Manteigas os resultados indicam também a possibilidade de precipitação de aragonite e calcite e para os Estabelecimentos Termais de Longroiva e do Cró a possibilidade de precipitação de fluorite.



CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E ESTUDOS FUTUROS

Com o intuito de melhorar o conhecimento de certos recursos hidrominerais e simultaneamente relacionar a composição química com a sua ação terapêutica foi realizado este trabalho, que incidiu sobre o estudo hidrogeoquímico das águas minerais dos Estabelecimentos Termais do Cró, Manteigas e Longroiva, e a avaliação da concentração do gás que lhes confere o efeito terapêutico.

Os três Estabelecimentos Termais em estudo encontram-se a nordeste do país no distrito da Guarda. Enquadram-se na unidade hidrogeológica do maciço antigo, em ambientes metassedimentares e/ou granitoides. Sabendo que as características hidroquímica das águas subterrâneas refletem a composição mineralógica das rochas que as contêm foram feitas várias colheitas e análises, podendo assim realçar alguns aspetos conclusivos para as águas termais em estudo.

A consulta bibliográfica realizada no início do trabalho indicou claramente que estas águas se enquadram no grupo das águas sulfúreas e que estas têm ação terapêutica resultante essencialmente das formas reduzidas de enxofre nomeadamente o gás H_2S . Dado que se trata de uma espécie altamente instável do ponto de vista químico e o seu doseamento correto levanta ainda algumas questões designadamente, na metodologia de preservação, de transporte e de análise, realizou-se, neste trabalho, um estudo metodológico para a determinação das concentrações do H_2S com várias abordagens em termos de tipo colheita e preservação assim como na análise comparando os resultados obtidos *in situ* e em laboratório.

Neste trabalho optou-se por utilizar a potenciometria como método de medição. Os resultados permitiram concluir que o equipamento é fácil de manusear e que a medição *in situ* é simples obtendo-se uma estabilização rápida dos valores de potencial. Este método é mais simples que o método iodométrico, único método usado até agora utilizado para determinar a concentração das formas reduzidas de enxofre.

Como conclusão geral do ensaio metodológico pode-se afirmar que o método potenciométrico é um método fiável. Assim, em relação a esta parte do trabalho e devido escassez de estudos similares, recomenda-se como metodologia a utilização de frascos de vidro para a amostragem e que as leituras sejam realizadas *in situ* utilizando a solução SAOB. Caso não seja possível a realização das leituras no local a preservação das amostras deve ser efetuada utilizando a solução SAOB e que se deve adicionar o reagente do recipiente imediatamente antes da colheita da amostra.

As principais causas de erro resultam de falhas no procedimento, demasiado tempo de armazenamento, erro nos cálculos. Pode também ocorrer problemas com a estabilidade do reagente de preservação.

Do estudo realizado conclui-se que os Estabelecimentos Termais apresentam concentrações distintas de H_2S e que as águas do Estabelecimento Termal de Longroiva são as que apresentam as maiores concentrações. Os resultados mostraram também variações nas concentrações obtidas devidas ao próprio método de análise (pelo que se recomenda a medição das concentrações em várias réplicas) para além das possíveis variações sazonais na composição da própria água.

A análise comparativa dos resultados dos três Estabelecimentos Termais revela alguma semelhança dado que, o pH varia na ordem dos 8,2-8,9, o que confere um caráter alcalino às águas. Os valores negativos do

potencial redox negativo (-141 mV a -235 mV) mostram que estamos em presença de ambientes redutores. As amostras de água são fracamente mineralizadas.

As águas termais em estudo diferem da temperatura dado que as do Estabelecimento Termal do Cró são frias, mas as dos Estabelecimentos Termais de Manteigas e Longroiva são mesotermiais.

O anião dominante é o bicarbonato, sendo o sódio o catião dominante. Esta dominância confere a todas as amostras de água em estudo uma fácies hidroquímica bicarbonatada sódica. As amostras de água em análise apresentam também concentrações com significado em alguns elementos menores. O Li é um dos elementos que se destaca e poderá ser um elemento com interesse para uso terapêutico. Os resultados indicam na maioria dos casos que não ocorreram variações significativas na composição química das águas.

Todos os Estabelecimentos Termais apresentam formas reduzidas de enxofre, como o HS^- e H_2S com mais de 1mg L^{-1} , conferindo também um carácter sulfúreo às águas.

Os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com os apresentados por Teixeira (2012).

Para uma amostra satisfazer os requisitos de qualidade, os valores da análise têm que ser iguais ou inferiores aos valores paramétricos fixados na legislação em vigor. Sabendo que em Portugal, o Decreto-lei que estabelece as concentrações limites para os parâmetros que têm a capacidade de influenciar negativamente a saúde humana ou de alterar a qualidade das águas de consumo, é o DL 306/2007 de 27 de agosto. Este além de estar ajustado à realidade nacional, também é influenciado por Diretivas da União Europeia. A análise dos resultados permitiu concluir que todos os outros estão muito abaixo do valor paramétrico estipulado com exceção do elemento F.

Com o uso do programa PHREEQC foi possível avaliar quais as espécies químicas presentes assim como os respetivos índices de saturação. Os resultados obtidos permitiram constatar que as águas do Estabelecimento Termal de Manteigas apresentam concentrações elevadas de As mas que este elemento se encontra maioritariamente na forma menos tóxica. Por outro lado, as espécies de S presentes nas águas estudadas são o HS^- e H_2S (esta em maior quantidade no Estabelecimento Termal do Cró). Os valores dos IS calculados mostram que as fases minerais, mais importantes, passíveis de precipitar a partir das águas analisadas são a pirite, esfalerite e o enxofre.

As águas dos três Estabelecimentos Termais apresentam características físico-químicas distintas pelo que poderão ser potenciadas para tratamentos terapêuticos específicos (a avaliar em estudos futuros). Todos os Estabelecimentos Termais apresentam concentrações em Li que podem ser uma mais-valia para o tratamento de outras patologias.

Considerando que este trabalho é uma proposta para o uso de um novo método para se determinar a concentração de H_2S nas águas termais sugerem-se os seguintes trabalhos futuros:

- a) Fazer uma colheita mensal, durante um ano, para determinar *in situ* as concentrações de H_2S e avaliar a variação das concentrações devido às variações climáticas;
- b) Comparar os resultados das determinações potenciométricas com outros métodos laboratoriais, tais como, a Cromatografia Iónica ou o método do azul-de-metileno.
- c) Alargar o estudo a outros Estabelecimentos Termais de forma a avaliar a variação das concentrações de H_2S com o gradiente de temperatura (por exemplo S. Pedro do Sul).

Considerando que o nosso País possui uma grande gama de recursos hidrominerais e de se reconhecer que muitos destes recursos contêm efeito terapêutico, estes estudos são fundamentais para se conhecer de forma mais aprofundada as potencialidades destas águas. Este conhecimento, por outro lado, é necessário dado que este recurso excepcional deve ser uma opção reconhecida para certos tratamentos.

Este trabalho permitiu ter uma visão integral da temática das águas termais, desde a sua captação até a sua análise laboratorial culminando com o tratamento dos dados. Este trabalho foi importante porque permitiu o aprofundamento do conhecimento sobre o funcionamento dos Estabelecimentos Termais e sobre as diferentes aplicações terapêuticas das águas minerais naturais (águas termais). Por outro lado, permitiu desenvolver competências na área da investigação e aprofundar conhecimentos na temática da hidrogeoquímica das águas termais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abe, K., Kimura, H. (1996). The possible role of hydrogen sulfide as an endogenous neuromodulator. *J Neurosci*, 16, 1066–1071.
- Acciaiuoli, L.M.C. (1952). *Le Portugal Hydromineral*. Lisbonne, IV, 248 p.
- Alexandre, C.M.C. (2003). *Estudo Historiográfico do Estabelecimento Termal do Cró*. 5-11.
- Alizadeh, A., Guliyev, I.S., Kadirov, F.A. & Eppelbaum, L.V. (2016). *Geosciences of Azerbaijan. Volume II: Economic Geology and Applied Geophysics*.
- Almeida, A. & Almeida, J.D. (1970). *Inventário Hidrológico de Portugal*, Instituto de Hidrologia de Lisboa.
- Almeida, C. e Calado, C. (1993). Chemical components of deep origin in sulphide waters of the Portuguese sector of the Hesperian massif. In *Memoires of the 24th Congress International Association of Hydrogeologists*, 377-387.
- Almeida, C., Mendonça, J.J.L., Jesus, M. R., & Gomes, A. J. (2000a). *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental- Orla Ocidental (O)*. Instituto da Água. 134 – 155.
- Almeida, C., Mendonça, J.J.L., Jesus, M. R., & Gomes, A. J. (2000b). *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental- Maciço Antigo (A)*. Instituto da Água, 41. Documento acedido a 13/09/2016 e disponível em: http://snirh.pt/snirh/download/aquiferos_PortugalCont/Introducao_Macico_Antigo.pdf
- Almeida, C., Mendonça, J.J.L., Jesus, M.R., & Gomes, A. J. (2000c). *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental- Orla Meridional (M)*. Instituto da Água, 41.
- Almy, L.H. (1925). A method for the estimation of hydrogen sulfide in proteinaceous food products. *Am. Chem. Soc.*, 47, 1381-1390.
- Amado F., Ferreira da Silva E., Costa Duarte A., Cardoso Fonseca E., (1989). Aplicação da cromatografia iónica no controle da qualidade das águas. *Geociências-Revista Universidade de Aveiro* 4 (1), 87-5.
- Arango, C.S.J. (2001). *Hidrología médica y terapias complementarias*. Universidad de Sevilla.
- Aupy, G. (1988). *Abrege de crenotherapie et de climatologie*. Fédération Thermale et Climatique Française.
- Bailey, R.A., Clark, H.M., Ferris, J.P., Krause, S. & Strong, R.L. (2002). *Chemistry of the Environment*. Second edition, Academic Press, London.
- Barata, A.J. & Filipe, M.J. (1999). *Roteiro das Termas de Portugal*. Lisboa: Caminho.
- Barreira, F.C., Leal, R.S., Silva, J.J.R., Soares, M.I.V., Teixeira, V., Veiga, J. (1968). *Revista Portuguesa de Química*. 10, 129 – 192.
- Benoiel, M.J., Fernando, A.L.A.C. & Diegues, P. (2014). *Prevenção e Controlo de Legionella nos Sistemas de Água*. Instituto Português da Qualidade em parceria com a EPAL, Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A 2º Edição.
- Brooks, G.F., Carroll, K.C., Butel, J.S. & Morse, S.A. (2010). *The growth, survival, & death of microorganisms in Jawetz, Melnick, & Adelberg's Medical Microbiology*, San Francisco: McGraw Hill, 88-104.
- Budd, M.S. & Bewick, H.A. (1952). Photometric determination of sulfide and reducible sulfur in alkalies. *Anal. Chem.*, 24, 1536-1540.
- Calado, C. (1995). *Notícia explicativa da carta de nascentes minerais do atlas do ambiente*. Lisboa: Direção Geral de Ambiente.
- Calado, C. (1992). *Carta de Nascentes Minerais. Atlas do Ambiente*. Direção-Geral dos Recursos Naturais, Lisboa.
- Carbajo, J.M. & Maraver, F. (2016). Absorção cutânea de sulfureto de hidrogénio. *Revista Fatores de Risco: Sociedade Portuguesa de Cardiologia*, 54–62
- Carvalho, J.A.F; Serrano, J.A.P.F & Gomes, L.M.F. (2004). *Prospecção e Pesquisa de Água Subterrânea no Graben de Longroiva. Considerações sobre alguns elementos da legislação atual. (7º Congresso da Água)*, 20.
- Carvalho, M.R., Cruz, J.V., Almeida, C. & Silva, M.O. (1990). Hidrogeoquímica das águas dos granitos hercínicos das Beiras. In *Geolis, Rev. da Sec. de Geol. Ec. e Aplic.*, IV (1,2), 229-248.
- Cavaleiro, V.P., Gomes, L.F. & Riscado, J.C (2006). *Aspectos Geoambientais e Cartografia de vulnerabilidade das Termas - Caldas do Cró com recurso aos Sistemas de Informação Geográfica*. Figueira da Foz. 8º Congresso da Água - Água, Sede de Sustentabilidade.
- Chou, S.J. (2003). *Concise International Chemical Assessment Document 53 Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects*. World Health Organization.
- Cline, J.D. (1969). *Spectrophotometric Determination of Hydrogen Sulfide*. Department of Oceanography, University of Washington, Vol. 14, 454–458.
- Cortez, J.A. (2012). *Águas Minerais Naturais e de Nascente da Região Centro*. Mare Liberum - Editora, para a FEDRAVE.
- Coruzzi, G. Venturi, N. & Spaggiari S. (2007). *Gastrointestinal safety of novel nonsteroidal antiinflammatory drugs: selective COX-2 inhibitors and beyond*. *Acta Biomed.* 78(2), 96-110.
- Costantino, M., Giuberti, G., Caraglia, M., Lombardi, A., Abbruzzese, G. M., Ciani, F. & Lampa, E. (2009). Possible antioxidant role of SPA therapy with chlorine–sulphur– bicarbonate mineral water. *Amino Acids*, 36, 161-165.
- Crombie, D.J., Moody, G.J. & Thomas, D.R. (1975). *Observations on the Calibration of Solid-State Silver Sulphide Membrane Ion-Selective Electrodes*. *Anal. Chim. Acta*, 80, 01.

- Cruz, J. (1996). Breve caracterização das ocorrências termais com temperatura superior a 20°C em Portugal Continental. *Boletim de Minas*. Lisboa: DGGM. 33:2, 129-137.
- Cruz, J.F.A. (2007). Engarraamento de Águas Minerais Naturais e de Nascente e Termalismo em 2006. In *Boletim de Minas*, vol. 42, pp. 67-90.
- Cunha, P.P. & Pereira, D.I. (2000). Evolução Cenozóica da área de Longroiva-Vilariça (NE Portugal). *Ciências da Terra (UNL)* - Lisboa, 89-98.
- Custódio, E. & Llamas, M. (1996). *Hidrología subterránea*. Tomo I y II. Barcelona: Omega.
- Custódio, E. & Llamas, M. (2001). *Hidrología subterránea*. 2ª ed. Vol. 1. Barcelona: Omega.
- Custódio, E. & Llamas, M. R. (1983). *Hidrogeología Subterránea*. Vol I e II, 2ª Edição. Ed. Omega, Barcelona, 2350 p.
- D'Almeida A. & De Almeida J. (1975). *Inventário Hidrológico de Portugal*. 3ºVolume. Beira Alta. Instituto de Hidrologia de Lisboa.
- Diegues, P. & Martins, V. (2010). *Águas termais - riscos e benefícios para a saúde*. Direção-Geral da Saúde.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S. & Greenberg, A.E (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*.
- Eto, K., Asada, T. Arima, K. Makifuchi, T. & Kimura, H. (2002). Brain hydrogen sulfide is severely decreased in Alzheimer's disease. *Biochem Biophys Res Commun*. 293(5), 1485-1488.
- Fagnani, E., Guimarães, J.R., Grassi, M.T., Fadini, P.S (2012). Controle da Qualidade na Determinação Potenciométrica de Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (sva).
- Fawell, J., Lund, U., & Mintz, B. (2007). *Hydrogen Sulfide in drinking water*. Geneva: World Health Organization.
- Feitosa, F.A.C. & Filho, J.M. (2000). *Hidrogeologia. Conceitos e Aplicações*. Fortaleza (Brasil), CPRM, Serviço Geológico do Brasil. Adições de Padrão. *Quim. Nova*, 35(4), 832-836.
- Ferreira Gomes, L. M., Coelho Ferreira, P. J. & Dias Morgado, S. L. (2014). Controle de Qualidade do Recurso das Termas de Longroiva, *Boletim de Minas, Direcção Geral de Energia e Geologia* 49 (1), 3-15.
- Fetter, C.W. (2001). *Applied Hydrogeology* 4th ed. New York Macmillan Publishing Company.
- Fischer, E. (1883). Bildung von Methylenblau als Reaction auf Schwefelwasserstoff. *Chem. Ber.*, 26: 2234-2236.
- Flurin, R. & La Tour, J. (1986). *Mieux comprendre les cures thermales*. Paris: Expansion Scientifique Française.
- Fogo, J.K., & Popowsky, M.M. (1949). Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide. *Anal. Chem*, 21, 732-734.
- Forero, B.A. (2009). Avaliação da Resistência à Corrosão sob Tensão e Suscetibilidade à Fragilização por Hidrogênio de Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço API X-80. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica.
- Frant, M.S. & Roos, J.W. Jr. (1996). IN: Fricke, G.H. & Huntz, M.J. (1977). Inexpensive Solid-State Ion-Selective Electrode for Student Use. *J. of Chem. Educ.* 54, nº 8, 517-520.
- Gastmans, D., Alberto, M., Bufon, A.G.M., Moraes, F.T., Santos, M.M., Silva, J.R.M., Chang, H.K. (2005). Implicações hidroquímica da interação rocha – água: interpretações através da representação gráfica de análises químicas de águas subterráneas, Encontro Nacional de Perfuradores de Poços 2, II Simpósio de Hidrogeologia do Sudeste. (19), 1-18.
- Gomes, L.F., Daniel, J.M., & Cavaleiro, V.P (2001). Recurso Hidromineral de Longroiva-como uma Nova Água Mineral Termal Natural. Vila Real: || Seminário- Recursos geológicos, Ambiente e Ordenamento do Território.
- Gonzalez, J.A.M. & Mosqueira, M.L.M. (2009). *Técnicas hidrotermales y estética del Bienestar*. Editorial Paraninfo.
- Guedes, J.F. (2012). *A captação de Recursos Hidrominerais*. Mare Liberum-Editora.
- Guenther, E.A., Johnson, K.S. & Coale, K.H. (2001). Direct Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Total Sulfide and Iodide in Natural Waters, *73(14)*, 3481-3487.
- Guo, W., Cheng, Z., & Zhu, Y. (2013). Hydrogen sulfide and translational medicine. *Nature Publishing Group*, 34 (10), 1284-1291. Acedido a: 15/10/2016, disponível em: <https://doi.org/10.1038/aps.2013.127>
- Hem, J.D. (1985). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters*. U. S. Geological Survey Water Supply Paper 2254. 272p.
- Hérisson, C. (1989). *Crénothérapie et readaptation*. Paris: Masson.
- Hindi, E.C. (2007). *Hidroquímica e hidrotermalismo do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Paraná*. 156p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental) Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.
- HSDB (1998). *Hazardous substances data bank*. Bethesda, MD, National Library of Medicine, National Toxicology Program.
- Hu, L.F., Lu, M., Tiong, C.X., Dawe, G.S., Hu, G. & Bian, J.S. (2010). Neuroprotective effects of hydrogen sulfide on Parkinson's disease rat models. *Aging Cell*. 9(2), 135-46.
- Keller-lehmann, B., Corrie, S., Ravn, R., Yuan, Z. & Keller, J. (2006). Preservation and Simultaneous Analysis of Relevant Soluble Sulfur Species in Sewage Samples. *Advanced Wastewater Management Centre, University of Queensland*.
- Kerr KG & Snelling A. M (2009). *Pseudomonas aeruginosa: a formidable and ever-present adversary*. *J Hosp Infect* 73: 338-344.
- Kimura, H. (2013). Physiological role of hydrogen sulfide and polysulfide in the central nervous system. *Neurochem Int*. 63(5), 492-7.
- Kimura, H. (2014). Hydrogen Sulfide and Polysulfides as Biological Mediators. *Molecules*, 19: 16146-16157

- Knudsen, B. L. (2003). Toward Zero Environmental Impact of the Produced Water. Society of Petroleum Engineers, 1-6.
- Kubáň, V., Dasgupta, P.K. & Marx, J.N. (1992). Nitroprusside and methylene blue methods for silicone membrane differentiated flow injection determination of sulfide in water and wastewater. *Anal Chem*, 64, 36–43.
- La Moreaux, P.E & Tanner, J.T. (2001). *Spring and bottled waters of the world. Ancient history, source, occurrence, quality and use.* Springer-Verlag.
- Largo, R. (1998). *La curación por el agua: Hidroterapia y Crenoterapia.* Madrid: Libsa.
- Li, L., Hsu, A. & Moore, P.K. (2009). Actions and interactions of nitric oxide, carbon monoxide and hydrogen sulphide in the cardiovascular system and in inflammation — a tale of three gases! *Pharmacol Ther*, 123: 386–400.
- Lima, A. (2011). *Origens do Fluido e da Mineralização das Águas Sulfúreas.* Universidade do Minho, 29-48.
- Livro Branco (2015). *Águas Minerais Naturais e Águas de Nascente*, Associação Portuguesa dos Industriais de Águas Minerais Naturas e de Nascente, 1-76. Acedido a: 16/09/2016, disponível em: <https://repositorio.ipbeja.pt/bitstream/123456789/726/4/>
- Lloyd, J.W. & Hethcote, J.A. (1985). *Natural Inorganic Hydrochemistry in relation to Groundwater. An introduction.* Oxford, Clarendon Press, 295p.
- Lourenço, C & Cruz, J. (2005). Aproveitamentos geotérmicos em Portugal Continental. XV Encontro Nacional do Colégio de Engenharia Geológica e de Minas da Ordem dos Engenheiros. Ponta Delgada.
- Lourenço, C. e Cruz, J. (2006). Os Recursos Geotérmicos de Baixa Entalpia em Portugal Continental e seu Tipo de Aproveitamento. In *Boletim de Minas*, vol. 41 pp. 175-186.
- Louro, M. R. (1995). *O Culto das Águas.* Edições INAPA.
- Luan, H., Zhao, Z., Zhao, Q., Zhu, P., Xiu, M., Ji, Y. & Ji, Y. (2012). Hydrogen sulfide post conditioning protects isolated rat hearts against ischemia and reperfusion injury mediated by the JAK2 / STAT3 survival pathway. 45, 898 – 905. Acedido a: 08/11/2016, disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-879X2012007500090>
- Mainier, F.B. & Rocha, A.D.A. (2003). H₂S: Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação de Enxofre. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro.
- Mainier, F.B. & Viola, E.D.M. (2005). O Sulfeto De Hidrogénio (H₂S) e o Meio Ambiente, Universidade Federal Fluminense, INMETRO/LATEC (UFF). II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT.
- Maisonneuve, J. & Rislér, J.J. (1974) Le gaz carbonique Hydrothermal en Auvergne. *Revue des Sciences Naturelles d'Auvergne*, 40 (1-4), 27-47.
- Mangorinha, J. (2000). *O Lugar das Estabelecimento Termal.* Livros Horizonte.
- Marg, O. P., & Khas, H. (1999). *Standard Analytical Procedures for Water Analysis*, 110016. Hydrology Project.
- Marmol, F. (2008). Lithium: Bipolar disorder and neurodegenerative diseases. Possible cellular mechanisms on the therapeutic effects of lithium. *Prog Neuro-psychopharma Biol Psych* 32:1761-1771.
- Marques, J.M.V.V.B. (1999). *Geoquímica dos fluidos e da interação água-rocha: os casos das águas mineralizadas quentes e frias de Chaves, Vilarelho da Raia, Vidago, e Pedras Salgadas.* Tese de doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 276 p.
- Marques, J.E., Marques, J.M., Chaminé, H. L., Gomes, A.A., Fonseca, P.E., Carvalho, J.M., Carreira, P.M., Graça, R., Aires-Barros, L. & Borges, F.S. (2003). Nascente termal do Poço Quente (Granjão- Caldas de Moledo, Norte de Portugal): morfoestrutura, geoquímica e hidrogeologia. *Cadernos Lab.Xeológico, Corunã*, Vol. 28, 147-172.
- Marques, J.M. (2012) O Papel dos recursos hidrominerais e geotérmicos na economia Portuguesa. *Revista Ingenium*, 131: 31-33.
- Martins, A.I.F. (2012). *Estudo de condicionantes e reabilitação do parque termal do Cró.* Dissertação de Mestrado. Arquitectura. Universidade da Beira Interior.
- Mendes, B. & Oliveira, J.F.S. (2004). *Qualidade da água para consumo humano*, Lidel – Edições Técnicas, Lda.
- Mendes, E., Gomes, L.M.F. & Melo, M.T.C. (2008). Contributo para a caracterização hidrogeológica das águas subterrâneas do maciço granítico da Serra da Estrela, 61 – 71.
- Mesquita, F. D. (2013). *Avaliação Farmacológica de compostos híbridos. Anti-inflamatórios e analgésicos não esteróides. Doadores de Sulfeto de Hidrogénio na artrite e dor crónica.* São Paulo: Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências Biomédicas: Universidade de São Paulo.
- Messina, B., Tirri, G., Fraioli, A., Grassi, M. & Valserra, M.D.B.D. (1999). Medicina Termale e Termalismo. In *Caleidoscopio Italiano, Italia: Medical Systems SPA Vol. 17*, 5-61.
- Midões, C., & Fernandes, J. (2006). *Água Subterrânea - Conhecer para Proteger e Preservar.* Projeto N° P-IV-1052 do Programa Ciência Viva, 1-24.
- Moita, C.T. (2011). *Caracterização da atividade bactericida da água termal do Cró.* Tese de Mestrado em Microbiologia da Universidade de Aveiro, 92 pp.
- Morais, P.V. & Costa, M.S. (2012). *Microbiologia das águas minerais naturais.* Mare Liberum-Editora.
- Morette, A. (1971). *Chimisme et Biochimisme des Eaux Sulfurées.* La Presse Therm.Et Clim.

- Nascimento, M.L.P.R. (1999). Preservação da Qualidade das Águas Minerais Naturais e Águas de Nascente.
- National Health and Welfare Canada. (1978). Guidelines for Canadian drinking-water quality—supporting documentation. Ottawa.
- National Research Council (1979). Current Issues and Studies. USA: National Academy of Sciences.
- Noronha, F. M. P. (1983). Estudo Metalogenético da Área Tungstífera da Borralha. Dissertação para obtenção do grau de Doutor. Fac. Ciências da Univ. do Porto, Porto, p. 418.
- NP. (1966). Colheita das Amostras para análise físico-química. In NP - 409, (ed. I. P. d. Qualidade).
- Olina, M., Valletti, P. A., Pia, F., Toso, A., Borello, G., Policarpo, M. & Garavelli, P. L. (2008). Indicazioni idrologiche nella terapia delle faringiti. *Recent. Progr. Med.* 99, 314-321.
- Oliveira, A.S., Almeida, S.M.S., Reis, A.R., Alencão, A.M.P., Sousa, L.M.O. & Lourenço, J.M.M. (2012). Águas minerais de Trás-os-Montes e Alto Douro (NE de Portugal): sistematização e aproveitamentos. Para conhecer a terra: Memórias e Notícias de Geociências no Espaço Lusófono. Imprensa da Universidade de Coimbra.
- ORION RESEARCH INC (1991). Sulphide Ion Electrode Instruction Manual, Model 94-16.
- Ottaviano, G., Marioni, G., Staffieri, C., Giacomelli, L., Marchese-Ragona, R., Bertolin, A. & Staffieri, A. (2010). Effects of sulfurous, salty, bromic, iodine thermal water nasal irrigations in nonallergic chronic rhinosinusitis: a prospective, randomized, double-blind, clinical, and cytological study. *Am. J. Otolaryngol.*, 32, 235-239.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water Resources Investigations.
- Passali, D., Passali, G.C. & Lauriello, M. (2007). Linee Guida relative alla procedure terapeutiche termali attinenti la specialità di otorinolaringoiatria. *Ata Otorhinolaryngol. Ital.* 1, 6-13.
- Pessoa, J.C. (1993). Cromatografia: Técnicas experimentais. Departamento de Engenharia Química, IST.
- Picoto, A. (1996). Mineral water and spas in Portugal. *Clin. Dermatol.* 14, 636-639.
- Quiroz, J.A., Machado-Vieira, R., Zarate, J.R.C.A. & Manji, H.K., (2010). Novel insights into lithium's mechanisms of action: Neurotrophic and neuroprotective effects. *Neuropsychobiol.* 62, 50-60.
- Rebello, H. (2012). Águas Termais em Portugal: Indicações Terapêuticas e modos de Utilização. Instituto Nacional da Saúde. Departamento de Saúde Ambiental. Acedido a: 16/09/2012, disponível em: www.insa.pt
- Rodrigues, J.D. (1989). Caracterização sumária dos recursos hídricos subterrâneos de Portugal. Lisboa: LNEC.
- Salami, A., Dellepiane, M., Strinati, F., Guastini, L. & Mora, R. (2010). Sulphurous thermal water inhalations in the treatment of chronic rhinosinusitis. *Rhinology, Bert, J. M., Thérapeutique Thermale et climatique. Masson et Cie, Editeurs.* 48, 71-76.
- Sanders, L.L. (1998). A manual of field hydrogeology. Prentice Hall, 381 pp.
- Sands, A. E., Grafius, M.A., Wainwright, H.W. & Wilson, M.W. (1949). The determination of low concentrations of hydrogen sulfide in gas by the methylene blue method. U.S. Bur. Mines Rept. Invest. 4547, 1-18.
- Seifert, H. (1965). Estudos Geológicos no Sinclinal de Moncorvo. *Bol. Minas (Lisboa)*, 131, 51-53.
- Shulman, S.T., Friedmann, H.C. & Sims, R.H. (2007). Theodor Escherich: The First Pediatric Infectious Diseases Physician? *Clin. Infect. Dis.* 45, 1025-1029.
- Silva, A.F. (2000). Construção de Eletrodos Ag/Ag₂S de configuração convencional com membrana sinterizada e não sinterizada para determinação potenciométrica de sulfeto em fluxo. Florianópolis: Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas: Universidade Federal de Santa Catarina.
- Silva, A.F.D & Ribeiro, M.L. (1991). Notícia Explicativa da Folha 15-A. Vila Nova de Foz Côa. S.G.de Portugal. Lisboa. 52p.
- Silva, J. & Vaz, M. (1988). Lições de química-física hidrológica. Lisboa: Instituto de Hidrologia de Lisboa.
- Silva, M.A.D. (2012). Monitorização Hidrodinâmica, Microbiológica e Físico-Química do Recurso de uma Captação. Associação Portuguesa dos Industriais de Águas Minerais Naturas e de Nascente.
- Simões, M. (1983). Métodos instrumentais para análise química quantitativa de águas subterrâneas e sua aplicação na caracterização do sistema aquífero cenozóico do baixo Tejo em Almada. Associação Portuguesa de Recursos Hídricos (APRH). Barreira, F. C., Leal, R.S., Silva, J.J.R., Soares, M.I.V., Teixeira, V., Veiga, J. (1968). *Revista portuguesa de Química.* 10, 129 – 192.
- Simões, M.M. (1993). Águas minerais portuguesas. Da sua caracterização físico-química ao esboço duma classificação. *Boletim de Minas. Lisboa: DGGM,* 30:1, 13-26.
- Skrtec, L. (2006). Hydrogen Sulfide, Oil and Gas, and People's Health. Master's of Science. Energy and Resources Group, University of California, Berkeley, 1– 77.
- Snoeyink, V.L. & D. Jenkins (1980). Water Chemistry, John Wiley & Sons, New York.
- SO 17294, 2004. "Water quality- Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of 62 elements"; first edition.
- Sociedade de Geografia de Lisboa (1883). Expedição Científica à Serra da Estrela em 1881. Secção de Medicina, Subsecção de Hidrologia Mineromedicinal, Relatório do Dr. Leonardo Torres e Jacinto Medina. Imprensa Nacional, Lisboa.

- Sondagens e Fundações A. Cavaco, LDA. (1991). Síntese hidrogeológica (caldas de Manteigas). Centro Regional de Segurança Social da Guarda. 11.
- Sookog D.A. & Leary, J.J. (1992). Principles of Instrumental Analysis, 4 ed, Philadelphia, Saunder.
- Staffieri, A. & Abramo, A. (2007). Sulphurous-arsenical-ferruginous (thermal) water inhalations reduce nasal respiratory resistance and improve mucociliary clearance in patients with chronic sinonasal disease: preliminary outcomes. *Ata Otolaryngol.*, 127, 613-617.
- Staffieri, A., Marino, F., Staffieri, C., Giacomelli, L., D'Alessandro, E., Ferraro, S. M., Fedrazzoni, U. & Marioni, G. (2008). The effects of sulfurous-arsenical-ferruginous thermal water nasal irrigation in wound healing after functional endoscopic sinus surgery for chronic rhinosinusitis: a prospective randomized study. *Am. J. Otolaryngol.*, 29, 223-229.
- Stancik, L. M., Stancik, D. M., Schmidt, B., Barnhart, D. M., Yoncheva, Y. N. & Slonczewski, J. L. (2002). pH - dependent expression of periplasmic proteins and amino acid catabolism in *Escherichia coli*. *J. Bacteriol.*, 184, 4246-4258.
- Stiff, H.A. (1951). The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *Journal of Petroleum Technology* 3(10), 15-17.
- Szabó, C., & Papapetropoulos, A. (2011). Hydrogen sulphide and angiogenesis: mechanisms. Acedido a 15/10/2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1476-5381.2010.01191.x>
- Takano, Y., Shimamoto, K., & Hanaoka, K. (2015). Chemical tools for the study of hydrogen sulfide (H₂S) and sulfane sulfur and their applications to biological studies. 58(1), 7-15. Acedido a 15/10/2016, disponível em: <https://doi.org/10.3164/jcbn.15>
- Tamás, B., János, B., Vághy, R., Gomez, R. & Kova'cs, I. (2007). Effect of Balneotherapy on the Antioxidant System - a controlled pilot study. *Arch. Med. Res.* 38, 86-89.
- Teixeira, C., Pilar, L. & Fernandes, A. (1991). Notícia Explicativa da Folha 21-A. Sabugal. S.G.de Portugal. Lisboa.
- Teixeira, F. (2012). O Termalismo na Região Centro. Mare Liberum-Editora.
- Tsai, D.M., Kumar, A.S. & Zen, J.M. (2006). A highly stable and sensitive chemically modified screen-printed electrode for sulfide analysis. *Anal Chim Acta.*, 556, 145-150.
- Valenzuela, M.A. (1968). *Compêndio de Hidrologia Médica*, Ed. Científico - Médico, Barcelona.
- Valenzuela, M.A., Bacaicoa, J. S. M. (1984). *La salud por las aguas termales*. Madrid: Edaf.
- Vallejo, L.G. & Ferrer, M. (2011) *Geological Engineering*. CRC Press, Taylor-Francis Group, 678 pp.
- Vogel, A.I. & Al, E. (1992). *Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 5a. ed.
- Wallace, J.L., Vong, L., McKnight, W., Dickey, M. & Martin, G.R. (2009). Endogenous and exogenous hydrogen sulfide promotes resolution of colitis in rats. *Gastroenterology*. 137, 569-578.
- Weiss, G. (1980). *Harzardous Chemicals Data Book*.
- WHO (World Health Organization). (1981). Hydrogen sulfide. Geneva, Environmental Health Criteria, No. 19
- WHO. (1993). *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization, p. 48.
- Yang, G., Wu, L., Jiang, B., Yang, W., Qi, J., Cao, K., Meng, Q., Mustafa, A.K., Mu, W., Zhang, S., Snyder, S.H. & Wang, R. (2008). H₂S as a physiologic vasorelaxant: hypertension in mice with deletion of cystathionine gamma-lyase. *Science*. 332 (5901), 587-590.
- Zhao, W., Zhang, J., Lu, Y. & Wang, R. (2001). The vasorelaxant effect of H₂S as a novel endogenous gaseous K⁺ (ATP) channel opener. *EMBO J.* 20(21), 6008-6016.
- Zins, K.A., Ordog, T., Bardsley, M.R., Farrugia, G., Levitt, M.D. & Slungaard, A. (2010). T2049 Hydrogen Hulfide Ameliorates Murine Experimental Colitis Through Specific Effects On Diverse Classes of Infiltrating Immune Cells. *Gastroenterology*. 138, S – 621.

Referências digitais

- [W₁] - Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos (APRH): acedido a 8/05/2016- www.aprh.pt
- [W₂] - Rotas Turísticas (Conimbriga): acedido a 10/08/2016-www.rotasturisticas.com/local_de_interesse_historico_condeixaanova_ruinas_romanais_de_conimbriga.html
- [W₃] - Natura Empreendimento: acedido a 05/01/2017-www.naturaempreendimento.com/natura-empreendimento
- [W₄] - Fundação INATEL: acedido a 05/01/2017- www.inatel.pt/unidhoteleira.aspx?menuid=676
- [W₅] - LNEG- Termos Hidrológicos: acedido a 22/08/2016- <http://geoportal.lneg.pt/index-Hidrolex-Léxico>
- [W₆] - Associação das Estabelecimento Termal de Portugal (ATP). Manual de Boas Práticas dos Estabelecimentos Termiais: acedido a 20/09/2016- www.termasdeportugal.pt
- [W₇] - Sistema Nacional de Informação de recursos Hídricos (SNIRH): acedido a 05/08/2016- www.snirh.pt
- [W₈] - Laboratório Nacional de Energia e Geologia: acedido a 05/09/2016- geoportal.lneg.pt
- [W₉] - Termas de Portugal-Dicionário do Termalismo: acedido a 29/09/2016- www.termasdeportugal.pt
- [W₁₀] - Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG): acedido a 12/08/2016- www.dgeg.pt

[W₁₁] – Termas de Portugal: acessado a 17/06/2016- www.termasdeportugal.pt

[W₁₂] - Câmara Municipal de Manteigas: acessado a 11/12/2016-cm-manteigas.pt/turismo-e-ambiente/termalismo/

[W₁₃]- International Programme on Chemical Safety: acessado a 20/10/2016 www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc019.htm#SubSectionNumber:2.3.1

[W₁₄]- Google Maps: acessado a 20/02/2017-<https://www.google.pt/maps>

[W₁₅]- Agência Portuguesa do Ambiente (APA): acessado a 07/02/2014- <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=9&sub3ref=481>

[W₁₆]- Termas Centro: acessado a 11/12/2016-www.termascentro.pt/pt/termas/termas-de-longroiva

Endereços de internet consultados

Base de dados do Clima em Portugal: pt.climate-data.org

Centro de informação Geoespacial do exército: www.igeoe.pt

Direção Geral do Território: www.dgterritorio.pt

Informação Geográfica: www.igeo.pt

Instituto Português do Mar e da Atmosfera: www.ipma.pt

Legislação

Decreto-Lei nº90/90 de 16 de março – Diário da República, I Série, nº63 de 16 de março de 1990

Decreto-Lei nº 86/90. D.R. I série. 63 (16-03-1990), 1254-1264.

Decreto-Lei nº 142/2004 de 11 de junho - Diário da República nº63, I Série – A, nº136 de 11 de junho de 2004

Decreto-Lei n.º 54/2015, de 22 de junho- Diário da República, 1.ª série — N.º 119 de 22 de junho de 2015.

Decreto-Lei n.º 382/99, de 22 de setembro- N. 6623 o 222 — 22 de setembro de 1999, Diário da República — I SÉRIE-A

Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 Agosto – Diário da República, 1.ª série — N.º 164 — 27 de Agosto de 2007

Portaria n.º 1217/2000- Diário da República — I SÉRIE-B N.º 299 — 29 de dezembro de 2000

Portaria n.º 7/2017- Diário da República n.º 3/2017, Série I de 4 de janeiro de 2017

Portaria n.º 291/2005 - Diário da República, 1ª série-B, Nº 57 de 22 de março de 2005

Portaria 1360/2006 -Diário da República, 1ª série, Nº 232 de 4 de dezembro de 2006

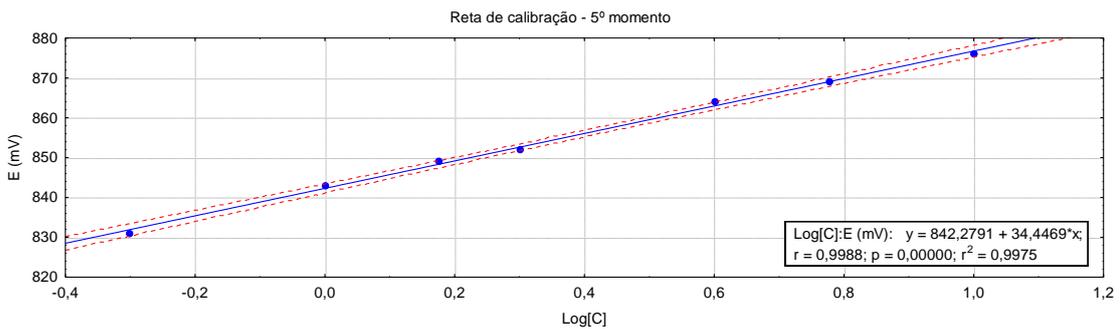
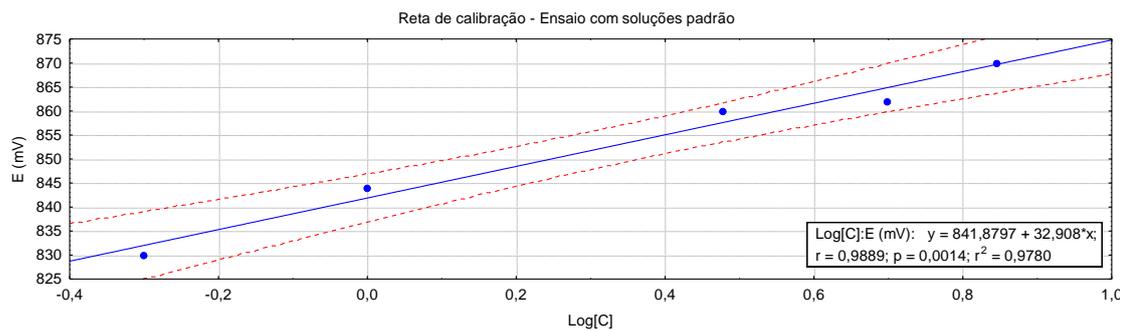
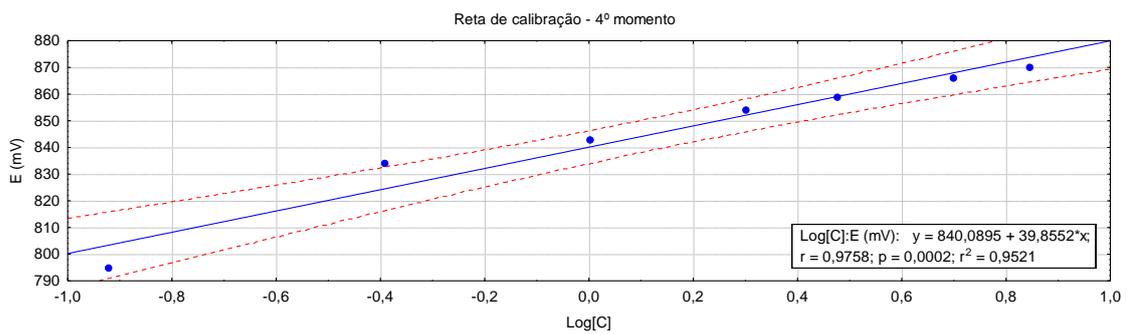
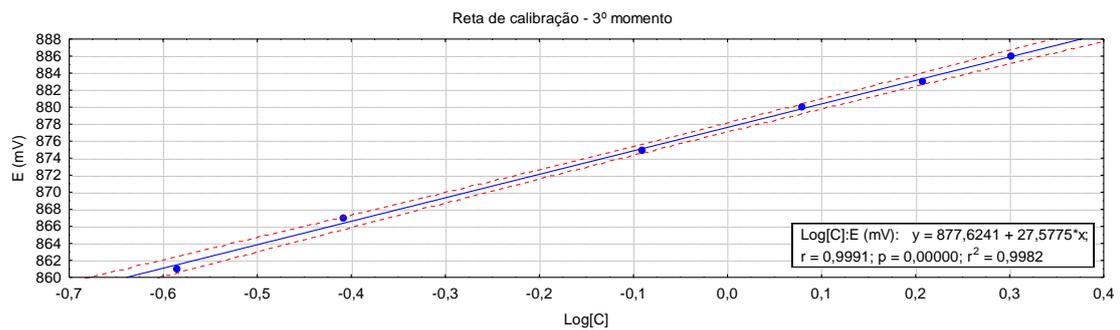
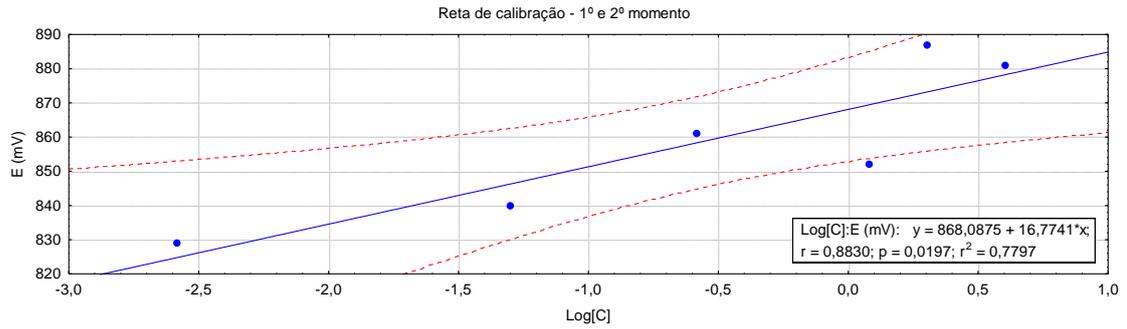
Despacho n.º 8045/2008- Indicações Terapêuticas das Águas minerais do Estabelecimento Termal de Longroiva

Despacho n.º 8047/2008- - Indicações Terapêuticas das Águas minerais do Estabelecimento Termal do Cró

Despacho n.º 174 /1988- Indicações Terapêuticas das Águas minerais do Estabelecimento Termal de Manteigas

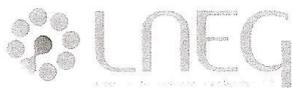
ANEXOS

Anexo 1 – Retas de calibração



Anexo 2 – Boletins de análise de águas em laboratórios acreditados

	 L0196 Ensaios	UNIDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA MINERAL - LABORATÓRIO
<hr/> BOLETIM DE ANÁLISE <hr/>		
<i>Seik Out</i>	Boletim n.º	12 / H / 2015
	Página n.º	1 de 3
	N.º Ordem Lab.	39 / 2015
Amostras	ÁGUA - Termas de Manteigas - Colheita de 24-fev-2015 Colheita da responsabilidade do requerente	
Requerente	INATEL (Serra da Estrela) Centro de Férias de Manteigas - Apartado 17 - 6260 MANTEIGAS	
Estudo Solicitado	Análise química das componentes maioritária e vestigiária	Req. n.º ---
Método Instrumental	---	
Metodologia	Procedimento Composto	
Sector: Hidroquímica	Registo: 66/2015	
Data de Início da Análise:	Data de Conclusão da Análise -	
- 24-fev-2015	- Elementos Maiores: 11-mar-2015	
	- Elementos Traço: 27-fev-2015	
<hr/>		
RESUMO DO BOLETIM		
Do presente Boletim fazem parte os resultados referentes aos estudos analíticos realizados sobre as seguintes amostras:		
Designação das Amostras		
- <u>Captação AC-2</u>		
<hr/>		
<small>Rua da Amieira, Apartado 1889 4466-901 S. MAMEDE DE INFESTA - Portugal Tel: +351 229 400 000 Fax: +351 229 514 040 www.lneg.pt</small>	<small>Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direcção da UCTM-Lab. Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva responsabilidade do requerente.</small>	
<small>Colecção 2010 Mod. n.º 013</small>		<small>12ABR2013</small>



UNIDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
MINERAL - LABORATÓRIO

Boletim n.º
Página n.º
N.º Ordem Lab.

12 / H / 2015
2 de 3
39 / 2015

Amostra: Captação AC-2 - Termas de Manteigas

Registo: 66/2015

PARÂMETROS GLOBAIS

Temperatura ambiente (°C)	n.d.
Temperatura da água (°C)	n.d.
pH à temperatura de 19,2°C	9,47
Condutividade (µS/cm) à temp. de 20,0°C	196
Alcalinidade (mL/L de HCl 0,1M)	12,1
Dureza Total (p.p.10 ⁵ CaCO ₃)	0,8
Sílica (mg/L de SiO ₂)	32,5
Silício Total (mg/L de SiO ₂)	48,4
CO ₂ Livre (mg/L de CO ₂)	--
CO ₂ Total (mmol/L de CO ₂)	0,74
Sulfuração Total (mL/L I ₂ 0,01N)	6,8
Enxofre Total (mmol/L)	n.d.
Resíduo Seco a 180°C (mg/L)	166
Resíduo Seco a 260°C (mg/L)	n.d.

EXAME ORGANOLÉPTICO

Cheiro	a sulfídrico
Cor	nula
Aparência	límpida
Depósito	nulo

RESUMO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA (mg/L)

Aniões	103
Catiões	49,6
Sílica	32,5
Mineralização Total	186

COMPONENTE MAIORITÁRIA

ANIÕES	mg/L	meq/L
Fluoreto (F ⁻)	10,7	0,56
Cloreto (Cl ⁻)	7,1	0,20
Hidrogenocarbonato (HCO ₃ ⁻)	39	0,65
Carbonato (CO ₃ ²⁻)	5,5	0,18
Hidrogenosulfureto (HS ⁻)	1,0	0,03
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	14,5	0,30
Silicato (H ₂ SiO ₄ ⁻)	25,3	0,27
Fosfato (H ₂ PO ₄ ⁻)	n.d.	-
Nitrato (NO ₃ ⁻)	<0,25	-
Nitrito (NO ₂ ⁻)	<0,005	-
Cianeto (CN ⁻) (µg/L)	n.d.	-
Total	103	2,19
CATIÕES	mg/L	meq/L
Lítio (Li ⁺)	0,13	0,02
Sódio (Na ⁺)	45,5	1,98
Potássio (K ⁺)	1,0	0,02
Magnésio (Mg ²⁺)	<0,31	-
Cálcio (Ca ²⁺)	3,0	0,15
Ferro (Fe ²⁺)	--	-
Amónio (NH ₄ ⁺)	<0,08	-
Manganês (Mn ²⁺)	na vestigiária	-
Estrôncio (Sr ²⁺)	na vestigiária	-
Total	49,6	2,17

COMPONENTE VESTIGIÁRIA

ELEMENTO	µg/L
Lítio (Li)	131
Berílio (Be)	0,27
Boro (B)	36
Alumínio (Al)	19
Vanádio (V)	<0,11
Crómio (Cr)	<2,0
Ferro (Fe)	<343
Manganês (Mn)	<0,93
Cobalto (Co)	<0,03
Níquel (Ni)	<5,8
Cobre (Cu)	<0,33
Zinco (Zn)	0,43
Arsénio (As)	94
Selénio (Se)	<20,0
Rubídio (Rb)	12
Estrôncio (Sr)	37
Ytrio (Y)	<0,01
Zircónio (Zr)	n.d.
Nióbio (Nb)	n.d.
Molibdénio (Mo)	7,9
Prata (Ag)	<0,24
Cádmio (Cd)	<0,01
Estanho (Sn)	n.d.
Antimónio (Sb)	n.d.
Telúrio (Te)	n.d.
Césio (Cs)	9,8
Bário (Ba)	0,32
Tântalo (Ta)	n.d.
Tungsténio (W)	11,7
Mercúrio (Hg)	n.d.
Tálio (Tl)	0,01
Chumbo (Pb)	<0,01
Bismuto (Bi)	<0,03
Urânio (U)	<0,01

Rua da Amieira, Apartado 1089
4466-901 S. MAIÃO DE INFESTA - Portugal
Tel: +351 226 400 000
Fax: +351 229 514 040
www.lneg.pt

Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direcção da UCTM-Lab.
Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva
responsabilidade do requerente.

Colecção 2010
Mod. n.º 013

12ABR2013



UNIDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
MINERAL - LABORATÓRIO

Boletim n.º 12 / H / 2015
Página n.º 3 de 3
N.º Ordem Lab. 39 / 2015

MÉTODOS DE ENSAIO PRATICADOS

Espécie Doseada	Método	Código	Acreditado	Não Acreditado
Exame Organoléptico	Inspeção visual e olfativa	---		X
pH	Determinação do pH. Potenciometria	PA001H (2010-10-15)	X	
Condutividade	Determinação da Condutividade. Condutimetria	PA002H (2010-10-15)	X	
Alcalinidade	Determinação da Alcalinidade. Volumetria ácido/base	PA003H (2013-11-18)	X	
Dureza	Por cálculo	----		X
Sulfuração Total, Hidrogenossulfureto	Determinação da sulfuração total. Iodometria	PA006H (2010-10-15)	X	
CO ₂ Total	Determinação do c carbono inorgânico total. Volumetria ácido/base de retorno	PA008H (2010-10-15)	X	
Hidrogenocarbonato, Carbonato	Por cálculo a partir do CO ₂ Total	-----		X
Fluoreto	Determinação de fluoretos. Potenciometria	PA027H (2010-10-15)	X	
Cloreto	Determinação de cloreto. Volumetria	PA011H (2010-10-15)	X	
Sulfato	Determinação de sulfato. Gravimetria	PA012H (2010-10-15)	X	
Nitrato	Determinação de nitrato. Espectrometria de Absorção Molecular UV	PA018H (2010-10-15)	X	
Nitrito	Determinação de nitrito. Espectrometria de Abs. Molecular VIS (Naftil EtilenoDiamina e sulfonamida)	PA017H (2010-10-15)	X	
Amónio	Determinação de Amónio. Potenciometria	PA028H (2010-10-15)	X	
Sódio e Potássio	Determinação de sódio e potássio Espectrometria de Abs. Atómica - Chama	PA029H (2013-11-18)	X	
Cálcio, Magnésio	Determinação de cálcio, magnésio e lítio e ferro e manganés Espectrometria de Abs. Atómica - Chama	PA029H (anexo) (2013-11-18)		X
Silício Total	Determinação de sílica. Espectrometria de Abs. Molecular VIS	PA015H (2014-04-01)		X
Sílica, Silicato	Por cálculo a partir do Silício Total	-----		X
Resíduo Seco a 180°C	Por Cálculo	-----		X
Metais Vestigiários	Análise multielementar. Espectrometria de Massa acoplada a Plasmas Indutivos (ICP-MS)	PA030H (2010-10-15)		X

Nota:

- Os valores apresentados como "<xxx" são Quantidades Analíticas Mínimas Doseáveis, obtidas através da expressão: QAMD = Limite de Quantificação x Factor de Diluição Praticado
- "..." - Espécie química ausente no sistema hidroquímico
- "n.d." - Parâmetro não determinado

S. Mamede de Infesta, 17 de março de 2015

Coordenadora do Núcleo de Caracterização Química
Responsável Técnico do Sector de Hidroquímica

Dr.ª Maria Adelaide Ferreira

Rua da Amieira, Apartado 1039
4466-901 S. MAMEDE DE INFESTA - Portugal
Tel: +351 229 400 000
Fax: +351 229 514 040
www.lneg.pt

Este Boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela Direção da UCTM-Lab.
Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva
responsabilidade do requerente.

Colecção 2010
Mod. nº 013

12ABR2013



Av. Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa
Tel: 21.8417954 Fax: 21.8417952 email: LabAnalises@ist.utl.pt
NIF: 501507930 http://la.ist.utl.pt/

Boletim de Análise Nº 30595-16



Cliente:

Natura Empreendimento, S.A.

Largo do Rossio, s/n

6430-071 Longroiva

Análise Química de Água Termal

Requisição nº 05301 de 2016-10-25

Início da Análise em: 2016-10-25

Conclusão da Análise em: 2016-11-11

Dados da Amostra

Origem: Termas de Longroiva

Matriz: Água Mineral Natural

Colheita

Colhida por: Cliente

Ponto de Colheita: ORL W1 - Irrigador

Efectuada em: 2016-10-25 às 10:30

Obs: ---

Rótulo: ----

Organolépticos

		Resultado	Método
Aparência	(*)	Limpida	M.M. (Organoléptico)
Cheiro	(*)	A sulfídrico	M.M. (Organoléptico)
Cor	(*)	Incolor	M.M. (Organoléptico)
Depósito	(*)	Nulo	M.M. (Organoléptico)

Físico-Químicos

		Resultado	Método
pH	22°C	8,76	M.M. 2.2.1 (2015-12-21)
Condutividade	20°C	542 μ S/cm	NP EN 27888:1996
Resistividade		1,85E+3 ohm.cm	LAE 4.3 A
Enxofre total	(*)	0,32 mmol/L	M.M. (Crom.Iónica)
Sulfuração Total do Sulfureto		38 mL I2 0,01N/L	M.M. 3.11 (2016-03-15)
Ácido Sulfídrico		< 0,5 mg(H2S)/L	M.M. 2.2.7 (Cálculo)(2003-02-07)
Alcalinidade total		147 mg(CaCO3)/L	SMEWW 2320
Dureza		6,2 mg(CaCO3)/L	SMEWW 2340 B
Silica		64 mg(SiO2)/L	SMEWW 4500 SiO2-C
Silício Total		70 mg(SiO2)/L	SMEWW 4500 SiO2-C
Resíduo Seco a 180°C		384 mg/L	SMEWW 2540 C
Mineralização total		456 mg/L	M.M. 2.1.11 (Cálculo) (2009-04-03)

Aniões

		Resultado	Método
Bicarbonato	150	mg(HCO3)/L 2,45 mEq/L	M.M. 2.2.7 (Cálculo)(2003-02-07)
Carbonato	5,8	mg(CO3)/L 0,19 mEq/L	M.M. 2.2.7 (Cálculo)(2003-02-07)
Cloreto	48	mg/L 1,35 mEq/L	SMEWW 4110 B

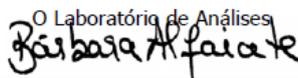
O ensaio assinalado com (*) não está incluído no âmbito da acreditação do LAIST
Os resultados constantes neste Boletim referem-se exclusivamente à amostra e parâmetros analisados. Este Boletim só pode ser reproduzido na totalidade.
A apresentação de um resultado incluindo o símbolo < (menor), representa o limite de quantificação para esse parâmetro pelo método indicado. Lista de Métodos/Técnicas fornecida mediante solicitação.

M.M.-Método Interno; NP-Norma Portuguesa; EN-Norma Europeia; ISO-International Organization for Standardization; SMEWW-Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd Ed.; EPA-Environmental Protection Agency; LAE-L'Analyse de l'Eau; Rodier Méth Ed.

Fluoreto	23	mg/L	1,21 mEq/L	SMEWW 4110 B
Hidrogenossulfureto	6,3	mg(HS)/L	0,19 mEq/L	MM 2.2.7 (Cálculo)
Nitrato	< 0,3	mg(NO3)/L	—	SMEWW 4110 B
Nitrito	< 0,010	mg(NO2)/L	—	SMEWW 4500 NO2-B
Silicato	8,8	mg(H3SiO4)/L	0,09 mEq/L	M.M. 2.2.7 (Cálculo)(2003-02-07)
Sulfato	17	mg(SO4)/L	0,35 mEq/L	SMEWW 4110 B
Soma	258,9	mg/L	5,83	mEq/L

Catiões		Resultado		Método
Azoto Amoniacal	0,66	mg(NH4)/L	0,04 mEq/L	M.M. 4.1 (COL) (2016-08-31)
Cálcio	2,5	mg/L	0,12 mEq/L	ISO 11885:2007
Lítio	0,73	mg/L	0,11 mEq/L	ISO 11885:2007
Magnésio	< 0,10	mg/L	—	ISO 11885:2007
Potássio	4,4	mg/L	0,11 mEq/L	ISO 11885:2007
Sódio	124	mg/L	5,39 mEq/L	ISO 11885:2007
Ferro	< 0,010	mg/L	—	ISO 11885:2007
Soma	132,3	mg/L	5,77	mEq/L

Lisboa, 2016-11-29

O Laboratório de Análises


Bárbara Alfaiate
 (Responsável de Núcleo)

Barbara Maria
 Garcia Alfaiate

Digitally signed by Barbara Maria Garcia
 Alfaiate
 DN: cn=Barbara Maria Garcia Alfaiate, o=PT,
 ou=Laboratório de Análises do Instituto Superior
 Técnico, ou=Laboratório de Análises
 Date: 2016.11.29 10:19:59 Z

O ensaio assinalado com (*) não está incluído no âmbito da acreditação do LAIST
 Os resultados constantes neste Boletim referem-se exclusivamente à amostra e parâmetro analisados. Este Boletim só pode ser reproduzido na totalidade.
 A apresentação de um resultado incluindo o símbolo < (menor), representa o limite de quantificação para esse parâmetro pelo método indicado. Lista de Métodos/Técnicas fornecida mediante solicitação.

M.M.-Método Interno; NP-Norma Portuguesa; EN-Norma Europeia; ISO-International Organization for Standardization; SMEWW-Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20nd Ed.; EPA-Environmental Protection Agency; LAE-L'Analyse de l'Eau; Rodier Méth. Ed.



Av. Rovisco Pais - 1049-001 Lisboa
Tel: 21.8417954 Fax: 21.8417952 email: LabAnalises@ist.utl.pt
NIF: 501507930 http://la.ist.utl.pt/

Boletim de Análise Nº 02669-16



Cliente:

Câmara Municipal do Sabugal
Praça da República
6324-007 Sabugal

Análise Química de Água

Requisição nº 00856 de 2016-01-28
Início da Análise em: 2016-01-28
Conclusão da Análise em: 2016-02-16

Dados da Amostra

Origem: Termas do Cró

Matriz: Água Natural

Colheita

Colhida por: Cliente
Ponto de Colheita: Furo ACP 2
Efectuada em: 2016-01-28

Obs: ---

Rótulo: ----

Organolépticos		Resultado	Método
Aparência	(*)	Limpida	M.M. (Organoléptico)
Cheiro	(*)	A sulfídrico	M.M. (Organoléptico)
Cor	(*)	Incolor	M.M. (Organoléptico)
Depósito	(*)	Nulo	M.M. (Organoléptico)

Físico-Químicos		Resultado	Método
pH	22°C	8,07	SMEWW 4500 H+ B
Condutividade	20°C	428	µS/cm NP EN 27888:1996
Resistividade		2,34E+3	ohm.cm LAE 4.3 A
Enxofre total	(*)	0,23	mmol/L M.M. (Crom.Iónica)
Sulfuração Total do Sulfureto		18	mL I2 0,01N/L M.M. 3.11 (2013-05-21)
Ácido Sulfídrico		< 0,5	mg(H2S)/L M.M. 2.2.7 (Cálculo)(2003-02-07)
Alcalinidade total		131	mg(CaCO3)/L SMEWW 2320
Dureza		10	mg(CaCO3)/L SMEWW 2340 B
Silica		48	mg(SiO2)/L SMEWW 4500 SiO2-C
Silício Total		49	mg(SiO2)/L SMEWW 4500 SiO2-C
Resíduo Seco		301	mg/L SMEWW 1030 E
Mineralização total		379	mg/L M.M. 2.1.11 (Cálculo) (2009-04-03)

Aniões		Resultado	Método
Bicarbonato		154	mg(HCO3)/L 2,52 mEq/L M.M. 2.2.7 (Cálculo)(2003-02-07)
Carbonato		< 2	mg(CO3)/L M.M. 2.2.7 (Cálculo)(2003-02-07)
Cloreto		33	mg/L 0,93 mEq/L SMEWW 4110 B

O ensaio assinalado com (*) não está incluído no âmbito da acreditação do LAIST
Os resultados constantes neste Boletim referem-se exclusivamente à amostra e parâmetros analisados. Este Boletim só pode ser reproduzido na totalidade.
A apresentação de um resultado incluindo o símbolo < (menor), representa o limite de quantificação para esse parâmetro pelo método indicado. Lista de Métodos/Técnicas fornecida mediante solicitação.

M.M.-Método Interno; NP-Norma Portuguesa; EN-Norma Europeia; ISO-International Organization for Standardization; SMEWW-Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd Ed.; EPA-Environmental Protection Agency; LAE-L'Analyse de l'Eau; Rodier Méme Ed.

Fluoreto	15	mg/L	0,79 mEq/L	SMEWW 4110 B
Hidrogenosulfureto	3,0	mg(HS)/L	0,09 mEq/L	MM 2.2.7 (Cálculo)
Nitrato	< 0,3	mg(NO3)/L	—	SMEWW 4110 B
Nitrito	< 0,010	mg(NO2)/L	—	SMEWW 4500 NO2-B
Silicato	1,3	mg(H3SiO4)/L	0,01 mEq/L	M.M. 2.2.7 (Cálculo)(2003-02-07)
Sulfato	17	mg(SO4)/L	0,35 mEq/L	SMEWW 4110 B
Soma 223,3 mg/L		4,69 mEq/L		

Catiões		Resultado		Método
Azoto Amoniacal	0,10	mg(NH4)/L	0,01 mEq/L	M.M. 4.1 (COL) (1997-11-22)
Cálcio	3,9	mg/L	0,19 mEq/L	EPA 300.7:1986
Lítio	0,66	mg/L	0,10 mEq/L	EPA 300.7:1986
Magnésio	0,17	mg/L	0,01 mEq/L	EPA 300.7:1986
Potássio	3,2	mg/L	0,08 mEq/L	EPA 300.7:1986
Sódio	100	mg/L	4,35 mEq/L	EPA 300.7:1986
Ferro	0,026	mg/L	—	ISO 11885:2007
Soma 108,1 mg/L		4,74 mEq/L		

Metais		Resultado		Método
Arsénio	11	µg/L		M.M. 5.2 (EAA-GH) (2009-04-16)

Lisboa, 2016-02-18

O Laboratório de Análises


Bárbara Alfaiate
 (Responsável de Núcleo)

Barbara Maria Garcia Alfaiate
 Digitally signed by Barbara Maria Garcia Alfaiate
 DN: cn=Barbara Maria Garcia Alfaiate, o=PT, ou=MULTICERT-CA, ou=CERTIPOR - RA
 Date: 2016.02.18 18:09:56 Z

O ensaio assinalado com (*) não está incluído no âmbito da acreditação do LAIST

Os resultados constantes neste Boletim referem-se exclusivamente à amostra e parâmetros analisados. Este Boletim só pode ser reproduzido na totalidade.
 A apresentação de um resultado incluindo o símbolo < (menor), representa o limite de quantificação para esse parâmetro pelo método indicado. Lista de Métodos/Técnicas fornecida mediante solicitação.

M.M.-Método Interno; NP-Norma Portuguesa; EN-Norma Europeia; ISO-International Organization for Standardization; SMEWW-Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd Ed.; EPA-Environmental Protection Agency; LAE-L'Analyse de l'Eau; Rodier 9ème Ed.



Unidade Local de Saúde da Guarda
Laboratório de Saúde Pública da Guarda



Câmara Municipal do Sabugal

Praça da República

SABUGAL
6324 - 007- SABUGAL

Relatório de Ensaio nº 1602445

Boletim Definitivo

Identificação da Amostra	Versão: 1.0	Data de Recolha:	08/03/2016
Tipo Amostra: Água Natural Doce (Água Termal)		Hora de Recolha:	10:25
		Data de Recepção:	08/03/2016
Ponto de Colheita: Termas do cró - Furo ACP 2		Data de Início:	08/03/2016
		Data de Fim:	11/03/2016
		Data de Emissão:	14/03/2016
Responsável Colheita: Técnico de Saúde Ambiental		ID. Colheita:	1602474

Dados de Colheita

Água Tratada: Não
Matéria em Suspensão: Não
(#) Os dados de colheita e a amostragem não estão incluídos no âmbito da acreditação.

Parâmetros / Métodos Analíticos	Resultados	VR	VL
Análise Bacteriológica			
Quantificação de Microrganismos Cultiváveis a 37° C (UFC/1 mL) ISO 6222:1999	1	5	-
Quantificação de Microrganismos Cultiváveis a 22° C (UFC/1 mL) ISO 6222:1999	9	20	-
Pesquisa e Quantificação de Coliformes Totais (UFC/250 mL) ULS LSPG PE 02 MB (2014-12-01)	0	-	0
Pesquisa e Quantificação de Coliformes Fecais (UFC/250mL) ULS LSPG PE 50 MB (2014-01-22)	0	-	0
Pesquisa e Quantificação de E.coli (UFC/250 mL) ULS LSPG PE 02 MB (2014-12-01)	0	-	0
Pesquisa e Quantificação de Enterococos fecais (UFC/250 mL) ISO 7899-2:2000	0	-	0
Pesquisa e Quantificação de Pseudomonas aeruginosa (UFC/250 mL) ULS LSPG PE 05 MB (2014-12-01)	0	-	0
Pesquisa e Quantificação de esporos de bactérias anaeróbias sulfito-redutoras (UFC/50 mL) EN 26 461-2:1994	0	-	0
Apreciação: Todos os parâmetros ensaiados cumprem o decreto lei em vigor			
<small>SMEWW=Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; NP=Norma Portuguesa; NP EN=Versão Portuguesa da Norma Europeia; ISO=International Standard Organisation; U.N.T.= Unidade Nefelométrica de Turvação; UFC=Unidades Formadoras de Colónias; LD=Límite de Quantificação; n.d.=não detectado; HPA=Health Protection Agency; VP- Valor Paramétrico VL - Valor Limite Legal VR - Valor Recomendado; ULS LSPG PE XX MB - Procedimento interno Microbiológico; ULS LSPG PE XX FQ - Procedimento interno Físico-químico; NE=Número estimado; NMP - Número Mais Provável. O(s) ensaio(s) assinalado(s) com * não está(ão) incluído(s) no âmbito da acreditação. O(s) ensaio(s) assinalado(s) com ** são ensaios subcontratados a laboratório com o ensaio acreditado. O(s) ensaio(s) assinalado(s) com *** são ensaios subcontratados a laboratório com o ensaio não acreditado.</small>			

Amostra ensaiada seg. requisitos da Portaria 1220/2000 de 29 de Dezembro

Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada.
Este relatório apenas pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando autorizado pelo Laboratório.
Um Boletim Definitivo anula e substitui o Boletim Provisório com o mesmo número.

Av. Rainha D. Amélia S/N - 6300 Guarda - Telefones: 271 222 024 - Fax: 271 223 104 - E-mail: laboratorio@ulsguarda.min-saude.pt

Mod Q299.0 Nov/2012

Página: 1 de 2

