

J. PINTO PEIXOTO ▪ F. R. DIAS AGUDO ▪ J. TIAGO DE OLIVEIRA ▪ J. CAMPOS FERREIRA
MARGARITA RAMALHO ▪ A. RIBEIRO GOMES ▪ ARMANDO POLICARPO ▪ F. DUARTE SANTOS
J. GOMES FERREIRA ▪ L. A. MENDES VICTOR ▪ MANUEL LARANJEIRA ▪ M. GOMES GUERREIRO
J. CÂNDIDO DE OLIVEIRA ▪ ROBALO CORDEIRO ▪ J. CELESTINO DA COSTA ▪ A. CASTRO CALDAS
BARAHONA FERNANDES ▪ ARANTES E OLIVEIRA ▪ A. F. CARVALHO QUINTELA ▪ A. BARBOSA
DE ABREU ▪ GOUVÊA PORTELA ▪ L. BRAGA CAMPOS ▪ J. J. DELGADO DOMINGOS ▪ A. F.
OLIVEIRA FALCÃO ▪ DOMINGOS MOURA ▪ H. CAMPOS NETO ▪ A. LARCHER BRINCA ▪ J. F.
QUINTINO ROGADO ▪ M. AMARAL FORTES ▪ M. BAPTISTA BRAZ ▪ M. PEREIRA COUTINHO
FERNANDO ESTÁCIO ▪ P. O. PEREIRA SANTOS ▪ A. A. MONTEIRO ALVES ▪ BRITALDO RODRI-
GUES ▪ L. AIRES DE BARROS ▪ MATOS ALVES ▪ M. PORTUGAL FERREIRA ▪ ANTÓNIO RIBEIRO
FRANCISCO GONÇALVES ▪ TELLES ANTUNES ▪ LUÍS ARCHER ▪ J. MONTEZUMA DE CARVALHO
J. FIRMINO MESQUITA ▪ ABÍLIO FERNANDES ▪ J. MALATO-BELIZ ▪ ARSÉNIO PATO DE
CARVALHO ▪ A. XAVIER DA CUNHA ▪ ALLEN DEBUS ▪ J. SIMÕES REDINHA ▪ SEBASTIÃO
J. FORMOSINHO ▪ A. M. A. ROCHA GONSALVES ▪ L. ALMEIDA ALVES ▪ OLIVEIRA CABRAL
FRAÚSTO DA SILVA ▪ JOSÉ V. PINA MARTINS ▪ AMÉRICO COSTA RAMALHO ▪ FERNANDO
REBELO ▪ C. ALBERTO MEDEIROS ▪ ILÍDIO DO AMARAL ▪ MANUEL GARRIDO ARAÚJO
MANUEL VIEGAS GUERREIRO ▪ A. SIMÕES LOPES ▪ A. SOUSA FRANCO ▪ ONÉSIMO T. ALMEIDA
JUSTINO MENDES DE ALMEIDA ▪ FRANCISCO GAMA CAEIRO ▪ RÓMULO DE CARVALHO

HISTÓRIA E DESENVOLVIMENTO DA CIÊNCIA EM PORTUGAL NO SÉC. XX

III VOLUME



PUBLICAÇÕES DO II CENTENÁRIO DA ACADEMIA DAS CIÊNCIAS DE LISBOA
LISBOA • 1992

Bibliografia

- [1] A. de Magalhães Basto, *Memória Histórica da Academia Politécnica do Porto*, Porto, 1937.
- [2] João de Oliveira Cabral, *A Química na Faculdade de Ciências do Porto (Esboço Histórico da Evolução do Ensino, das Instalações e da Investigação)*, Porto, 1987 (em publicação).
- [3] J. Pereira Salgado, *A Química na Academia Politécnica do Porto*, Porto, 1937.
- [4] *Faculdade de Ciências do Porto (1762-1803-1837-1911)*, Porto, 1969.
- [5] Aaron J. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*, Harper & Row, New York, 1964.
- [6] João L.L.C. Oliveira Cabral, *História da Análise Química no Porto*, Publicações do II Centenário da Academia das Ciências de Lisboa, Lisboa, 1986.
- [7] Abílio Barreiro, in *Para a História das Físico-Químicas em Portugal*, Porto, 1955.
- [8] Humberto de Almeida, *Anais do Instituto do Vinho do Porto*, 1946, 11-29; *Ibid.*, 1947, 7-26.
- [9] J. de O. Cabral and H.A. Turner, *J. Soc. Dyers Colourists*, 1956, 72, 158-167.
- [10] João de Oliveira Cabral, *Aspectos da Evolução da Química nas Últimas Décadas*, 1987 (em publicação na *Revista Portuguesa de Química*).
- [11] João L.L.C. Oliveira Cabral, *Síntese e Estudo de Complexos Moleculares Mistos de Cobalto (II) com Halogénios e Aminopiridinas*, Porto, 1965.
- [12] Maria Manuela Mesquita da Mota, *Five-co-ordination in Metal Complexes of Multidentate α -Pyridyl Ligands*, Belfast, 1969.
- [13] Adélio Alcino Sampaio Castro Machado, *Studies of Spin-pairing in Fe(II) Complexes*, London, 1971.
- [14] João de Oliveira Cabral e Maria Teresa Mendonça Monteiro, *Revista Portuguesa de Química*, 1968, 10, 56-57.

QUÍMICA DAS ÁGUAS MINERO-MEDICINAIS

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA *

Summary

The author presents a brief history of the chemistry of mineral waters in Portugal, from the earlier empirical observation of properties and effects to the more recent analytical and physico-chemical studies, with an emphasis in the work undertaken in the second half of the XIXth century and in the XXth century.

1. As Termas de Portugal — breve resenha histórica

«Proporcionalmente à sua superfície (90.000 km²) e à sua população (7.000.000 de habitantes), Portugal é um dos países mais ricos do globo no que se refere ao número e variedade das suas fontes termais» (1).

Esta é a frase inicial do capítulo «Química e Físico-Química das Águas» que o Prof. Charles Lepierre escreveu para o primeiro dos quatro volumes da obra *Le Portugal Hydrologique et Climatique*, editada pela Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos e pelo Instituto de Hidrologia e Climatologia de Lisboa em 1930/31, verdadeiro clássico da nossa rica bibliografia de hidrologia médica e terapêutica hidrológica e climática que se estende do início do século XIII até à actualidade.

Sessenta anos depois, não obstante o aumento do número de habitantes do País, cuja evolução se regista por ser bastante mais dramática que a nossa consciência do ritmo da mudança, a frase de Lepierre mantém-se verdadeira, havendo talvez que fazer-lhe um aditamento

* Membro efectivo da Academia das Ciências de Lisboa.

melancólico, tal como «infelizmente, como noutros casos, não se tem querido nem sabido aproveitar em tempo útil tal riqueza» (2).

Na verdade, a utilização das águas minerais para fins terapêuticos remonta ao tempo da presença dos Romanos na Península Ibérica, encontrando-se sinais desta presença em grande número de estações termais bem conhecidas, do Norte ao Sul do País: Caldelas, Taipas, Vidago, Chaves (a famosa *Agua Flaviae* dos Romanos?), S. Vicente (Entre-os-Rios), S. Pedro do Sul, Lisboa, Monchique, etc.

Nas primeiras invasões dos Bárbaros foram destruídas muitas destas estações termais, mas já durante o domínio visigótico algumas delas voltaram a ser frequentadas, como parece ser o caso das Termas de Chaves e Vizela, e outras foram mesmo reconstruídas, atestando a maior afinidade deste povo com a cultura do Império Romano do Oriente (3).

Também os povos árabes cultivaram a hidroterapia, inclusive nos seus ritos religiosos, mas, para além dos nomes, restam poucos vestígios da sua presença.

Todavia, a eles se deve, ao que parece, a reconstrução das Termas de S. Pedro do Sul (a que chamaram Alafões) e das Termas de Alfama (em árabe «fonte quente»), no local do actual bairro de Lisboa com a mesma designação.

Na Idade Média acentuou-se o declínio das estações termais existentes, perdendo-se também os conhecimentos científicos herdados dos Romanos e dos Árabes. A ciência hidrológica não foi excepção e durante este período as propriedades terapêuticas das águas foram utilizadas para explorar a credence e a superstição do povo, atribuídas que foram a intervenções miraculosas ligadas à fé e à religião. Voltaram a ser apelidadas de «águas sagradas», como em tempos primitivos, e dedicadas a um santo patrono, venerado com peregrinações e oferendas.

Esquecendo rapidamente o descrédito a que os primeiros cristãos haviam votado as Termas pela vida dissoluta que os Romanos levavam nelas, a Igreja Católica não tardou em tomar sob sua protecção as santas-águas medicinais portuguesas, mas não obstante ter acentuado o elemento religioso na justificação dos efeitos terapêuticos das águas, essa protecção teve efeitos positivos, pois a expensas de muitos conventos, abadias, bispados, etc., foram reconstruídos vários estabelecimentos termais, cuja actividade passou a ser dirigida por monges. Muitos destes eram conhecedores da antiga ciência hidrológica, refugiada, com muita outra, nas bibliotecas dos conventos e mosteiros, bem como as

contribuições mais recentes, trazidas pelos Cruzados das terras do Oriente (3).

Deste modo, aquando da fundação da nacionalidade, poucas Termas restavam; as únicas então frequentadas eram as de Alafões (S. Pedro do Sul) onde D. Afonso Henriques permaneceu para recuperar de uma fractura sofrida numa das suas incursões a Badajoz. Mais tarde, D. Mafalda, filha de D. Sancho I, mandou construir uma gafaria em Aregos (julgando-se na época que as águas medicinais podiam curar a lepra...). D. Dinis e D. Isabel viveram temporadas em Monte Real. D. João I levantou o estabelecimento termal das Taipas. D. Leonor de Lencastre mandou construir o Hospital Termal das Caldas da Rainha e aí encontrou o remédio para os seus males, após ter sido desenganada pelos médicos, segundo a tradição. D. João II fez tratamentos nas Caldas de Monchique e D. Manuel I esteve em S. Pedro do Sul. O regente D. Pedro II tratou-se nas Caldas da Rainha, lugar onde também D. João IV procurou melhorar a sua hemiplegia.

Por essa época, quando o poder real atingiu o seu maior esplendor, tal como em França no reinado de Luís XIV, as Termas ressuscitaram, tornando-se lugares de vida faustosa, com a etiqueta e a pompa da Corte e as suas intrigas cortesãs e palacianas. Corresponde esse período à construção de grandes palácios, próximos das fontes termais usadas apenas para os tratamentos, mas a terapêutica termal era secundária em relação às actividades de recreio e lazer (3, 4).

As Termas das Caldas da Rainha foram as preferidas pela corte de D. Pedro V e durante muitos anos foram privilegiadas tanto do ponto de vista da procura como dos primeiros estudos científicos, terapêuticos e químicos. Mas não foram as únicas; D. José e D. Maria I frequentaram os banhos de Alcaçarias, D. Luís tratou-se dos rins em Vidago, D. Carlos frequentou as Pedras Salgadas, D. Amélia deixou mesmo o seu nome ligado a uma das mais importantes estâncias termais (4). No final do século XIX a frequência das Termas alargou-se às individualidades políticas e à alta burguesia, tornando-se lugar de vilegiatura preferida, conforme nos relata Ramalho Ortigão (5).

Durante o século XX as Termas foram perdendo progressivamente a sua popularidade, não só por questões de moda — a vida moderna impeliu as famílias para as praias, que se tornaram lugar de veraneio preferido —, mas também porque o desenvolvimento da medicina química relegou a terapêutica hidrológica para uma posição secundária, relativamente modesta. Isto não obstante os progressos registados nos

estabelecimentos termais, dotados de melhores condições e de médicos convenientemente habilitados. Nos tempos que correm indicia-se uma certa recuperação, com algum suporte das entidades oficiais que redescobrem o termalismo como uma das formas de turismo interno e externo a desenvolver. Mas a situação de desvantagem comparativa é agora mais acentuada e o esforço a realizar desproporcionalmente maior.

2. O início da química hidrológica portuguesa

Tal como aconteceu com os primeiros cristãos e por razões análogas (a vida faustosa, porventura dissoluta dos cortesãos que frequentaram as Termas da moda), a terapêutica hidrológica caiu em descrédito durante os séculos XVIII e XIX. Para os filósofos e homens de Ciência dessa época as Termas eram lugares mundanos e a terapia hidrológica uma desculpa e uma crendice sem justificação; foi realmente necessário esperar pelo século XX para que viesse a ser ensinada nas Faculdades de Medicina e, mesmo assim, com muito reduzida ênfase e bastante cepticismo.

Mesmo após os primeiros estudos clínicos e químicos e as tentativas de correlação das propriedades com a composição, dizia-se que se aquelas dependiam desta então não era necessário ir às Termas, bastava usar soluções aquosas artificiais com composição semelhante... Esta afirmação é tanto mais curiosa quanto é certo que a composição das águas era apenas referida a partir dos dados dos sentidos: existência de depósitos brancos ou férreos, gosto desagradável e cheiro a ovos chocos, «fluidez» («tão grossa que forma continuamente salitre»...) e temperatura, cálida ou frigidíssima, por exemplo.

A primeira análise química de uma água mineral portuguesa parece ter sido (e deve ter sido, pelas razões expostas) a das Caldas da Rainha, feita em 1778 pelo italiano Domingos Vandelli contratado pelo Marquês de Pombal para um lugar de professor da Universidade de Coimbra.

Essa análise foi completada em 1781 com a colaboração do seu aluno José Martins da Cunha Pessoa, cujo trabalho consta dos arquivos da Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos.

Ainda em 1778, Vandelli analisou as águas das Termas do Estoril (mas os resultados só foram publicados em 1819) e em 1790 as do lugar de Fala, com a colaboração de Francisco de Almeida Beça e Noronha.

Os resultados destas análises eram expressos de acordo com os conhecimentos químicos rudimentares da época. A água do Estoril, por exemplo, continha por libra mercantil de peso «gás hepático e ácido aéreo, sal fontano ou marino à base de alcali, sal fontano à base térrea, terra absorvente ou magnésia e selenite». Isto é, essencialmente cloreto de sódio e sulfato de cálcio...

Não obstante se atribuir a estes autores o início da hidrologia química em Portugal, há que referir que já em 1742-1752, António de Mena Falcão havia publicado uma obra que visava «investigar física e quimicamente os principais constituintes das águas e ensinar o modo de as usarem e em que doenças» (6). Também, em 1764, António Francisco da Silva Porto fez um «exame médico-químico dos conteúdos de uma água minero-medicinal descoberta doze anos antes em Vila Nova de Gaia».

Da mesma época de Vandelli, há ainda que referir Inácio Tamagnini, que analisou a água do Sanguinhal em 1785, e Manuel Leitão de Sousa Novais, que analisou as águas minerais de Chaves em 1787 (7).

É curioso verificar que estes trabalhos são contemporâneos de estudos semelhantes realizados por toda a Europa, sendo, para a época, bastante cuidadosos e informativos.

É de realçar aqui o papel desempenhado pela Academia Real das Ciências, que foi fundada em Lisboa no ano de 1779 e imediatamente tomou a seu cargo a orientação científica da Hidrologia, estabelecendo prémios para recompensar as publicações sobre certas águas. Foi o caso, em primeiro lugar, da água das Caldas da Rainha e, depois, das águas das Fontainhas e de Fala, realizadas, como foi referido, por Domingos Vandelli e seus colaboradores na Universidade de Coimbra e, de novo, das Caldas da Rainha, em 1795, pelo inglês Guilherme Withering, membro da Academia, esta já mais completa e apresentada de forma mais moderna, ainda que com as designações e unidades da época: ar hepático (ácido sulfúrico), ar fixo (ácido carbónico), cal aerada (carbonato de cálcio), ferro hepatizado (sulfureto de ferro), sal selenítico (sulfato de cálcio), etc.

Até final do século foram publicadas várias monografias sobre as fontes termais continentais e insulares — Gerês, Alafões (S. Pedro do Sul), Monchique, Vizela, Taipas e ilha de S. Miguel — e a partir de 1800 o trabalho intensificou-se beneficiando já das ideias e teorias de Lavoisier que revolucionaram a química. Em 1810, Francisco Tavares, também da Universidade de Coimbra, compilou os dados conhecidos e a história

das fontes termais portuguesas (8), actualizando e completando o *Aqui-légio Medicinal de Fonseca Henriques*, publicado em 1726, que até à data constituía a referência mais importante sobre o tema (9), embora os dados químicos sejam rudimentares, como se disse.

Os estudos analíticos das águas minerais continuaram a ser divulgados ao longo do século XIX, lentamente de início e depois de forma acelerada: Sangemil (1801), águas férreas de Jances (1808), Monte Real (1810), Cabeço de Montachique e Alcaçarias (1818), Cabeço de Vide (1820-1823). As águas de S. Miguel foram analisadas em 1817, 1818, 1826 e 1843, mas de forma sumária. Como autores principais citam-se Inácio da Fonseca Benevides, Bernardino António Gomes, António José de Sousa Pinto, José Pinheiro de Freitas Soares e Francisco Almeida Pimenta.

O *Jornal de Ciências Médicas de Lisboa* publicou a análise das águas da Venda Seca e do Arsenal da Marinha em 1836 e do Cais da Areia e Monchique em 1838, realizadas aliás na sequência da solicitação do Governo à Sociedade Farmacêutica de Lisboa no sentido desta «promover a análise das águas do Reino».

Para além das anteriores, vieram a ser publicadas no *Jornal* desta Sociedade as análises das águas de Cabeço de Montachique, Venda Seca, Vale de Lobos e Casal das Borrás (1838). Artigos variados foram também publicados nos anos seguintes (1844-1845) nas *Gazetas Médicas de Lisboa* e do Porto, bem como no «*Jornal dos Facultativos Militares*» e em outras revistas da época.

Em 1836, a Academia das Ciências foi também encarregada pelo Governo de analisar as águas do distrito de Braga, propondo ainda projectos de regulamentos para a sua exploração e utilização. Foram então analisadas as águas das Caldas da Rainha (uma vez mais), em 1850, Moura (1850), Aljustrel (1850), Gerês (1851), Alenquer (1851), Veride (1859) e de novo Moura (1861), destacando-se nestes trabalhos Júlio Máximo de Oliveira Pimentel, visconde de Vila Maior (1810-1885), que Pereira Forjaz considerou o pai da Hidrologia química portuguesa, e Agostinho Vicente Lourenço (1822-1893), professor da Escola Politécnica de Lisboa, aluno de Wurtz e um dos fundadores do sistema periódico, que o mesmo professor considerou o maior químico português do século XIX.

A ambos se deve a análise mais completa de um grande número de águas minerais.

Foi, aliás, a uma comissão constituída por Agostinho Lourenço, o médico Tomás de Carvalho e o Eng.º Schiappa de Azevedo que o Governo

encomendou, em 1866, um novo inventário completo das águas minero-medicinais. Os relatórios desta comissão são considerados como estando entre os elementos mais úteis para o conhecimento das fontes estudadas.

Neles Agostinho Lourenço apresenta a análise mais completa até à data de várias águas: Vizela, Taipas, Alcafache, Moledo, S. Pedro do Sul, Entre-os-Rios, Aregos, Caldas da Rainha, Águas Santas, Cabeço de Vide, Monção, Cucos, Estoril, Monchique, Aljustrel, Caldelas, Luso, Vidago, Vilarinho da Raia, Chaves, Gerês e Felgueiras.

O grupo inventariou 82 águas, das quais só 70 estavam incluídas no trabalho de Francisco Tavares (8). Entre aquelas, 58 eram águas sulfurosas, o maior grupo então conhecido:

Na segunda metade do século, para além do Visconde de Vila Maior e de Agostinho Lourenço, destacam-se os nomes de Joaquim dos Santos Silva (1842-1906), professor da Universidade de Coimbra, e de A. J. Ferreira da Silva (1853-1923), brilhante professor da Universidade do Porto. O primeiro, por si só, examinou com bastante pormenor mais de 50 águas nacionais; o segundo, com os seus colaboradores Diogo Rodrigues Aca-bado e, sobretudo, José Pereira Salgado, realizou muitas análises completas, entre as quais as das águas de Valadares e Vidago (1900), sendo as suas memórias consideradas modelares. Outro autor, do mesmo período, a quem se devem muitos resultados analíticos publicados em 1885-90, foi Francisco Ferreira Roquete.

Naturalmente, todas estas análises eram bastante mais completas que as do início do século e apresentadas com a nomenclatura e notação química introduzida por Berzelius, embora com os constituintes associados de forma algo arbitrária, uma vez que a teoria da dissociação electrolítica só seria proposta em 1897.

No final do século, sobretudo a partir de 1892, data da publicação de um Decreto régio que determinou a utilidade pública das águas termais e regulamentou a sua concessão, controle e exploração (colocando-as sob a superintendência de engenheiros de minas...), os trabalhos analíticos tornaram-se mais frequentes e elaborados, por serem condição necessária ao registo; o mesmo se pode dizer dos correspondentes estudos geológicos e terapêuticos. Neste mesmo ano foi publicada a obra *Águas minero-medicinais de Portugal*, de Alfredo Luís Lopes, que constitui a melhor compilação de nascentes, dados analíticos e bibliografia até àquela data. Nela são inventariadas 370 nascentes (340 no Continente e 30 nas ilhas adjacentes), das quais 54 eram utilizadas em estabelecimentos de terapia hidrológica. Os dados analíticos referem-se

apenas a 88 das nascentes do Continente e destas só 54 têm dados quantitativos, incompletos e obtidos por técnicas nem sempre confiáveis.

Em 1911, o Governo constituiu o Conselho Superior de Trabalhos Públicos e Minas, com uma secção de Hidrologia para controlar o registo e exploração das águas minero-medicinais.

Em 1928 outro Decreto-Lei obrigou à execução de análises após cada período de 10 anos para controlar eventuais variações nas suas características.

Nos anos finais do século XIX e inícios do século XX, diversos outros nomes se destacaram no estudo analítico das águas; sem preocupações de exaustão, são de citar Adolfo Sousa Reis, que fez a primeira análise completa da difícil água do Gerês; Emílio Dias, que identificou Li^+ e F^- nestas mesmas águas; Virgílio Machado, que analisou pela primeira vez a invulgar água da Sertã; Sousa Gomes, que com Joaquim Santos Silva analisou a água de Caldelas; Alberto Pinto de Aguiar, que realizou determinações de fluoreto em diversas águas portuguesas e espanholas; Cardoso Pereira, que realizou um estudo completo sobre a distribuição de cloretos em águas portuguesas e Hugo Mastbaum, que, entre 1900 e 1915, realizou diversas análises e publicou muitas notas e tentativas de catalogação.

Entre todos sobressai, porém, o nome do francês Charles Lepierre professor do Instituto Superior Técnico durante 26 anos depois de um período na Escola Brotero e no Laboratório de Microbiologia da Universidade de Coimbra, que realizou uma obra vasta e diversificada, a todos os títulos notável, abarcando diversos domínios, entre os quais a química-física hidrológica, que marcou decisivamente com o volume e a qualidade dos seus trabalhos.

A obra científica de Charles Lepierre — 117 artigos e notas publicadas para além de muitas dezenas de análises, relatórios analíticos e outros trabalhos — foi descrita e comentada pelo seu discípulo e continuador A. Herculano de Carvalho, membro desta Academia (10).

A maior parte do seu trabalho no domínio das águas minero-medicinais não está incluída na lista de publicações que o próprio elaborou, encontrando-se dispersa em relatórios e folhetos editados pelo Instituto de Hidrologia de Lisboa, criado em 1919 e do qual Lepierre logo foi professor e mais tarde director (a partir de Junho de 1933).

O melhor repositório do seu labor neste domínio encontra-se na excelente obra *Le Portugal Hydrologique et Climatique* (1), em grande parte obra sua também, e no magnífico inventário *Águas de Portugal*,

de Luís Acciaiuoli, membro da Academia das Ciências, que foi publicado pela Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos em 1947.

Podem computar-se em mais de uma centena as análises completas que Lepierre efectuou, muitas delas incluindo a determinação das constantes físico-químicas, radioactividade e exame bacteriológico. Nesse trabalho exaustivo contou sobretudo com a colaboração de Abel de Carvalho e, mais tarde, de A. Pio Leite e do seu discípulo Herculano de Carvalho. Para além dos aspectos puramente analíticos, envolvendo diversos melhoramentos dos dispositivos técnicos e instrumentais, Lepierre ocupou-se de aspectos relativos à apresentação dos resultados das análises, à importância dos teores de amónio, nitrito e nitrato na averiguação da potabilidade das águas, à importância do ferro e oxigénio dissolvidos em águas destinadas a fins industriais e sobretudo à apresentação e discussão de novos tipos de águas revelados pelos estudos analíticos, por exemplo a água nitrada de Santa Marta (Ericeira), as sulfatadas alumínicas ou aluminicas e férreas da Foz da Sertã e de Valbom (Gondomar) com valores de pH baixos (3-4) devido à hidrólise dos metais. Mais tarde alargou o seu estudo das águas ácidas, adicionando às anteriores a água de uma nascente próxima de Caneças (pH 4,0) e a da Caldeira do Vale da Caldeira em S. Miguel (pH, 2,85). Finalmente, descreveu também a água sulfatada cálcica e magnésiana da Curia e a água do Tedo (Quinta D. Moura — freguesia da Ribeira do Gonjoim), classificada como «bicarbonatada, sulfatada sódica, muito radioactiva pelo radão e sais de rádio, de tipo único em Portugal».

De referir ainda uma compilação exaustiva das constantes físico-químicas referentes a 66 nascentes publicada nos «Annales d'Hydrologie et Climatologie» em 1925, posteriormente transcrita (com numerosos erros) por outros autores (11).

Uma posição curiosa assumida por Lepierre, que importa referir dada a evolução posterior, é a sua afirmação da impossibilidade, em muitos casos, de explicar os efeitos terapêuticos das águas em termos da sua composição química ou dos seus caracteres físico-químicos.

Para além de Lepierre, em Lisboa, e de Ferreira da Silva e Pereira Salgado, no Porto, cujo trabalho se iniciou com a análise das águas de Monfortinho em 1907, outro investigador se destacou na mesma época, desta vez na Universidade de Coimbra: o Prof. Egas Pinto Basto. Este professor, ligado ao Instituto de Hidrologia e Climatologia criado na Universidade, tal como o Instituto análogo no Porto, em 1930, desenvolveu numerosos estudos analíticos e trabalhos de investigação, preo-

cupando-se sobretudo com as características físico-químicas das águas — acidez, potencial redox, radioactividade — e com o modo de expressão dos resultados analíticos, mas estudou também as águas sulfúreas e as águas ácidas, assunto sobre o qual entrou em polémica construtiva com Charles Lepierre.

3. O estudo físico-químico das águas minero-medicinais portuguesas

Até ao início do século XIX apenas se analisavam nas águas os seus constituintes predominantes: os «ácidos» e as «bases», como se dizia antes, os «resíduos halogéneos» e os metais, na terminologia da época, os aniões e os catiões, como se passou a dizer e dizemos hoje, após a aceitação generalizada da teoria da dissociação electrolítica (a partir de 1928).

A existência de elementos vestigiários (oligoelementos) só foi reconhecida mais tarde e, em Portugal, a sua detecção nas águas e a sua determinação devem-se essencialmente aos trabalhos de Charles Lepierre, Ferreira da Silva, Pereira Forjaz, Herculano de Carvalho e outros, usando sobretudo técnicas espectrográficas.

A investigação sobre as características físico-químicas das águas é também recente, do início do século XX, na sequência dos trabalhos de Arrhenius, Nernst e Ostwald sobre a dissociação electrolítica. Sorensen (conceito de pH), Kohlrausch (condutibilidade eléctrica) e Becquerel e outros (radioactividade).

Em Portugal os estudos físico-químicos interpretativos devem-se sobretudo a Herculano de Carvalho, embora muitas determinações de cada um dos parâmetros tenham sido feitas por vários outros autores, com relevo para Egas Pinto Basto, já referido.

O começo destes estudos físico-químicos pode atribuir-se a António de Oliveira Pinto, que estabeleceu os primeiros dados sobre a radioactividade das águas (1910), a Aquiles Machado, que determinou pela primeira vez entre nós a resistividade de várias águas naturais (1913) e a Silvio Rebelo (1925), que fez estudos importantes sobre a concentração hidrogeniônica de muitas delas.

Dignos de menção nesta matéria são também os trabalhos de Giovanni Costanzo, F. Nazareth e Felismino Ribeiro Gomes, Pereira Forjaz e Kopaezewski que realizaram também diversas medidas de radioactividade, para além de outras determinações de constantes físicas, e

algumas análises. A determinação do radão e de gases dissolvidos deve-se sobretudo aos trabalhos de Charles Lepierre e Herculano de Carvalho.

Em 1930 realizou-se em Lisboa o XIII Congresso Internacional de Hidrologia e o número e qualidade dos trabalhos apresentados por portugueses foi digno de nota. No domínio da química hidrológica sobressaíram os estudos de Charles Lepierre, Herculano de Carvalho, Pio Leite e Peres de Carvalho, todos do Instituto Superior Técnico, e de Pereira Forjaz e Cruz Saraiva da Faculdade de Ciências de Lisboa.

O Prof. Herculano de Carvalho apresentou nesse Congresso uma extensa lista de determinações físico-químicas das águas de Vizela, Caldelas, Vidago, Pedras Salgadas, Chaves, Vilarinho da Raia, Salus, Aregos, Moledo e Entre-os-Rios, propondo um método de caracterização das águas baseado na condutividade e no grau interferométrico. O seu colaborador Pio Leite determinou o índice crioscópico das águas de várias nascentes e confirmou uma relação entre a resistividade e o índice crioscópico distinguindo águas sulfúreas de carbonatadas.

O Eng.º Peres de Carvalho determinou o pH de várias águas sulfúreas, carbonatadas, cloretadas e de fraca mineralização. Charles Lepierre e Herculano de Carvalho apresentaram ainda um estudo sobre a água de Caria e outro sobre a influência do CO₂ livre sobre o índice crioscópico das águas minerais. Charles Lepierre apresentou, por fim, estudos de emanação do radão e outro sobre a representação das análises de águas minerais.

Pereira Forjaz apresentou estudos sobre radioactividade e sulfuração, sobre a técnica catmométrica e sobre as técnicas instrumentais aplicadas na análise das águas, com relevo para a espectrografia, na determinação de elementos vários. Mário Silva apresentou um estudo sobre a radioactividade dos gases espontâneos das Termas do Luso.

Durante o Congresso foi ainda publicada a obra *Le Portugal Hydrologique et Climatique*, de A. Tavares, A. Narciso, C. Lepierre e Oliveira Luzes, ainda hoje trabalho de referência obrigatório (ver ref. 1).

Nos anos seguintes os trabalhos analíticos prosseguiram, tendo sido estudadas novamente muitas águas por imposição legal, completadas as análises de outras e realizadas outras ainda pela primeira vez.

A ênfase nos anos trinta foi posta na determinação de alguns constituintes menos frequentes, tais como o fluoreto, a sílica e os oligoelementos, bem como na determinação das constantes físico-químicas, com relevo para a radioactividade que, na época, foi considerada como

factor terapeuticamente significativo, com propriedades calmantes e relaxantes ...

Muitas das determinações realizadas devem-se a Egas Pinto Basto e ao seu colaborador Viana de Lemos, nos anos 1936 e 1937, para as nascentes compreendidas entre os rios Douro e Mondego. Pereira Salgado, em 1938, analisou as águas de Carlão e Bensaúde e Herculano de Carvalho estudou as águas de Cabeço de Vide. Todas são radioactivas, mas a característica principal desta última é a sua alcalinidade, atribuída à presença do ião hidróxido livre, o que levou este professor a propor, em 1941, uma nova categoria na classificação das águas que adoptou no Instituto de Hidrologia de Lisboa — a das águas oxidriladas ou alcalinas propriamente ditas.

Todo este período da Hidrologia química portuguesa, desde o seu início, foi descrito em pormenor pelo Eng.º Luís Acciaiuolli, em minuciosas monografias e comunicações (12, 13).

A partir dos anos 40 e com excepção de alguns trabalhos ocasionais, como o do Prof. Alberto de Brito, em 1944, que analisou espectrograficamente várias águas minerais em que detectou elementos tais como o berílio, o cobalto, o cromo, o gálio, o molibdénio, o níquel e o zircónio, e o do Prof. Custódio de Moraes, em 1947, que comenta a presença de fluoreto nas águas do Gerês e Santo António, de boro em Monte Real e do cloreto, em teores elevados, nas águas de S. Paulo e Monção da Póvoa, a química hidrológica desenvolveu-se sobretudo no Instituto de Hidrologia de Lisboa, centrada no Prof. Herculano de Carvalho e seus colaboradores, com relevo para o Eng.º Técnico João Duarte de Almeida e o médico Dr. Amaro de Almeida. São, todavia, de referir os trabalhos do Prof. Rui Couceiro da Costa, na Universidade de Coimbra, que estudou várias águas minero-medicinais com bastante rigor, aplicando a determinação de constantes físicas como o pH, a condutividade e o potencial redox ao estudo da evolução dessas águas e à dedução dos mecanismos reaccionais. Os seus trabalhos foram publicados na década de 50, mas a carreira deste professor foi interrompida pela sua morte prematura.

Para além de muitas dezenas de análises completas de águas minero-medicinais e alguns milhares de análises resumidas de águas de várias nascentes do País, merecem particular destaque as publicações de Herculano de Carvalho sobre a representação da análise de águas minerais (1946), sobre o cálculo do CO₂ livre nas águas (1950), sobre alguns aspectos físico-químicos nas águas minerais portuguesas (1951), sobre a física-química das águas (1952), sobre as soluções aquosas naturais de

silica (1953), sobre os equilíbrios físico-químicos essenciais das águas (1956), sobre a existência do anião silicato nas águas naturais (1958), sobre o uso de resinas permutadoras na análise de águas (1952), sobre a concentração e pesquisa de oligoelementos nas águas (1964), sobre as alterações da água do Gerês após a colheita (1965 e 1966), sobre um método de caracterização químico-física expedita das águas minerais portuguesas (1966), sobre a distribuição de CO₂ total nas águas (1966), sobre as nascentes denominadas fedegosas (1967) e sobre o fluor nas águas minerais nacionais (1968). De particular importância foi ainda a publicação de um Guia de Análise Química das Águas, em 1961, em que Herculano de Carvalho recolheu a sua preciosa experiência de analista durante longos anos.

Tal como aconteceu com Charles Lepierre e outros autores, a maior parte da obra de Herculano de Carvalho corresponde a relatórios de análises que não se encontram publicados e em que teve como colaboradores principais Pio Leite, João Duarte de Almeida, Eduardo Reis e Mário Legrand de Moura, na área analítica prática, e Fraústo da Silva, Jorge Calado, Peixoto Cabral e Carlos Pulido, mais no domínio dos estudos de natureza básica. Ainda com o apoio de Herculano de Carvalho, João de Almeida e Amaro de Almeida lançaram mãos à elaboração do Inventário Hidrológico de Portugal, que pretendia vir a ser o estudo mais exaustivo das águas nacionais. O primeiro volume, dedicado à província do Algarve, foi publicado em 1966; os dois seguintes, dedicados às províncias de Trás-os-Montes e Alto Douro e Beira Alta foram publicados nos anos de 1970 e 1975. A morte prematura de Amaro de Almeida e, depois, de João de Almeida, interrompeu este projecto ambicioso, mas os seus originais foram recuperados e permitiram ainda, mercê do interesse de Maria Cândida Vaz, a edição do 4.º volume do Inventário, publicado em 1988 e dedicado à província do Minho.

4. A actualidade

Não sendo muito tradicional estender as resenhas históricas aos vivos, entende-se que este trabalho não ficaria completo se não referisse com objectividade o estado actual da química hidrológica no País.

Em Lisboa, os trabalhos centram-se essencialmente e uma vez mais no Instituto de Hidrologia, associado com o Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico.

Aí prosseguem, por imperativo legal, as análises completas de águas minero-medicinais (algumas dezenas nos últimos 20 anos) sob a responsabilidade do signatário, discípulo e sucessor de Herculano de Carvalho no I. S. T. Prosseguem igualmente as análises resumidas de outras nascentes variadas, atingindo as centenas por ano.

Os colaboradores principais (para além de João de Almeida até ao seu falecimento) são o Eng.º Técnico Mário Legrand de Moura, a analista Maria Emília Varela e a Eng.ª Maria Cândida Vaz, que dirige actualmente o Laboratório e coordena o trabalho analítico.

Não havendo propriamente novos temas de pesquisa na linha dos anteriores há uma maior preocupação com o rigor das técnicas utilizadas, que se vão progressivamente modernizando. A determinação de oligoelementos é agora feita em rotina recorrendo a métodos de absorção atómica, havendo também a possibilidade de utilizar métodos electroquímicos (polarográficos e voltamétricos) e de cromatografia iónica.

Por outro lado, tem-se tentado correlacionar certas características da composição das águas com as respectivas propriedades terapêuticas; como exemplos são de citar os estudos feitos sobre a incidência de bócio e a carência de iodeto em águas de Timor (ainda em colaboração com Herculano de Carvalho), estudos sobre o teor de sílica em águas hiposalinas correlacionado com a capacidade regenerativa de tecidos demonstrada por aquelas águas, e ainda algumas observações sobre o teor de crómio presente nas águas e a sua recomendação para o tratamento de diabetes (casos de Melgaço e Cabeço de Vide).

Na Universidade de Coimbra mantém-se também o interesse nos estudos físico-químicos de águas minerais; prevê-se o reinício da publicação da revista do Instituto de Hidrologia e Climatologia da Universidade e continua activo o laboratório de análise de águas minero-medicinais, de consumo e residuais, anexo ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia. O responsável actual por estes estudos é o Prof. Simões Redinha.

Na cidade do Porto os trabalhos de análise de águas minero-medicinais deslocaram-se para um laboratório criado especificamente para o efeito pela Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos. O seu responsável é a Eng.ª Maria José do Canto, antiga colaboradora de João Duarte de Almeida do Instituto Superior Técnico. Os trabalhos analíticos são, actualmente, os próprios de um serviço oficial, e os métodos e normas utilizadas são os desenvolvidos e adoptados pelo Instituto de Hidrologia de Lisboa.

Em conclusão poder-se-á, quanto muito, acrescentar uma opinião pessoal sobre o futuro da pesquisa na área de hidrologia química.

No que se refere a águas minero-medicinais, para além do trabalho analítico de rotina, pouco haverá a dizer. As tentativas de correlação da composição com a actividade terapêutica poderão ser aprofundadas em relação aos componentes principais e a alguns normalmente presentes em teores mais reduzidos mas biologicamente significativos por não serem habitualmente absorvidos através da dieta alimentar — por exemplo o iodeto, o lítio e eventualmente o crómio. Quanto aos oligoelementos como o ferro, o zinco, o cobre, etc., não se nos afigura fácil estabelecer correlações significativas, já que a quantidade absorvida na dieta alimentar normal é bastante superior à que se pode obter das águas minerais, excepto nos casos de carência acentuada por qualquer razão.

As atenções dos químicos estão assim mais voltadas, actualmente, para o problema dos excessos de elementos químicos e seus compostos, devidos à poluição natural ou artificial, e seus efeitos sobre a saúde ou sobre a qualidade do ambiente. Outro domínio de investigação importante é o das águas dos oceanos, estuários, lagos ou rios, cuja composição e dinâmica é fundamental para explicar diversos aspectos da vida naqueles meios e outros situados no âmbito das ciências do ambiente. Estes trabalhos não caem, porém, no âmbito da «hidrologia química», já que esta designação ficou associada, pela tradição, ao estudo de águas de nascentes usadas ou não com fins terapêuticos.

Bibliografia

1. Charles Lepierre, «Chimie et Physico-Chimie des Eaux», in *Le Portugal Hydrologique et Climatologique*, 1.º vol., edição da Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos e do Instit. de Hidrologia e Climatologia de Lisboa, Lisboa, 1930/31.
2. Proémio do Decreto régio de 30 de Setembro de 1982: «Pode aferir-se do grau de civilização dum povo pelo cuidado e interesse que à Administração mereçam as suas nascentes minero-medicinais e os estabelecimentos em que se utilizam», cf. Luiz Acciaiuoli, *Águas de Portugal*, vol. I, p. 5. Edição da Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa, 1944.
3. Armando Narciso, «Histoire des Termes», in *Le Portugal Hydrologique et Climatologique*, 1.º vol., acima citado.

4. Luiz Acciaiuoli, *Águas de Portugal*, vol. I, 2.^a Parte. Edição da Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa, 1944.
5. Ramalho Ortigão, *Banhos das Caldas e Águas Minerais*, Lisboa, 1875.
6. António de Mena Falcão, *História físico-médica das Caldas do Gerês, 1741-1752*. Cf. referência 7.
7. Luiz Acciaiuoli, *Bibliografia Hidrológica do Império Português*, edição da Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa, 1949 (2 vols.). Obra de referência para citações bibliográficas dos diferentes autores referidos.
8. Francisco Tavares, *Instruções e cautelas práticas sobre a natureza, espécies, virtudes e uso das águas minerais, principalmente de Caldas, com a notícia daquelas que são conhecidas em cada uma das Províncias do Reino de Portugal*, Lisboa, 1810. Arquivo da Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos.
9. Francisco Fonseca Henriques, *Aquilégio Medicinal, em que se dá notícia das águas de Caldas, Fontes, Rios, Poços, Lagoas e Cisternas do Reino de Portugal que, ou pelas virtudes medicinais que têm ou por alguma outra singularidade, são dignas de particular memória*, Lisboa, 1725. Arquivo da Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos.
10. A. Herculano de Carvalho, «A obra científica de Charles Lepierre», *Memórias da Academia das Ciências de Lisboa* (Classe de Ciências), tomo V, Lisboa, 1947.
11. Cf. A. Herculano de Carvalho, «As águas minerais portuguesas e a exposição de Sevilha», separata do *Boletim do Instituto Superior Técnico*, 1: 5-15 (1929).
12. Luiz Acciaiuoli, *Le Portugal Hydromineral*, vol. I, Edição da Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa, 1952.
13. Luiz Acciaiuoli, «A História da Química na Hidrologia Portuguesa», *Memórias da Academia das Ciências de Lisboa* (Classe de Ciências), tomo V, Lisboa, 1949.

III

CIÊNCIAS SOCIAIS E HUMANAS

ESTUDOS LITERÁRIOS E LINGUÍSTICOS



ACADEMIA DAS CIÊNCIAS
DE LISBOA