

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre  
Engenharia de Minas e Geo-Ambiente  
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

# **HIDROGEOLOGIA DE ÁGUAS TERMAIS. UM CASO DE ESTUDO EM PORTUGAL**

Alexandre Vaz Marques Vasconcelos

**Orientador:** Professor Doutor Joaquim Eduardo Sousa Góis (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

**Co-Orientadora:** Professora Doutora Renata Maria Gomes dos Santos (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

**Arguente:** Professor Doutor Nelson Edgar Viegas Rodrigues (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra)

**Presidente do Júri:** Professor Doutor José Soeiro de Carvalho (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Outubro 2017

---

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Rua Dr. Roberto Frias, s/n 4200-465 Porto PORTUGAL

VoIP/SIP: feup@fe.up.pt    ISN: 3599\*654  
 Telephone: +351 22 508 14 00     Fax: +351 22 508 14 40  
 URL: <http://www.fe.up.pt>     E-mail: [feup@fe.up.pt](mailto:feup@fe.up.pt)

**MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE 2016/2017**

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

Editado por

**FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO**

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ E-mail: [feup@fe.up.pt](mailto:feup@fe.up.pt)

🌐 URL: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente – 2016/2017 – Departamento de Engenharia de Minas e Geo-Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2017.*

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão eletrónica fornecida pelo respetivo Autor.

## RESUMO

A presente dissertação teve como principal objetivo averiguar a(s) causa(s) da perda de sulfuração verificada numa das captações de águas subterrâneas existentes nas Termas da Fonte Santa, concelho de Almeida, distrito da Guarda.

Procedeu-se a uma caracterização das águas termais, em particular das águas sulfúreas alcalinas, grupo em que se inserem as águas das captações em análise.

Seguidamente, foi caracterizada a área em estudo do ponto de vista geográfico, geomorfológico e geológico-estrutural. Após algumas breves considerações históricas acerca dessas captações, efetuou-se um levantamento das características do aquífero. Descreveram-se as diversas captações existentes na área, especialmente as denominadas FS2 e AQ1, bem como a hidroquímica das respetivas águas.

Efetuuou-se uma multiplicidade de tratamentos estatísticos, com o propósito de investigar o problema da perda de sulfuração verificada na captação FS2. Deu-se particular ênfase à aplicação da Análise em Componentes Principais (ACP), enquanto método de tratamento de dados que, no âmbito da estatística multivariada, procura uma compreensão multidimensional do fenómeno em estudo, analisando-se a eventual relação de todas as variáveis hidroquímicas no comportamento geral do sistema hidrogeológico considerado.

Com este estudo, foi possível reconhecer a importância vital de aspetos tão relevantes como o eficaz isolamento dos furos de captação, a consideração do estado de fraturação dos maciços envolventes ou a influência do clima da região no bom funcionamento de uma captação.

**Palavras-chave:** águas termais, hidrogeologia, sulfuração, estatística multivariada, análise em componentes principais.

## **ABSTRACT**

The main purpose of this dissertation was to investigate the cause(s) of the loss of sulfur observed in one of the existing groundwater wells in Termas da Fonte Santa, county of Almeida, region of Guarda.

It was carried out a characterization of the thermal waters, in particular the alkaline sulfur ones, in which the waters of the wells under analysis are inserted.

Then, the area under study was characterized from a geographical, geomorphological and geological-structural point of view. After some brief historical considerations about these wells, it was undertaken a survey of the characteristics of the aquifer. The existing wells in the area were described, in particular the FS2 and AQ1 ones, as well as the hydrochemistry of the respective waters.

A multiplicity of statistical treatments was carried out to investigate the problem of the loss of sulfur at the FS2 well. It was given particular emphasis to the application of the Principal Component Analysis (PCA), as a data processing method which, in the multivariate statistics scope, seeks a multidimensional understanding of the phenomenon under study, being analysed the eventual relation of all hydrochemical variables in the general behavior of the considered hydrogeological system.

With this study it was possible to recognize the vital importance of such relevant aspects as the efficient isolation of the wells, the consideration of the fracturing state of the surrounding massifs or the influence of the region's climate on the proper functioning of the well.

**Keywords:** thermal waters, hydrogeology, sulfur, multivariate statistics, principal component analysis.

À memória do meu Avô, Silvério Vasconcelos

## **AGRADECIMENTOS**

Concluída mais uma etapa acadêmica, é fundamental reconhecer o contributo das várias pessoas que tiveram uma importância crucial no desenrolar do meu percurso, sem as quais este não teria sido possível. Deixo aqui o meu grande agradecimento, em particular:

Aos meus Orientadores. Pelos conhecimentos que me transmitiram ao longo do meu percurso académico e em particular no desenvolvimento da presente dissertação, bem como por todo o apoio que me deram.

Ao Professor Doutor Joaquim Góis. Pela grande disponibilidade que teve em me ajudar, mesmo com a sua agenda muito preenchida. Pela inteligência e sentido de humor que sempre revelou nas suas aulas.

À Professora Doutora Renata Santos. Pela enorme disponibilidade que demonstrou para me auxiliar na elaboração deste trabalho. Pela grande dedicação e paciência que teve nas suas sucessivas correções. Pela simpatia com que sempre me tratou.

Ao Professor Doutor Simões Cortez. Pela amabilidade com que me recebeu e pela receptividade e interesse em acompanhar o meu trabalho, facultando-me informação essencial ao seu desenvolvimento.

À Senhora Engenheira Vanessa Machado. Pela delicadeza e simpatia, esclarecendo amavelmente as minhas dúvidas sempre que solicitada.

À Câmara Municipal de Almeida, na pessoa do seu Presidente. Por ter viabilizado atenciosamente o acesso às suas instalações, com vista à recolha de dados usados para a realização desta dissertação.

Aos Docentes do Curso de Engenharia de Minas. Por terem contribuído para a minha formação.

Aos colegas mais velhos do Curso, por me terem recebido tão bem, e aos colegas e ex-colegas de Minas com quem tive o prazer de partilhar as aulas.

À minha amiga e colega Dulce Silva. Pelas palavras simpáticas e encorajadoras que sempre me dirigiu durante a realização deste trabalho, especialmente nas horas mais complicadas. Pelo sacrifício que lhe reconheço ter tido aquando da realização da sua própria dissertação. Uma grande colega e uma nova amiga.

À minha melhor amiga do Curso Francisca Brás. Pela amizade sincera. Por todas as conversas que tivemos. Pelos apontamentos que me forneceu e me ajudaram ao longo dos anos. Por todos os momentos que partilhámos. E especialmente por termos partilhado os nossos percursos académicos.

Ao meu amigo do Curso, Luís Martins. Pela amizade e companheirismo. Pelos incontáveis trabalhos que realizámos em equipa. Pela grande lealdade e simpatia. Por todos os momentos que partilhámos ao longo destes anos.

Ao meu melhor amigo na Vida, João Ferreira. Pela grande amizade de doze anos. Por tudo o que passámos. Por estar sempre disponível para alegrar o meu dia. Obrigado, irmão!

À minha amiga Dr<sup>a</sup>. Graça Portela, principal responsável pela minha vinda para este Curso. Pelo enorme apoio que me dá desde há muitos anos. Por estar constantemente disponível para conversar comigo. Por me puxar sempre para a luz.

À minha família (Avós, Tios e Primos) e especialmente aos meus Pais, Porseliano Vasconcelos e Fernanda Vaz. Por me terem educado e dado tudo aquilo que poderia desejar. Pela companhia constante. Por terem acreditado em mim. Por terem sempre sacrificado as suas vidas de forma a que eu pudesse chegar às estrelas. Nunca lhes poderei agradecer o suficiente tudo o que fizeram por mim.

A todos os que me ajudaram ao longo dos anos e que não mencionei, as minhas desculpas e o meu profundo agradecimento.

E finalmente à FEUP, pelos melhores anos da minha vida e por se ter tornado a minha segunda Casa.



## ÍNDICE GERAL

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1. Considerações gerais</b> .....	1
<b>1.2. Problemática em estudo</b> .....	2
<b>1.3. Objetivos e estrutura geral da dissertação</b> .....	3

## PARTE 1

<b>2. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS</b> .....	5
<b>2.1. Hidrologia e Hidrogeologia</b> .....	5
<b>2.2. Águas subterrâneas e aquíferos</b> .....	6
<b>2.3. Águas minerais naturais e águas termais</b> .....	9
<b>2.3.1. Enquadramento legal</b> .....	10
<b>2.3.2. Perímetro de proteção da concessão (Fonte Santa de Almeida)</b> .....	10
<b>3. CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS TERMAIS</b> .....	13
<b>3.1. Classificação</b> .....	13
<b>3.2. Ciclo do enxofre</b> .....	16
<b>3.3. Águas sulfúreas alcalinas</b> .....	17
<b>3.3.1. Origem dos componentes químicos</b> .....	29
<b>4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO</b> .....	31
<b>4.1. Enquadramento geográfico e geomorfológico</b> .....	31
<b>4.2. Enquadramento geológico e estrutural</b> .....	33
<b>4.3. Considerações históricas / uso do recurso</b> .....	43
<b>4.4. Climatologia</b> .....	44
<b>4.4.1. Clima de Almeida</b> .....	44
<b>4.4.2. Balanço hídrico regional</b> .....	47
<b>4.4.3. Precipitação</b> .....	50
<b>4.5. Hidrologia</b> .....	52

<b>4.6. Captações existentes</b> .....	56
<b>4.6.1. Emergências históricas</b> .....	56
<b>4.6.2. Captações iniciais (tipo furo)</b> .....	58
<b>4.6.3. Captação atual (tipo furo)</b> .....	63
<b>4.6.4. Vulnerabilidade</b> .....	67
<b>4.7. Hidrogeologia</b> .....	67
<b>4.7.1. Formações hidrogeológicas</b> .....	67
<b>4.7.2. Estudo hidrodinâmico (captação FS2)</b> .....	68
<b>4.7.3. Modelo hidrogeológico</b> .....	71
<b>5. HIDROQUÍMICA</b> .....	73
<b>5.1. Caracterização hidroquímica das águas da Fonte Santa</b> .....	73

## PARTE 2

<b>6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DA INFORMAÇÃO</b> .....	81
<b>6.1. Metodologia</b> .....	81
<b>6.2. Aquisição, análise e tratamento de dados</b> .....	81
<b>6.2.1. Crítica e pré-processamento dos dados</b> .....	81
<b>6.2.2. Análise univariada – Estatísticos básicos</b> .....	87
<b>6.2.3. Análise de regressão</b> .....	98
<b>6.2.4. Análise multivariada - Análise em Componentes Principais</b> .....	112
<b>6.2.4.1. Ensaio 1.1. (Variáveis, captação FS2)</b> .....	121
<b>6.2.4.2. Ensaio 1.2. (Amostras, captação FS2)</b> .....	125
<b>6.2.4.3. Ensaio 2.1. (Variáveis, captação AQ1)</b> .....	128
<b>6.2.4.4. Ensaio 2.2. (Amostras, captação AQ1)</b> .....	131
<b>6.2.4.5. Ensaio 3.1. (Variáveis, ACP Total)</b> .....	135
<b>6.2.4.6. Ensaio 3.2. (Amostras, ACP Total)</b> .....	137
<b>6.2.5. Discussão dos resultados</b> .....	139
<b>6.2.6. Hipótese colocada para a problemática em estudo</b> .....	148

<b>7. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS</b> .....	151
<b>7.1. Conclusões</b> .....	151
<b>7.2. Perspetivas futuras</b> .....	154
<b>8. BIBLIOGRAFIA</b> .....	155
<b>ANEXOS</b> .....	165



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ciclo hidrológico (imagem retirada do <i>site</i> Observatório Histórico Geográfico, 2016) .....	6
<b>Figura 2.</b> Zona não saturada e zona saturada no subsolo (imagem retirada do <i>site</i> IGM, 2001) .....	7
<b>Figura 3.</b> Tipos de aquífero (imagem retirada do <i>site</i> INETI, 2007) .....	7
<b>Figura 4.</b> Armadilhas hidrogeológicas em rochas cristalinas (imagem retirada de Carvalho, 2006) .....	8
<b>Figura 5.</b> Planta de localização do furo AQ1, extrato das cartas 172 e 183 da <i>Carta Militar de Portugal</i> , à escala de 1:25.000 (polígono A-B-C-D: Zona Intermédia; polígono J-K-L-M: Zona Alargada; N: Nascente; A: Furo AC1; F: Furo FS2) (adap. de Guedes, 2010) .....	12
<b>Figura 6.</b> Representação do ciclo do enxofre (imagem retirada do <i>site</i> Sustentabilidade, s.d.) .....	16
<b>Figura 7.</b> Distribuição e quimismo das águas minerais de Portugal Continental (imagem adap. do <i>site</i> SNIAmb, s.d.) .....	18
<b>Figura 8.</b> Domínios de estabilidade de espécies sulfúreas (em equilíbrio a 25°C e a pressão de 1 atm) (imagem adap. de Hem, 1985) .....	19
<b>Figura 9.</b> Relação fluoreto-cálcio (gráfico retirado de Calado e Almeida, 1993) .....	24
<b>Figura 10.</b> Distribuição do bicarbonato, carbonato e dióxido de carbono total vs pH (imagem adap. de Wojtowicz, 2001) .....	26
<b>Figura 11.</b> Estabelecimento termal da Fonte Santa, Almeida .....	31
<b>Figura 12.</b> Localização geográfica do concelho de Almeida (assinalado a vermelho) e da Fonte Santa (assinalada a verde) (Fonte: Terras de Portugal, 2010 e Google Sites, 2010) .....	32
<b>Figura 13.</b> Zonas paleogeográficas e tectónicas do Maciço Ibérico (imagem retirada de Rodrigues e Pereira, 2009) .....	35
<b>Figura 14.</b> Cronologia dos principais eventos de deformação no Varisco Ibérico (imagem adap. de Vieira, 2010) .....	37
<b>Figura 15.</b> Estudo dos sistemas de fraturação da área de Almeida com orientação	

WNW-ESE (assinalado a vermelho) e NNE-SSW (a verde), rio Coa (a azul) e estabelecimento termal da Fonte Santa (a amarelo) (Google Earth) .....	38
<b>Figura 16.</b> Enquadramento geológico e classificação das rochas granitóides aflorantes na ZCI (Almeida) (imagem retirada de Miranda <i>et al.</i> , 2015) .....	39
<b>Figura 17.</b> Mapa geológico simplificado da área em estudo, com a localização de Almeida e do furo AQ1 (imagem retirada de Lamas <i>et al.</i> , 2015) .....	40
<b>Figura 18.</b> Aspeto do maciço granítico na zona de Almeida .....	41
<b>Figura 19.</b> Amostra local de um granito biotítico porfiróide, tardi a pós-D3 (à esq.); Amostra local de um granito porfiróide, com quartzo, feldspatos e biotite (à dir.), (zona da Fonte Santa de Almeida) (nota: é de salientar a presença de um xenólito da rocha encaixante) .....	41
<b>Figura 20.</b> Diaclases com preenchimento de óxidos de ferro (zona da Fonte Santa de Almeida) .....	42
<b>Figura 21.</b> Céu nublado, sol e dias de precipitação na região de Almeida (1985-2015) (gráfico retirado do <i>site</i> meteoblue, 2017) .....	45
<b>Figura 22.</b> Quantidade de precipitação na região de Almeida (1985-2015) (gráfico retirado do <i>site</i> meteoblue, 2017) .....	46
<b>Figura 23.</b> Temperaturas máximas e mínimas e precipitação para a região de Almeida (1985-2015) (gráfico retirado do <i>site</i> meteoblue, 2017) .....	48
<b>Figura 24.</b> Precipitação mensal vs Sulfuração total, na cidade de Pinhel (junho de 1999 a março de 2015) (Fonte: SNIRH, 1995b) .....	51
<b>Figura 25.</b> Bacias hidrográficas dos rios Douro (à esq.) e Coa (à dir.) (imagens adap. de SNIRH, 1995a e de Jorge, 2009, respetivamente) .....	53
<b>Figura 26.</b> Rio Coa na zona da Fonte Santa de Almeida (fevereiro de 2017) .....	54
<b>Figura 27.</b> Família de diaclases (zona da Fonte Santa) .....	54
<b>Figura 28.</b> Interações entre o rio e o aquífero (imagem adap. de Tucci e Cabral, 2003) .....	55
<b>Figura 29.</b> Localização do estabelecimento termal da Fonte Santa (assinalado a verde) e das captações AC1, FS2 e AQ1 (assinaladas a azul, vermelho e amarelo, respetivamente) .....	57
<b>Figura 30.</b> Caseta do furo AC1 (à esq.) e Nascente tradicional (à dir.) .....	58

<b>Figura 31.</b> Caseta do furo FS2 .....	59
<b>Figura 32.</b> Corte litológico sintético do furo FS2 (imagem retirada de Meirifuros, 1999) .....	60
<b>Figura 33.</b> Nível da água no furo FS2 aos -17.10m (fotografia retirada de Guedes, 2015) .....	62
<b>Figura 34.</b> Zonas oxidadas associadas a riscos longitudinais (à esq.); Zona das soldaduras bastante oxidadas (à dir.) (fotografias retiradas de Guedes, 2015) .....	63
<b>Figura 35.</b> Caseta do furo AQ1 .....	64
<b>Figura 36.</b> Corte do furo AQ1, sem escala (imagem adap. de Guedes, 2010).....	65
<b>Figura 37.</b> Variação do nível hidrodinâmico (2012-2015), captação FS2 .....	69
<b>Figura 38.</b> Modelo hidrogeológico da Concessão HM-03, à escala 1:5.000 (imagem retirada de Cortez, 2013) .....	72
<b>Figura 39.</b> Distribuição iónica das águas das captações FS2 e AQ1 (nota: concentrações em meq/L) (adap. de Canto, 2001 e Santos, 2013) .....	74
<b>Figura 40.</b> Diagrama Caixa de bigodes, variável Dureza total (captação FS2) .....	90
<b>Figura 41.</b> Análise de Regressão – Mineralização total vs Resíduo seco, captação FS2	108
<b>Figura 42.</b> Matriz de partida para aplicação do teste da ACP (imagem retirada de Góis, 1993) .....	113
<b>Figura 43.</b> Sequência dos ensaios utilizada no tratamento de dados via ACP .....	118
<b>Figura 44.</b> Projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 24 variáveis por 40 amostras) .....	121
<b>Figura 45.</b> Projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F2) (matriz de 24 variáveis por 40 amostras) .....	124
<b>Figura 46.</b> Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 24 variáveis por 40 amostras) .....	126
<b>Figura 47.</b> Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F2) (matriz de 24 variáveis por 40 amostras) .....	127
<b>Figura 48.</b> Projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 25 variáveis por 19 amostras) .....	129
<b>Figura 49.</b> Projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F2) (matriz de 25 variáveis por 19 amostras) .....	130

<b>Figura 50.</b> Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 25 variáveis por 19 amostras) .....	131
<b>Figura 51.</b> Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F2) (matriz de 25 variáveis por 19 amostras) .....	133
<b>Figura 52.</b> Projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 22 variáveis por 59 amostras) .....	135
<b>Figura 53.</b> Projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F2) (matriz de 22 variáveis por 59 amostras) .....	136
<b>Figura 54.</b> Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 22 variáveis por 59 amostras) .....	137
<b>Figura 55.</b> Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F2) (matriz de 22 variáveis por 59 amostras) .....	138
<b>Figura 56.</b> Projeção das variáveis e amostras no primeiro plano fatorial, eixos F1/F2 (captação FS2) (matriz de 24 variáveis por 40 amostras) .....	140
<b>Figura 57.</b> Projeção das variáveis e amostras no primeiro plano fatorial, eixos F1/F2 (captação AQ1) (matriz de 25 variáveis por 19 amostras) .....	144
<b>Figura 58.</b> Projeção das variáveis e amostras no primeiro plano fatorial, eixos F1/F2 (captações FS2 e AQ1) (matriz de 22 variáveis por 59 amostras) .....	146
<b>Figura 59.</b> Interferência do rebaixamento do nível piezométrico de uma captação (à esq.) e recarga de um aquífero por parte de um rio (à dir.) (imagens adap. do <i>site</i> Teófilo Freitas, Lda, 2017 e de Tucci e Cabral, 2003) .....	148
<b>Figura 60.</b> Esquema representativo da hipótese colocada para a resolução do problema, a partir do modelo hidrogeológico, sem escala (adap. de Cortez, 2013) .....	150

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores de sulfuração total da captação FS2, com progressiva diminuição do valor deste parâmetro .....	2
<b>Tabela 2.</b> População residente no município de Almeida e sua densidade populacional (N.º/km <sup>2</sup> ) (Fonte: INE, 2016) .....	32
<b>Tabela 3.</b> Balanço hídrico para a região de Almeida (1985-2015) .....	49
<b>Tabela 4.</b> Características das emergências/captações da Fonte Santa de Almeida (adap. de Martins Carvalho (1979), Meirifuros (1999) e Cortez (2013)) .....	66
<b>Tabela 5.</b> Variação da concentração da sulfuração total com o nível hidrodinâmico, captação FS2 (nota: nível expresso em valores médios diários) .....	70
<b>Tabela 6.</b> Codificação das variáveis, captações FS2 e AQ1 .....	84
<b>Tabela 7.</b> Codificação das amostras, captações FS2 e AQ1 .....	85
<b>Tabela 8.</b> Alguns dados objeto de tratamento nesta dissertação, captação FS2 (matriz de 24 colunas (variáveis) por 40 linhas (amostras)) .....	86
<b>Tabela 9.</b> Estatísticos básicos, captação FS2 .....	88
<b>Tabela 10.</b> Valores mínimo e máximo, e barreiras inferior e superior do diagrama (captação FS2) .....	91
<b>Tabela 11.</b> Estatísticos básicos, captação AQ1 .....	93
<b>Tabela 12.</b> Valores mínimo e máximo, e barreiras inferior e superior do diagrama (captação AQ1) .....	95
<b>Tabela 13.</b> Primeira matriz <i>input</i> (variável <b>Rsec</b> , captação FS2, sem a variável <b>CO2</b> ) .....	100
<b>Tabela 14.</b> Primeira matriz de correlação (variável <b>Rsec</b> , captação FS2) .....	100
<b>Tabela 15.</b> Cálculo dos parâmetros da reta de regressão (variável <b>Rsec</b> , captação FS2) .....	103
<b>Tabela 16.</b> Conjunto de parâmetros (variável <b>Rsec</b> , captação FS2) .....	104
<b>Tabela 17.</b> Valores observados e previstos para a variável <b>Rsec</b> , captação FS2 .....	106

<b>Tabela 18.</b> Parâmetros do gráfico da análise de regressão (variável <b>Rsec</b> , captação FS2) .....	106
<b>Tabela 19.</b> Limites de confiança para os parâmetros $a_0$ e $a_1$ (variável <b>Rsec</b> , captação FS2) .....	107
<b>Tabela 20.</b> Parâmetros da variável <b>Alca</b> , captação FS2 .....	111
<b>Tabela 21.</b> Valores próprios e percentagem da variância explicada e acumulada por cada um dos eixos fatoriais, captação FS2 (matriz de 40 linhas por 24 colunas) .....	119
<b>Tabela 22.</b> Coordenadas das variáveis, Ensaio 1.1., captação FS2 .....	120

## ÍNDICE DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Tipos de água consoante a sua dureza (tabela retirada de Ferreira, 2013)	13
<b>Quadro 2.</b> Espécies de enxofre presentes em solução aquosa, classificadas por grau de potencial redox (adap. de Calado, 2001)	20
<b>Quadro 3.</b> Classificação da mineralização de uma água mediante a condutividade elétrica (tabela retirada de Ferreira, 2013)	23
<b>Quadro 4.</b> Constituintes químicos da água de um rio (imagem adap. de Hem,1985)	56
<b>Quadro 5.</b> Ensaio de caudal com grupo submersível (adap. de Meirifuros, 1999)	61
<b>Quadro 6.</b> Ensaio de bombagem (adap. de Meirifuros, 1999)	61
<b>Quadro 7.</b> Equilíbrios ácido-base de uma água sulfúrea do subgrupo $8.35 < \text{pH} < 9.00$ (adap. de Canto, 2001 e Santos, 2013)	73
<b>Quadro 8.</b> Veracidade da estrutura química, captações FS2 e AQ1 (adap. de Canto, 2001 e Santos, 2013)	74
<b>Quadro 9.</b> Grandezas relativas das captações AC1, FS2 e AQ1 (adap. de Canto, 2001 e Santos, 2013)	75
<b>Quadro 10.</b> Parâmetros do ciclo do enxofre e temperatura, captações FS2 e AQ1 (adap. de Santos, 2013)	77
<b>Quadro 11.</b> Grandezas relativas (meq/L por meq/L), captação FS2 (adap. de Canto, 2002)	78
<b>Quadro 12.</b> Grandezas relativas (meq/L por meq/L), captação FS2	79
<b>Quadro 13.</b> Matriz <i>input</i> para a ACP ( $n$ amostras por $p_m$ variáveis, constituída por $a_{nm}$ termos) (adap. de Santo, 2012)	114

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>Anexo 1.</b> Coeficiente de correção ( $F(\lambda)$ ) (imagem retirada de Brochet e Gerbier, 1974) .....	A-2
<b>Anexo 2.</b> Segunda matriz <i>input</i> (variável <b>Rsec</b> , captação FS2) .....	A-3
<b>Anexo 3.</b> Segunda matriz de correlação (variável <b>Rsec</b> , captação FS2) .....	A-3
<b>Anexo 4.</b> Primeira matriz <i>input</i> (variável <b>Alca</b> , captação FS2) .....	A-4
<b>Anexo 5.</b> Primeira matriz de correlação (variável <b>Alca</b> , captação FS2) .....	A-4
<b>Anexo 6.</b> Segunda matriz <i>input</i> (variável <b>Alca</b> , captação FS2) .....	A-5
<b>Anexo 7.</b> Segunda matriz de correlação (variável <b>Alca</b> , captação FS2) .....	A-5
<b>Anexo 8.</b> Cálculo dos parâmetros de regressão (a, b e c) (variável <b>Alca</b> , captação FS2) .....	A-6
<b>Anexo 9.</b> Equações e Determinante D (variável <b>Alca</b> , captação FS2) .....	A-6
<b>Anexo 10.</b> Parâmetros do gráfico da análise de regressão (variável <b>Alca</b> , captação FS2) .....	A-6
<b>Anexo 11.</b> Valores previstos e observados para a variável <b>Alca</b> , captação FS2 .....	A-7
<b>Anexo 12.</b> Análise de Regressão – Total Aniões vs CO <sub>2</sub> total, captação FS2 .....	A-8
<b>Anexo 13.</b> Análise de Regressão – Sulfuração total vs Hidrogenossulfureto, captação FS2 .....	A-9
<b>Anexo 14.</b> Análise de Regressão – Sulfatos vs Enxofre total, captação FS2 .....	A-10
<b>Anexo 15.</b> Análise de Regressão – Total Aniões vs Bicarbonato, captação FS2 .....	A-11
<b>Anexo 16.</b> Análise de Regressão – Amônio vs Nitratos, captação FS2 .....	A-12
<b>Anexo 17.</b> Análise de Regressão – Bicarbonato vs CO <sub>2</sub> total, captação AQ1 .....	A-13
<b>Anexo 18.</b> Análise de Regressão – pH vs Silicato, captação AQ1 .....	A-14
<b>Anexo 19.</b> Coordenadas das amostras, Ensaio 1.2., captação FS2 .....	A-15

<b>Anexo 20.</b> Valores próprios e percentagem da variância explicada por cada um dos eixos fatoriais, captação AQ1 (matriz de 19 linhas por 25 colunas) .....	A-16
<b>Anexo 21.</b> Coordenadas das variáveis, Ensaio 2.1., captação AQ1 .....	A-16
<b>Anexo 22.</b> Coordenadas das amostras, Ensaio 2.2., captação AQ1 .....	A-17
<b>Anexo 23.</b> Valores próprios e percentagem da variância explicada por cada um dos eixos fatoriais, ACP Total (matriz de 59 linhas por 22 colunas) .....	A-18
<b>Anexo 24.</b> Coordenadas das variáveis, Ensaio 3.1., ACP Total .....	A-18
<b>Anexo 25.</b> Coordenadas das amostras, Ensaio 3.2., ACP Total .....	A-19

## **ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS**

ACP – *Análise em Componentes Principais*

AEMITEQ – *Associação para a Inovação Tecnológica e Qualidade*

APIAM – *Associação Portuguesa dos Industriais de Águas Minerais Naturais e de Nascente*

DGEG – *Direção Geral de Energia e Geologia*

ETP – *Evapotranspiração Potencial*

ETR – *Evapotranspiração Real*

IAREN – *Instituto da Água da Região Norte*

IGM – *Instituto Geológico e Mineiro*

INE – *Instituto Nacional de Estatística*

INETI – *Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação*

LNEG – *Laboratório Nacional de Energia e Geologia*

MI – *Maciço Ibérico*

RAS – *Reserva de Água no Solo*

SAGILAB – *Laboratório Análises Técnicas SA*

SNIRH – *Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos*

ZAOL – *Zona Asturocidental Leonesa*

ZC – *Zona Cantábrica*

ZCI – *Zona Centro-Ibérica*

ZGTM – *Zona de Galiza – Trás-os-Montes*

ZOM – *Zona de Ossa Morena*

ZSP – *Zona Sul Portuguesa*

UE – *União Europeia*

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações gerais

O presente trabalho constitui a dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, na qual se procura equacionar uma possível hipótese de resolução de um problema concreto na área da Hidrogeologia em Portugal.

Desde tempos imemoriais que as águas ditas “termais” constituem um foco de curiosidade e interesse por parte das populações das zonas onde emergem, sendo de há muito utilizadas para fins terapêuticos. As águas sulfúreas alcalinas, com uma rara ocorrência a nível mundial, mas relativamente abundantes no nosso país, podem ser encontradas em complexos termais como o da Fonte Santa de Almeida, na Zona Centro-Ibérica (ZCI), onde se situam as captações designadas por FS2 e AQ1.

Entre outros objetivos, a presente dissertação pretendeu encontrar respostas para um problema que se vem colocando nos últimos anos relativamente à água captada pela FS2: a sua crescente perda de sulfuração total, que conduziu ao encerramento recente do furo. É de salientar que a captação da água mineral é atualmente efetuada pelo furo AQ1, que continua a abastecer o complexo termal da região, pelo que esta dissertação se debruça essencialmente sobre ambos.

Foi feito inicialmente um enquadramento geográfico, geomorfológico, geológico e estrutural da zona de Almeida, bem como uma caracterização do aquífero, incluindo um balanço hídrico e um estudo da precipitação referentes a esta região. Procedeu-se, de seguida, a um estudo da hidroquímica das águas de ambas as captações, apresentando-se para a FS2 uma descrição mais detalhada das suas características.

Os dados obtidos a partir de análises físico-químicas realizadas foram tratados, utilizando os *softwares Excel e Andad*, com recurso a métodos estatísticos, nomeadamente o da Análise em Componentes Principais, visando procurar uma explicação para a variabilidade dos valores

evidenciada pelos parâmetros físico-químicos analisados. Os resultados apresentados tentam responder de forma satisfatória à questão central que estrutura a presente dissertação.

## 1.2. Problemática em estudo

A partir de abril de 2013 e até março de 2015, as análises químicas realizadas à água da captação FS2 mostraram uma progressiva perda de sulfuração, cujas causas se encontram por determinar (Tabela 1).

**Tabela 1.** Valores de sulfuração total da captação FS2, com progressiva diminuição do valor deste parâmetro.

Captção	Data	Sulfuração total (mL/L I <sub>2</sub> 0.01N)
FS2	jan-12	12.10
	jul-12	15.30
	set-12	11.30
	out-12	14.20
	abr-13	8.50
	out-13	8.60
	jan-14	5.50
	nov-14	2.70
	jan-15	2.00
	mar-15	2.00

Mediante tal facto e de modo a tentar explicá-lo, foram sendo equacionadas as seguintes hipóteses:

1. A perda de características sulfúreas específicas da água da captação FS2 terá resultado da mistura desta com águas superficiais;
2. Essas águas poderão ter tido origem na precipitação verificada, acrescida da chamada “chuva oculta” (isto é, a existência de geada, nevoeiro e humidade do ar), frequente na zona em estudo;
3. As águas infiltradas decorrentes da precipitação não seriam, porém, as únicas responsáveis pelo fenómeno da perda de sulfuração, tendo a referida mistura de águas

resultado também e essencialmente da recarga do aquífero por parte do rio Coa, que lhe é próximo;

4. Essa recarga terá sido propiciada pela influência dos bombeamentos efetuados na captação AQ1, que entretanto entrou em funcionamento, e que terá provocado o rebaixamento do nível piezométrico no furo FS2, devido ao reajustamento a um novo equilíbrio hidrodinâmico.

### **1.3. Objetivos e estrutura geral da dissertação**

O principal objetivo da presente dissertação consistiu em formular uma hipótese para tentar explicar a perda de sulfuração mencionada.

Com esse intuito foram realizadas previamente algumas tarefas, tais como caracterizar a área em estudo de um ponto de vista geológico, estudar as variações hidrodinâmicas e hidroquímicas, e compreender a influência da abertura do furo AQ1 no furo FS2.

Assim, a dissertação foi estruturada tendo em conta as duas etapas fundamentais que constituíram todo o trabalho de pesquisa, análise de resultados e reflexão que a seguir se apresenta.

Na Parte 1, após algumas referências genéricas relativas às águas subterrâneas, com especial incidência nas águas termais, nomeadamente as sulfúreas alcalinas, procedeu-se ao enquadramento da área em estudo, em diversas vertentes. O aquífero foi descrito do ponto de vista hidrogeológico, seguindo-se uma caracterização hidroquímica das águas da Fonte Santa de Almeida.

A Parte 2 assenta sobre o tratamento estatístico de dados, através da aplicação de testes de índole diversa, com destaque para a análise multivariada, em particular a Análise em Componentes Principais, que teve como propósito detetar os fatores responsáveis pela perda de sulfuração da água em estudo. A subsequente discussão dos resultados pretendeu retirar deste trabalho algumas conclusões pertinentes, sendo posteriormente apontadas perspetivas futuras relativas à problemática em estudo.

# **PARTE 1**



## **2. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

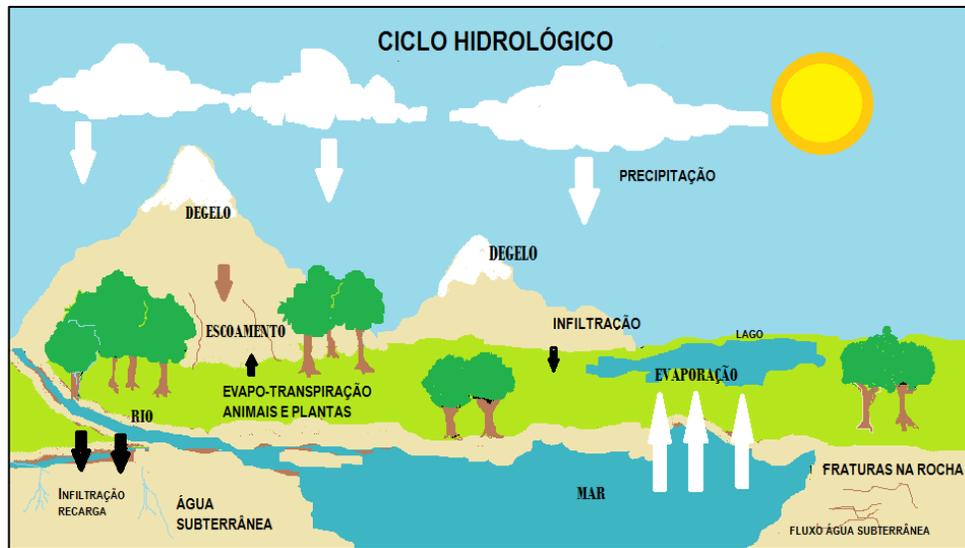
### **2.1. Hidrologia e Hidrogeologia**

#### **Hidrologia**

A Hidrologia é a ciência que estuda a água; no seu sentido mais lato, aborda a ocorrência, distribuição, movimento e composição química dos diversos tipos de água existentes no planeta (Fetter, 2001). Da totalidade dessa água, 97% encontra-se nos oceanos. Os restantes 3% correspondem à água doce e distribuem-se da seguinte forma: estão contidos nos glaciares e icebergues 77%, compõem as águas subterrâneas 22%, equivalendo a última porção de 1% aos lagos (61%), à atmosfera e solos (39%) e aos rios (< 0,4%) (IGM, 2001).

O Ciclo hidrológico (Figura 1) pode ser definido como a circulação da água existente entre os oceanos, a atmosfera e a terra. Devido ao calor do sol, a água evapora-se da superfície dos oceanos, circulando na atmosfera de acordo com os valores da temperatura e a velocidade do vento, até que, reunidas determinadas condições, ocorre a condensação do vapor e a água precipita-se sob a forma de chuva, granizo ou neve (Singhal e Gupta, 2010).

Parte da água presente no solo infiltra-se, contribuindo para a recarga dos aquíferos; quanto à água restante, uma parte escoar-se à superfície, regressando outra parte à atmosfera através do processo de evapotranspiração. A água adicionada aos aquíferos é parcialmente escoada e descarregada nos rios, lagos e oceanos, voltando parte dela à atmosfera por meio do fenómeno de evaporação.



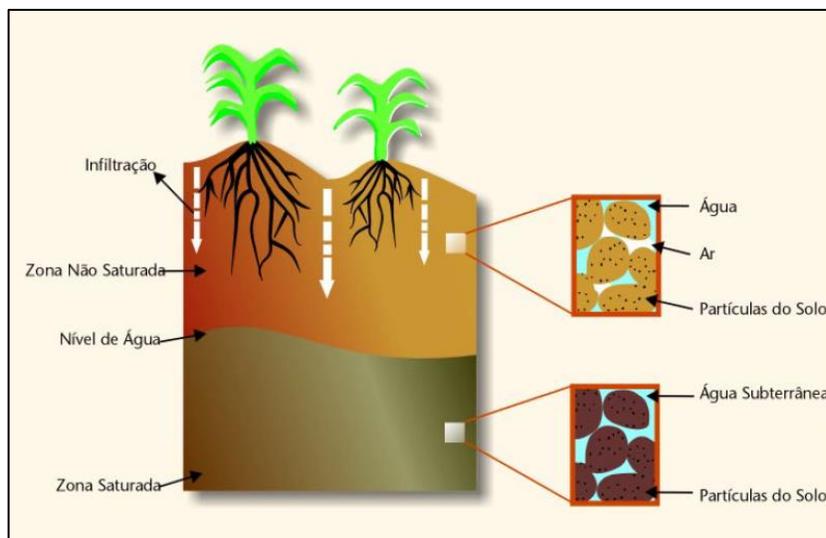
**Figura 1.** Ciclo hidrológico (imagem retirada do *site* Observatório Histórico Geográfico, 2016).

## Hidrogeologia

Ramo integrante da Hidrologia, a Hidrogeologia engloba as interrelações entre a água e os processos e materiais geológicos, sendo simultaneamente uma ciência descritiva e analítica (Fetter, 2001). As águas subterrâneas, nas quais se integram as águas termais, objeto de análise na presente dissertação, são estudadas no âmbito desta ciência.

### 2.2. Águas subterrâneas e aquíferos

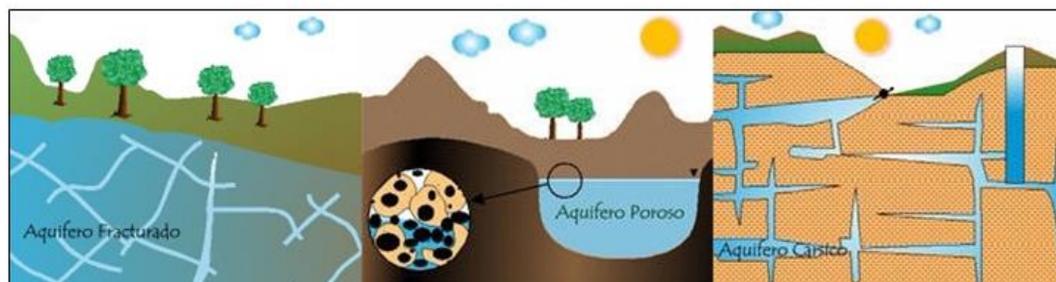
A *água subterrânea* é a que circula maioritariamente na chamada “zona saturada”. Esta situa-se abaixo do nível de água, encontrando-se todos os seus vazios preenchidos por água subterrânea; quanto à zona não saturada (ou vadosa), localiza-se entre o nível de água e a superfície do terreno, estando os poros parcialmente preenchidos por ar, vapor de água e água (Figura 2) (CPRM, 2010).



**Figura 2.** Zona não saturada e zona saturada no subsolo (imagem retirada do *site* IGM, 2001).

A água subterrânea é então aquela que, após o processo de infiltração no solo, circula pelos seus espaços vazios e também pelas rochas, quando estas apresentam porosidade e permeabilidade. Se encontrar uma formação geológica capaz de reter e fornecer água, gera um reservatório a que se dá o nome de *aquífero* (INETI, 2007).

Distinguem-se essencialmente três tipos de aquíferos: os fraturados e/ou fissurados, onde a água circula através de fraturas ou pequenas fissuras (normalmente em formações de granitos, gabros, filões de quartzo, entre outros); os porosos, onde a circulação se faz através de poros (geralmente em areias limpas, arenitos, conglomerados, etc.); e os cársicos, onde a água circula através de condutas geradas pelo alargamento de diaclases por dissolução (em calcários e dolomitos), tal como mostra a Figura 3 (IGM, 2001).

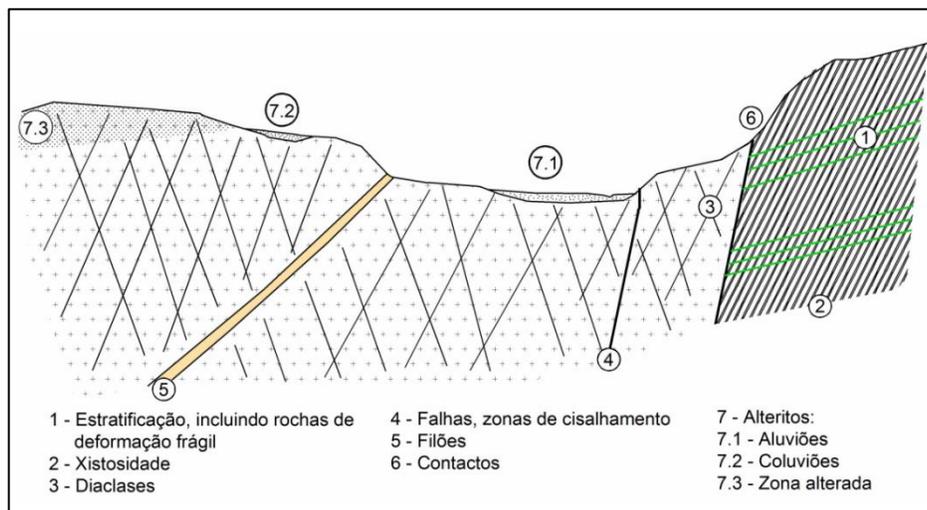


**Figura 3.** Tipos de aquífero (imagem retirada do *site* INETI, 2007).

Há ainda que distinguir os aquíferos livres dos confinados: os primeiros constituem formações geológicas permeáveis e parcialmente saturadas de água, cuja base apresenta uma camada impermeável e onde o nível piezométrico se encontra à pressão atmosférica; os segundos, formações permeáveis totalmente saturadas de água, com camadas impermeáveis, uma na base e outra no topo, e onde a pressão da água é mais elevada do que a atmosférica (IGM, 2001). O nível piezométrico nos aquíferos não é estático, variando com a precipitação, a evapotranspiração, a extração de água subterrânea e as alterações do regime de escoamento dos rios, entre outros fatores.

### Armadilha hidrogeológica

Carvalho (2006) emprega a expressão *armadilha hidrogeológica* para designar qualquer estrutura hidrogeológica que propicie a circulação de água subterrânea, bem como o seu armazenamento. Estas armadilhas, vulgares em rochas cristalinas, encontram-se representadas na Figura 4.



**Figura 4.** Armadilhas hidrogeológicas em rochas cristalinas (imagem retirada de Carvalho, 2006).

## **Recarga**

Designa-se por *recarga subterrânea* uma dada quantidade de água que chega a um sistema aquífero, seja por meio da zona não saturada do solo, de uma camada adjacente inferior ou superior, ou lateralmente (Barreto, 2010). Quando se pretende quantificar reservas hídricas subterrâneas, considera-se que a recarga é “*o fluxo de água através da zona não saturada do solo, que alcança o nível freático e se adiciona ao reservatório de água subterrânea*” (Simmers, 1990 apud Barreto, 2010).

A recarga pode acontecer de forma natural, tendo como causa a infiltração decorrente da precipitação ou proveniente dos leitos de rios, canais e lagos; ou ser provocada por ações humanas, tais como a irrigação e a urbanização. Este autor distingue dois tipos de recarga, a direta e a indireta. A primeira consiste na quantidade de água resultante da precipitação, percolando verticalmente através da zona não saturada e que se desloca para a reserva de água subterrânea. A segunda é a quantidade de água infiltrada que deriva do escoamento superficial (canais e lagos), ou então proveniente de poças, atingindo o nível piezométrico.

### **2.3. Águas minerais naturais e águas termais**

Ao longo do seu percurso, a água subterrânea interage com o solo e as formações geológicas, dissolvendo e incorporando substâncias, pelo que é mais mineralizada do que a água superficial (IGM, 2001). A fim de proceder ao seu aproveitamento para consumo e atividades humanas, a água subterrânea pode ser extraída do solo e das rochas através de poços e furos de captação (INETI, 2007).

A água mineral natural possui uma composição físico-química própria e diversas características que lhe permitem tornar-se um fator essencial para a saúde humana (Teixeira, 2012). Destina-se a diversos fins, desde o simples ato de beber até à utilização das suas propriedades medicinais intrínsecas no âmbito da atividade termal, passando pelo seu aproveitamento enquanto matéria-prima, para extração de substâncias dissolvidas (processo idêntico ao da extração de minério).

Dentro do grupo das águas minerais naturais, encontra-se a água termal, isto é, aquela que possui uma temperatura de pelo menos 4°C acima da temperatura média do ar da zona. Dadas as suas características, apresenta um valor económico superior ao da água subterrânea comum, sendo classificada como um recurso hidromineral. Neste sentido, o termalismo configura uma atividade importante a nível nacional, do ponto de vista socioeconómico.

### **2.3.1. Enquadramento legal**

Em Portugal, a Lei n.º 54/2015 de 22 de junho, no seu Capítulo I, Artigo 1.º, estabelece as bases do regime jurídico da revelação e do aproveitamento dos recursos geológicos existentes no território nacional, considerando os recursos geológicos como *“os bens naturais designados por: depósitos minerais; águas minerais naturais; águas mineroindustriais; recursos geotérmicos; massas minerais; águas de nascente.”*

O Artigo 2.º define as águas minerais naturais como *“as águas bacteriologicamente próprias, de circulação subterrânea, com particularidades físico-químicas estáveis na origem dentro da gama de flutuações naturais, de que podem resultar eventuais propriedades terapêuticas ou efeitos favoráveis à saúde”*.

Sendo esta a atual situação legal da concessão explorada, prevê-se que, segundo o Artigo 36.º, n.º1, da referida Lei, *“todas as atividades e trabalhos a executar nas áreas concessionadas ficam sujeitas à aprovação (...) de um plano de exploração, para as águas minerais naturais”*.

Estas águas são então consideradas um recurso geológico, hidromineral, pertencente ao domínio público.

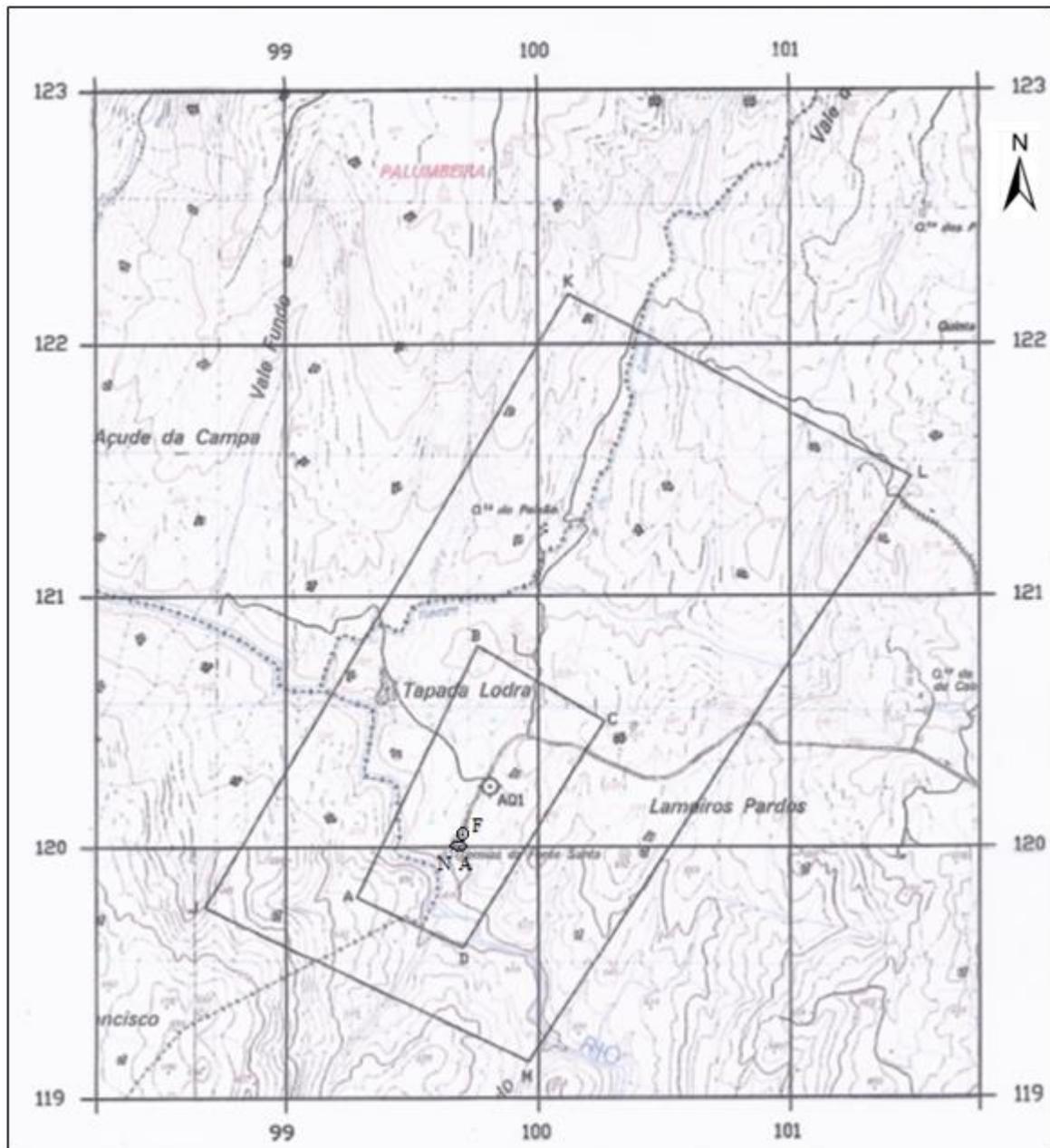
### **2.3.2. Perímetro de proteção da concessão (Fonte Santa de Almeida)**

A exploração de recursos hidrominerais pressupõe a adoção de determinadas medidas preventivas, nomeadamente a fixação obrigatória de um perímetro de proteção, cujo objetivo será evitar a contaminação ou, se tal não for possível, impedir que atinja a captação em

concentrações consideradas perigosas (Cortez, 2012). Este perímetro integra três zonas – Imediata, Intermédia e Alargada – e em cada uma delas é interdita uma série de atividades que poderiam comprometer a qualidade da água, tais como a realização de operações urbanísticas ou a descarga de águas residuais, segundo a Lei já mencionada.

Assim, o Município de Almeida, titular do contrato de concessão de exploração da chamada *Fonte Santa de Almeida*, apresentou uma proposta de revisão do perímetro de proteção da área, cujas zonas e respetivos limites se encontram representados na Figura 5, e definidos no D. R. n.º84 – Série I – de 02/05/2016 – Portaria n.º 119/2016, expressos em coordenadas no sistema PT-TM06 /ETRS89.

De modo a indicar a localização das captações existentes nessa concessão, a figura adapta a planta de localização do furo AQ1 da *Carta Militar de Portugal* (Instituto Geográfico do Exército), a que foi acrescentada a referência às localizações da nascente e dos furos AC1 e FS2. O furo AQ1 já se encontrava previamente representado; dada a grande proximidade entre a nascente e o furo AC1, optou-se pela mesma representação das respetivas localizações.



**Figura 5.** Planta de localização do furo AQ1, extrato das cartas 172 e 183 da *Carta Militar de Portugal*, à escala de 1:25.000 (polígono A-B-C-D: Zona Intermédia; polígono J-K-L-M: Zona Alargada; N: Nascente; A: Furo AC1; F: Furo FS2) (adap. de Guedes, 2010).

### 3. CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS TERMAIS

#### 3.1. Classificação

É possível determinar, através de análises físico-químicas, as características das águas minerais naturais, em que se integram as águas termais, a fim de proceder à sua classificação. Esse processo toma por base uma série de parâmetros, que a seguir se descrevem:

- **Dureza total**

É a propriedade que se refere à concentração de iões, predominantemente de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sendo a concentração de cálcio a principal responsável pela concentração deste parâmetro físico-químico (Ferreira, 2013). Corresponde à soma da dureza temporária com a dureza permanente (Cortez, 2012).

É de referir que uma água com elevada dureza emerge em solos calcários ou dolomíticos, enquanto que uma água branda emerge em solos graníticos ou basálticos. No Quadro 1 encontram-se representados os diferentes tipos de água conforme a sua dureza.

**Quadro 1.** Tipos de água consoante a sua dureza (tabela retirada de Ferreira, 2013).

Dureza total (mg/L de $\text{CaCO}_3$ )	Tipo de água
< 70	Muito branda
70-135	Branda
135-200	Dureza média
200-350	Dura
> 350	Muito dura

- **Resíduo seco**

De acordo com o *site* da Associação Portuguesa dos Industriais de Águas Minerais Naturais e de Nascente (APIAM, 2014), designa-se por *resíduo seco* o total de sais minerais dissolvidos numa determinada água. Segundo a legislação europeia, as águas minerais classificam-se como:

- ❖ Hipossalinas ou muito pouco mineralizadas – com um valor de resíduo seco inferior ou igual a 50mg/L;
- ❖ Debilmente ou pouco mineralizadas – quando esse valor se situa entre os 50 e os 500mg/L;
- ❖ Mesossalinas ou mineralizadas – apresentam um valor entre os 500 e os 1500mg/L;
- ❖ Hipersalinas ou fortemente mineralizadas – possuem um valor acima dos 1500mg/L.

- **Concentração em Aniões**

Nas águas minerais naturais, verifica-se a existência de aniões (iões de carga elétrica negativa) e catiões (iões de carga elétrica positiva). Relativamente aos aniões, é maior a presença de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sendo menor a presença de fluoreto ( $\text{F}^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e sulfureto ( $\text{S}^{2-}$ ) (Cortez, 2012). Mediante a percentagem do anião dominante, a classificação principal das águas designa-as como *bicarbonatadas*, *cloretadas* ou *sulfatadas*.

- **Concentração em Catiões**

A partir da classificação principal, é adotada uma classificação secundária com base no catião predominante (Cortez, 2012). As maiores concentrações de catiões que ocorrem na água são as de sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

- **Mineralização total**

Corresponde à soma dos valores das concentrações de aniões, catiões e sílica existentes na água. Atendendo a este parâmetro, Teixeira (2017) considera, então, que a água pode ser classificada como:

- ❖ Muito fracamente mineralizada – apresenta uma mineralização total inferior ou igual a 50mg/L;
- ❖ Fracamente mineralizada – a sua mineralização total situa-se entre os 50 e os 500 mg/L;
- ❖ Meso ou mediominalizada – possui uma mineralização total entre os 500 e os 1500mg/L;

- ❖ Fortemente mineralizada – quando tem uma mineralização total igual ou superior a 1500mg/L.

Teixeira (2017) refere ainda que as águas minerais naturais apenas obtêm “identidade própria” quando os seus aniões alcançam certos valores, a saber:

- ❖ Bicarbonatadas – com um teor de bicarbonato superior a 600mg/L;
- ❖ Sulfatadas – com um teor de sulfatos superior a 200mg/L;
- ❖ Cloretadas – com um teor de cloretos superior a 200mg/L.

O mesmo acontece relativamente aos seus catiões, ou seja:

- ❖ Sódicas – com um teor de sódio superior a 200mg/L;
- ❖ Cálccicas – com um teor de cálcio superior a 150mg/L;
- ❖ Magnesianas – com um teor de magnésio superior a 50mg/L.

- **Temperatura**

Cortez (2012) menciona as causas mais relevantes que determinam este parâmetro nas águas termais, a saber: geotermismo (correspondendo o grau geotérmico ao aumento de 1°C, em média, da temperatura da crosta terrestre por cada 33m de profundidade); vulcanismo; presença de águas juvenis e de águas magmáticas; reações químicas exotérmicas.

Considerando este parâmetro, o autor divide as águas termais de acordo com a seguinte classificação:

- ❖ Frias – com temperaturas inferiores a 25°C;
- ❖ Quentes – com temperaturas iguais ou superiores a 25°C:
  - Hipotermais (entre 25°C e 35°C, inclusive);
  - Mesotermais (superiores a 35°C e inferiores ou iguais a 50°C);
  - Hipertermais (superiores a 50°C).

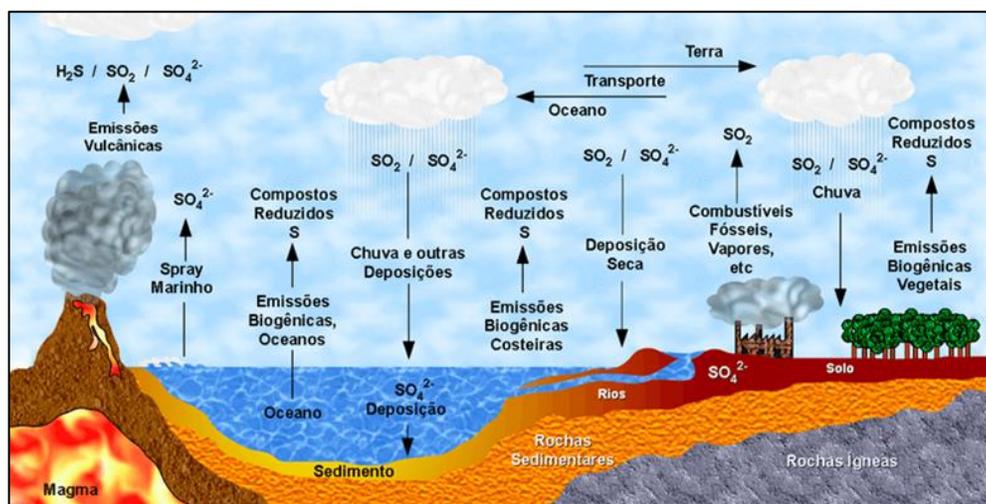
Existem outros parâmetros essenciais para a classificação de uma água natural, como o **pH** e a **condutividade elétrica**. No entanto, como apresentam certas especificidades para a análise da água em estudo, optou-se por descrevê-los mais adiante neste texto.

### 3.2. Ciclo do enxofre

As águas termais em estudo inserem-se no grupo das sulfúreas alcalinas, as quais se caracterizam pela presença de espécies químicas reduzidas de enxofre.

O enxofre é o décimo elemento mais abundante no universo, identificado pelo símbolo S e cujo número atómico é 16; é um não-metal insípido e inodoro (os seus compostos voláteis é que apresentam o característico “cheiro a enxofre”), de cor amarelada, que à temperatura ambiente se encontra no estado sólido. O enxofre existente na Terra está sobretudo presente nas rochas e minerais, essencialmente em forma de sulfatos e sulfuretos. Nos oceanos, encontra-se sob a forma de aniões sulfato e de sulfureto de hidrogénio dissolvido (Dantas, 2017). Sendo um elemento químico essencial para todos os organismos vivos, o enxofre tem também um vasto leque de aplicações industriais, inclusive no campo da indústria farmacêutica.

Na Figura 6, encontra-se representado o ciclo do enxofre.



**Figura 6.** Representação do ciclo do enxofre (imagem retirada do *site* Sustentabilidade, s.d.).

Relativamente a este elemento, Faure (1998) faz notar que em bacias evaporíticas, quer marinhas, quer terrestres, pode ocorrer a formação de sais de sulfato. O autor sustenta que o ciclo exógeno do enxofre tem por base a redução de sulfato dissolvido a sulfureto, através da bactéria anaeróbia *Desulfovibrio*; esta encontra-se sob a interface sedimentos-água nos

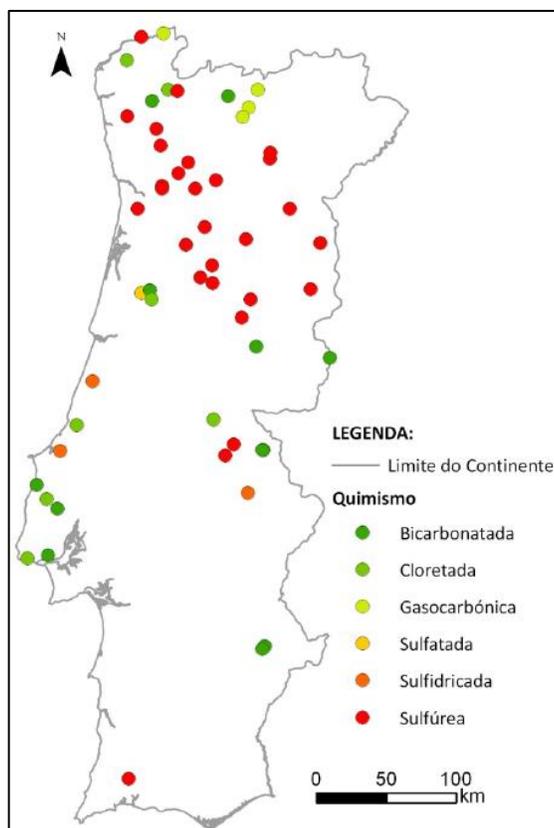
oceanos e em corpos de água doce (hidrosfera). Quando se verifica a presença de uma fonte adequada de  $\text{Fe}^{2+}$ , o sulfureto é precipitado sob a forma de pirite ou outros sulfuretos; através da meteorização química, constata-se que o enxofre regressa à hidrosfera a partir de rochas sedimentares.

Quanto ao ciclo endógeno, o enxofre é transportado por basaltos e outras rochas máficas desde o manto até à crosta, onde é libertado por meteorização e por alteração de basaltos no fundo do oceano. É também por meio de atividade vulcânica que o enxofre é libertado do interior da Terra: assim, da crosta terrestre e oceânica, ocorre a saída de uma mistura de enxofre do manto e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. O enxofre pode entrar diretamente na hidrosfera, ou então passar primeiro pela atmosfera, dela sendo depois removido na forma de sulfato através de precipitação meteórica.

Nas rochas ígneas e metamórficas, observa-se a presença de enxofre nos minerais, que deriva essencialmente de sedimentos terrestres e oceânicos, e ainda de rochas vulcânicas existentes no manto.

### **3.3. Águas sulfúreas alcalinas**

Calado (2001) classifica as águas minerais subterrâneas portuguesas, dividindo-as em nove tipos hidrogeoquímicos bem definidos, a saber: Bicarbonatada sódica, cálcica e/ou magnésiana; Cloretada sódica; Cloretada sódica em ambiente metalífero; Gasocarbónica; Sulfatada cálcica em ambiente evaporítico; Sulfatada cálcica em ambiente metalífero; Sulfúrea sódica; e Oxidrilada (esta última apenas para a água termal de Cabeço de Vide) (Figura 7).

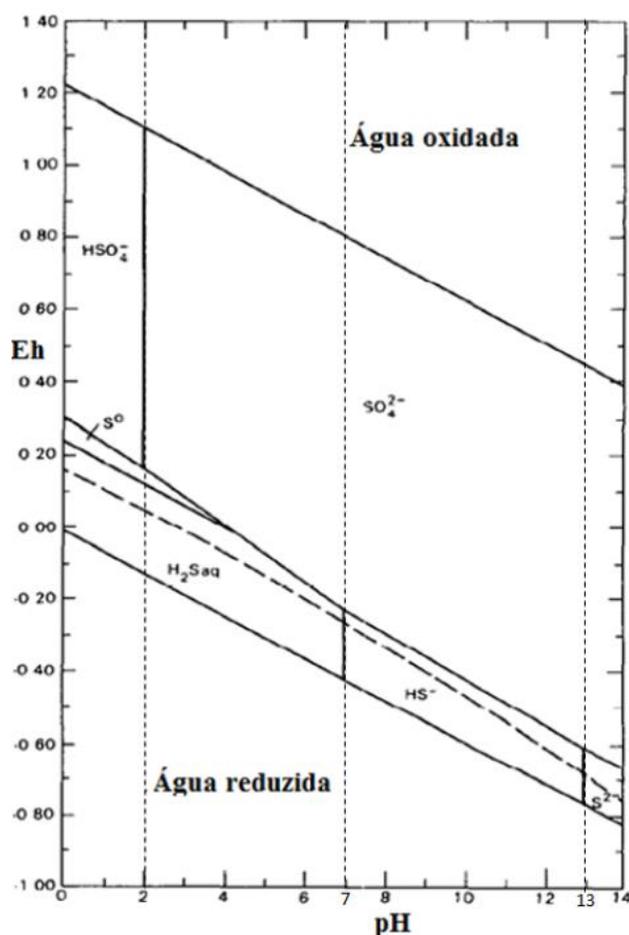


**Figura 7.** Distribuição e quimismo das águas minerais de Portugal Continental (imagem adap. do *site* SNIAmb, s.d.).

As águas sulfúreas, invulgares a nível mundial, são contudo o tipo hidrogeoquímico predominante em Portugal Continental, podendo ser encontradas sobretudo na Zona Centro-Ibérica. Calado (2001) frisa que, no Continente, estas águas emergem com as temperaturas mais elevadas de todas as águas minerais.

De acordo com o previsto na regulamentação da UE, nos casos em que a concentração de enxofre titulável de uma água hipomineralizada, na sua forma reduzida (espécies  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}^-$  e  $\text{HS}^{\times-}$ ), for igual ou superior a 1mg/L, essa água passa a designar-se como *sulfúrea* (Teixeira, 2017). A sua principal característica é a presença de espécies químicas reduzidas de enxofre, essencialmente sulfidrato ou hidrogenossulfureto ( $\text{HS}^-$ ) e sulfureto de hidrogénio ou ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (Lima, 2011). É precisamente ao  $\text{H}_2\text{S}$  que se deve o odor fétido que lhe é próprio.

Cada uma das espécies de enxofre faz depender a sua estabilidade de equilíbrios ácido-base e redox, ou seja, do pH e do potencial redox (Figura 8) (Lima, 2011). Nos casos em que os valores de pH são inferiores a 7, há uma predominância do ácido sulfídrico; quando os valores de pH são superiores a 7, acontece o oposto, prevalecendo o hidrogenossulfureto. As águas sulfúreas alcalinas possuem um pH elevado, normalmente superior a 8, e valores reduzidos de Eh, frequentemente negativos (Calado, 2001). Dado que as águas sulfúreas de Almeida possuem um pH da ordem dos 8.50 e um Eh negativo, a espécie de enxofre predominante é então o hidrogenossulfureto.



**Figura 8.** Domínios de estabilidade de espécies sulfúreas (em equilíbrio a 25°C e a pressão de 1 atm) (imagem adap. de Hem, 1985).

O enxofre pode ocorrer em solução aquosa em vários estados de oxidação, de  $\text{S}^{2-}$  a  $\text{S}^{6+}$ . A espécie mais reduzida ( $\text{S}^{2-}$ ) origina sulfuretos pouco solúveis, enquanto que da mais oxidada

( $S^{6+}$ ), em coordenação tetraédrica com o oxigénio, resulta o sulfato ( $SO_4^{2-}$ ). No Quadro 2 encontram-se representadas as diversas espécies de enxofre presentes em solução aquosa, classificadas segundo o seu estado de oxidação.

**Quadro 2.** Espécies de enxofre presentes em solução aquosa, classificadas por grau de potencial redox (adap. de Calado, 2001).

Estado	Grau Redox	Espécies Químicas	Designação corrente	pKa
Reduzido	(-2)	H <sub>2</sub> S: sulfureto de hidrogénio	$\Sigma(H_2S)$ : sulfuretos	7,01
		HS <sup>-</sup> : sulfidrato		14
	-1 < d < 0	(S <sup>2-</sup> ): sulfureto	$\Sigma[HSm]$ : polissulfuretos	<4
		(H <sub>2</sub> S <sub>n</sub> S): polissulfanos		
		HS <sub>n</sub> S <sup>-</sup> : polihidrogenosulfuretos		
0	S <sub>n</sub> S <sup>2-</sup> : polissulfuretos	2 < m < 5	<6,5	
	1 < n < 4			
+2	0	S <sub>0</sub> : enxofre coloidal	S(0): enxofre elementar	
		S <sub>8</sub> : enxofre romboédrico		
+4	+2	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : tiosulfato		
		(H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ): ácido sulfuroso	$\Sigma[H_2SO_3]$ : sulfitos	1,77
		HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : hidrogenossulfito		7,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : sulfato				
Oxidado	+6	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ): ácido sulfúrico	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]: sulfato	<1
		(HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ): hidrogenossulfato		1,92
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : sulfato		
Orgânico	-2	R - SH	tioéteres	
		R -SH - R'	sulfuretos orgânicos	
		R - S - S - R'	dissulfuretos	
		R - S <sub>n</sub> - R'	polissulfuretos orgânicos	

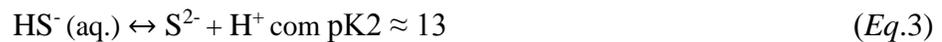
### Sulfuração total

Para Carvalho e Almeida (1989), “a sulfuração total corresponde ao somatório de todas as formas simples e complexas em que o ião  $S^{2-}$  (sulfureto) se pode apresentar numa água natural, correspondendo à seguinte expressão:

$$m_{S^{2-}} = \sum m_{S_n S^{2-}} + \sum m_{HS_n S^-} + \sum m_{H_2 S_n S} + \dots + m_{H_2 S} + m_{HS^-} + m_{S^{2-}} \quad (Eq.1)$$

onde  $m$  corresponde às molalidades das espécies, e  $n$  a um número variável de átomos de enxofre”.

Segundo Morais (2012), o valor do parâmetro sulfuração total diz respeito ao doseamento das diferentes espécies de sulfuretos, polissulfuretos e de tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ). Este autor refere ainda que a especiação do enxofre reduzido é normalmente efetuada tendo em conta somente as formas  $HS^-$ ,  $H_2S$  e  $S^{2-}$ . As Equações 2 e 3 traduzem as relações de equilíbrio existentes entre estas espécies,



correspondendo  $pK1$  e  $pK2$  aos cologaritmos das constantes de equilíbrio a  $25^\circ C$  relativamente à dissociação diprótica do  $H_2S$ .

Calado (2001) faz ainda notar que, para além das espécies reduzidas de enxofre, se verificam outras irregularidades hidrogeoquímicas nestas águas:

- pH elevado (normalmente superior a 8) e valores reduzidos de Eh (normalmente negativos);
- concentrações elevadas de cloreto;
- elevadas condutividades elétricas;
- concentrações elevadas de fluoreto, geralmente entre os 10 e 20 mg/L;
- concentrações elevadas de carbono inorgânico dissolvido;
- teores de sílica da ordem das dezenas de mg/L;
- presença frequente de amónio, sem nitritos ou nitratos;
- concentrações apreciáveis de alguns elementos da componente vestigiária (como o boro);
- fraca mineralização (mineralização total maioritariamente na ordem dos 200-500 mg/L).

## **pH**

Pode ser definido como “o cologaritmo da concentração hidrogénica na água, expressa em hidrogeniões grama por litro” (Cortez, 2012). Deste modo, e seguindo a escala de pH elaborada pelo químico Sørensen, uma água é classificada como:

- ❖ Ácida – quando apresenta um valor de pH inferior a 7;
- ❖ Neutra – se apresenta um valor igual a 7;
- ❖ Básica ou alcalina – apresenta um valor superior a 7.

Segundo Calado (2001), o pH de emergência funciona como um indicador do nível de ataque à rocha. A solução emergente estará, pois, tanto mais próxima das características de solução profunda quanto mais elevado for o valor do seu pH.

## **Cloreto**

Calado (2001) lembra que nunca existiu um consenso acerca da origem das grandes concentrações de cloreto neste tipo de águas. Alguns autores defendem que a causa está na simples lixiviação da rocha por água quente; no entanto, a ausência de correlação entre o cloreto e o lítio (este último, normalmente presente em rochas graníticas) não permite certezas nesta matéria (Calado, 2001).

Este autor defende que a única origem plausível para o cloreto será a apatite, atendendo à sua composição química ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ). Este mineral acessório é muito usual nos granitos portugueses, inclusive nos da zona de Almeida. No entanto, subsiste a dúvida acerca da sua capacidade para, por si só, dotar estas águas de concentrações significativas de cloreto.

## **Condutividade elétrica**

Trata-se da capacidade que uma água mineral possui para conduzir a corrente elétrica; através da ligação que se estabelece entre o teor em sais minerais dissolvidos da água e a resistência que esta opõe à passagem da corrente, é possível classificar a água quanto à sua mineralização

(Ferreira, 2013). No Quadro 3, são apresentados valores da mineralização e qualidade de uma água atendendo a este parâmetro.

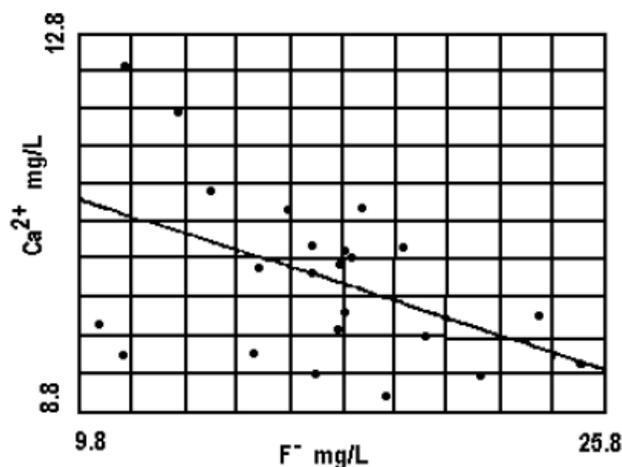
**Quadro 3.** Classificação da mineralização de uma água mediante a condutividade elétrica (tabela retirada de Ferreira, 2013).

Condutividade eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Mineralização	Qualidade da água
< 100	Muito fraca	Excelente
100-200	Fraca	Excelente
200-400	Pouco acentuada	Excelente
400-600	Média	Boa
600-1000	Importante	Utilizável
1000-1500	Muito importante	Difícilmente utilizável
>1500	Excessiva	Não utilizável na rega

### Fluoreto

Embora menos abundante do que a apatite, também se encontra nestes granitos o mineral fluorite ( $\text{CaF}_2$ ). Calado e Almeida (1993) colocam a hipótese de a concentração muito elevada em flúor lhe ser atribuída. Assim, no caso de haver dissolução deste mineral, seria expectável uma correlação positiva entre os elementos flúor e cálcio.

Contudo, após a realização de 26 análises químicas a águas sulfúreas portuguesas, os autores verificaram uma correlação negativa entre estes dois elementos (Figura 9), concluindo que não há dissolução, mas sim precipitação da fluorite nessas águas.



**Figura 9.** Relação fluoreto-cálcio (gráfico retirado de Calado e Almeida, 1993).

Logo, ocorre a seguinte reação:



Portanto, inferem que o fluoreto retira da solução o cálcio (originado por um fenómeno de ataque químico dos minerais do granito), gerando-se a fluorite ao longo das fraturas de circulação da água; as reduzidas concentrações de cálcio seriam justificadas por este modelo. No entanto, esta hipótese apenas será satisfatória no caso de existir uma fonte de flúor não relacionada com a composição das rochas onde circula a água. Em 2001, Calado realizou 88 análises químicas a águas sulfúreas alcalinas portuguesas, que revelaram a correlação negativa mencionada anteriormente.

À semelhança do que se verifica para o cloreto, o autor coloca ainda a hipótese de o flúor ser proveniente da apatite (uma vez que também figura na sua composição química), concluindo, do mesmo modo, que permanece a dúvida sobre se as elevadas concentrações de flúor se devem unicamente a ela. Para além disso, se a apatite fosse a principal responsável pela mineralização das águas sulfúreas, existiriam concentrações mais elevadas de fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), o que não acontece (podendo inferir-se que o mesmo sucede no caso do cloreto).

Assim, aceita-se que existe um processo geológico profundo (que não qualquer dissolução do granito) constituindo há muito uma fonte constante de flúor (Calado e Almeida, 1993).

### Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)

Segundo Carvalho *et al.* (1990), o CID determina-se através da soma entre as espécies bicarbonato, carbonato e uma espécie hipotética, que corresponde à soma do dióxido de carbono dissolvido com ácido carbónico, isto é:

$$\text{CID} = m\text{HCO}_3^- + m\text{CO}_3^{2-} + m\text{H}_2\text{CO}_3 \quad (\text{Eq.5})$$

As quatro espécies referidas encontram-se em equilíbrio umas com as outras:



Morais (2012) afirma que, predominando o  $\text{HCO}_3^-$  no intervalo de pH de 6.3 a 10.33, esta é por isso a espécie iónica do CID que existe em maior quantidade nas águas naturais.

Citando Calado (2001), Lima (2011) afirma que o carbono inorgânico total das águas sulfúreas advém da mistura de  $\text{CO}_2$  de origem magmática (endógena) com o de origem biogénica e atmosférica (exógena).

No que diz respeito à origem exógena, a maioria das plantas converte o  $\text{CO}_2$  atmosférico em matéria orgânica; quando elas morrem e se decompõem, esta é convertida de novo em  $\text{CO}_2$ , que integra assim a componente gasosa do solo. Após uma infiltração de águas meteóricas, elas dissolvem o dióxido de carbono, conservando a assinatura isotópica do respetivo ambiente, a qual permite identificar a origem do carbono inorgânico dissolvido. Daí se pode inferir que o CID da água provém sobretudo da dissolução do dióxido de carbono.

Em terrenos graníticos, porém, o CID e o aumento do pH decorrem principalmente da alteração de aluminossilicatos (Lima, 2011). Neste caso, o aumento do pH conduz à deslocação do equilíbrio da distribuição das espécies bicarbonato e carbonato, no sentido de

umentar as suas concentrações. No entanto, a origem biogénica do CID numa água mineral sulfúrea requer uma fonte contínua de  $\text{CO}_2$ .

### Alcalinidade

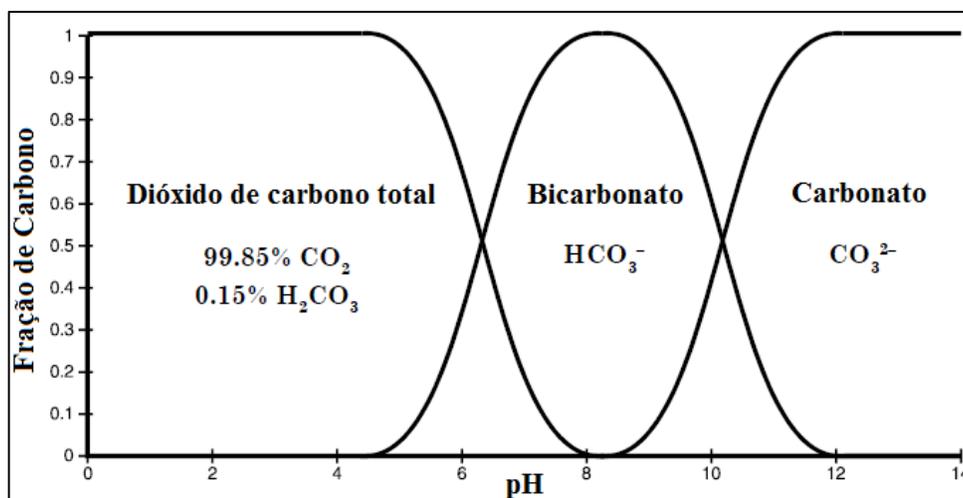
Designa-se por *alcalinidade* a capacidade que uma determinada água apresenta em neutralizar ácidos (Carvalho e Almeida, 1989), definida pela seguinte equação:

$$\text{Alcalinidade} = m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-} + m\text{H}_3\text{SiO}_4^- + m\text{HS}^- + \dots + m\text{OH}^- - m\text{H}^+ \quad (\text{Eq.9})$$

Em águas sulfúreas, é frequentemente vista como a mera soma dos iões mais relevantes neste processo, ou seja, o bicarbonato e o carbonato. Deste modo, a especiação do ião bicarbonato é calculada atendendo a uma alcalinidade carbonatada, expressa na equação que se segue:

$$\text{Alcalinidade carbonatada} = m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-} \quad (\text{Eq.10})$$

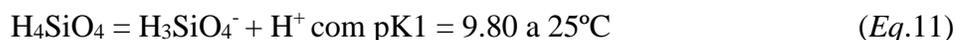
Wojtowicz (2001) refere que os elementos bicarbonato e carbonato são alcalinos, sendo o dióxido de carbono neutro e o ácido carbónico ligeiramente ácido (Figura 10).



**Figura 10.** Distribuição do bicarbonato, carbonato e dióxido de carbono total vs pH (imagem adap. de Wojtowicz, 2001).

## Sílica

As análises químicas referem-se habitualmente ao conteúdo em sílica dissolvida como  $\text{SiO}_2$ , mas a espécie presente na água é, na verdade, o ácido silícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) (Morais, 2012). De acordo com este autor, conforme o grau de dissociação, surgem ainda outras espécies iónicas de sílica dissolvida, nomeadamente o silicato ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ). Esta espécie surge carregada negativamente por efeito do pH da solução, ocorrendo a reação seguinte:



ou seja, a sílica hidratada apresenta-se parcialmente ionizada no caso das águas alcalinas.

## Amónio

No caso das águas subterrâneas comuns, que são pouco profundas, admite-se que o ião  $\text{NH}_4^+$  seria proveniente da decomposição de matéria orgânica através de uma redução progressiva; obter-se-ia então  $\text{NH}_3$ , que posteriormente se combinaria com o  $\text{H}^+$  da molécula de água, ficando assim explicada a presença de  $\text{NH}_4^+$  nas águas sulfúreas. A ausência de nitratos e nitritos (formas oxidadas) teria a ver com o facto do  $\text{O}_2$  se encontrar dissolvido na água e também com o carácter redutor das sulfúreas, o que impediria a oxidação traduzida pela reação:



Há que considerar, porém, que a contaminação orgânica seria detetável nas análises microbiológicas, o que não acontece nestas águas, regularmente analisadas. Calado (2001) alude à hipótese de poder ocorrer o processo inverso: a redução do nitrato, dissolvido na água, causada por matéria orgânica existente no aquífero. Mas tal hipótese também não se afigura viável, até porque todo o nitrato inicial (já de si escasso) teria de se reduzir por completo.

Assim, este autor considera como mais provável a existência de uma origem profunda para o amónio presente nas águas sulfúreas alcalinas.

## Elementos vestigiários

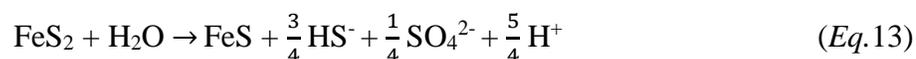
É importante salientar a existência de um grupo de elementos cujas concentrações são bastante reduzidas, rondando os microgramas por litro (Cortez, 2012). Este grupo é constituído sobretudo por metais, designados como *elementos vestigiários*, nomeadamente o boro, o alumínio, o rubídio, o ferro, o estrôncio e o tungstênio.

Quanto ao boro, Calado (2001) corrobora a opinião expressa por Hem (1985) de que este elemento poderia ter origem na turmalina, de que ele é constituinte essencial; mas a hipótese de resultar da dissolução da turmalina não se afigura viável, já que esta é extremamente resistente a um possível ataque químico. Logo, o autor equaciona uma outra fonte, a biotite, em que o boro pode surgir enquanto constituinte acessório, sendo posto em solução depois da destruição da rede cristalina da biotite.

## Enxofre

Para determinar a origem deste elemento nas águas sulfúreas, têm sido colocadas hipóteses diversas. Uma delas tem a ver com a redução de sulfatos, partindo da oxidação da matéria orgânica; no entanto, como refere Lima (2011), a inexistência dessa matéria em profundidade impossibilita a presença de enxofre reduzido nas águas em questão.

Outra hipótese seria a de a dissolução da pirite dar origem ao hidrogenossulfureto ( $\text{HS}^-$ ), segundo a equação:



Calado (2001) lembra, porém, que a quantidade de pirite indispensável a este processo não se coaduna com a sua pouca abundância nas rochas graníticas, pelo que esta hipótese não parece viável.

O hidrogenossulfureto poderia ainda ter uma origem mantélica, mas esta hipótese carece de argumentos de sustentação. Lima (2011) afirma, a propósito da água de Caldas da Saúde, por ele estudada, que a composição isotópica do sulfureto dessa água mostra um empobrecimento

em relação à composição do enxofre magmático. A hipótese da fusão de pirite em profundidade carece, igualmente, de fundamentação a nível de fracionamento isotópico.

Conclui-se, deste modo, que a origem do enxofre reduzido nas águas sulfúreas constitui uma questão complexa.

### **3.3.1. Origem dos componentes químicos**

Quanto à origem da composição química das águas sulfúreas alcalinas, apenas o modelo magmático a explica cabalmente: vapores quentes libertados através da fervura de fluidos hidrotermais em profundidade, provenientes de um magma em processo de arrefecimento, basáltico e com origem alcalina, aquecem e mineralizam as águas subterrâneas locais, ascendendo de seguida por convecção e originando diversos elementos, tais como o flúor e o dióxido de carbono, entre outros (Calado, 2001).



## 4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

### 4.1. Enquadramento geográfico e geomorfológico

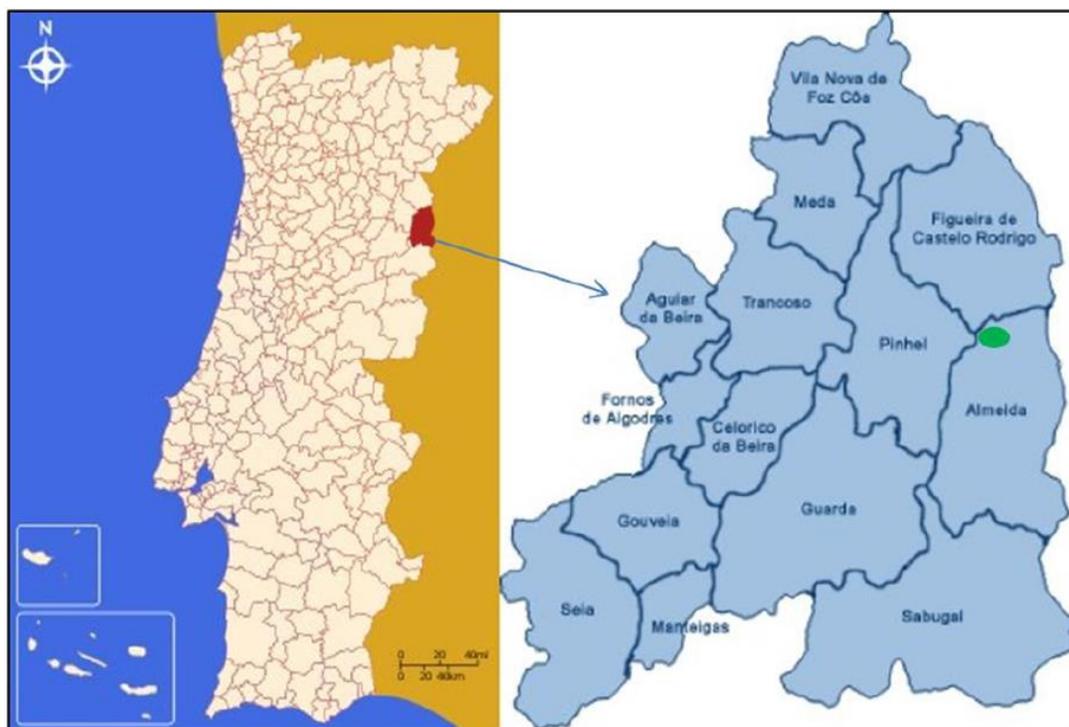
A água mineral natural objeto de estudo da presente dissertação é explorada na designada *Concessão Hidromineral HM-03* e provém do aquífero denominado *Fonte Santa de Almeida*, que abastece o complexo termal existente na região (Figura 11).

A Concessão está situada no Lugar da Fonte Santa, delimitada pelas seguintes coordenadas: N 40° 44' 44.37", W 6° 56' 59.14" ; N 40° 44' 43.86", W 6° 56' 57.45" ; N 40° 44' 46.32", W 6° 56' 57.76" ; N 40° 44' 45.96", W 6° 56' 55.92".

Localiza-se na freguesia e vila de Almeida, no concelho com o mesmo nome, que integra o distrito da Guarda, na região Centro de Portugal (Figura 12).



**Figura 11.** Estabelecimento termal da Fonte Santa, Almeida.



**Figura 12.** Localização geográfica do concelho de Almeida (assinalado a vermelho). e da Fonte Santa (assinalada a verde) (Fonte: Terras de Portugal, 2010 e Google Sites, 2010).

O município é delimitado pelas seguintes freguesias do concelho: Malpartida e Vale de Coelha; Vale da Mula; Junça e Naves; Leomil, Mido, Senouras e Aldeia Nova; Azinhal, Peva e Valverde. Faz ainda fronteira com Pinhel e Figueira de Castelo Rodrigo. A sua área é de 517.98 km<sup>2</sup>, tendo a densidade populacional vindo a diminuir ao longo dos últimos anos, tal como se pode observar na Tabela 2.

**Tabela 2.** População residente no município de Almeida e sua densidade populacional (N.º/km<sup>2</sup>) (Fonte: INE, 2015).

	Ano				
	2011	2012	2013	2014	2015
<b>Número de habitantes</b>	7147	6835	6628	6465	6323
<b>Número de habitantes/quilómetro quadrado</b>	13.8	13.2	12.8	12.5	12.2

De acordo com a notícia explicativa da folha 18-B da *Carta Geológica de Portugal (escala 1:50.000)*, da autoria de Teixeira *et al.* (1959), a região de Almeida faz parte de uma vasta zona aplanada, levemente inclinada para Norte. Esta pertence à grande superfície de erosão da Meseta Ibérica, apresentando uma altitude mínima de 500 metros e uma altitude máxima de 845 metros. A regularidade dessa superfície é aí interrompida pelo sulco do Vale do Coa, que a divide a meio, bem como pelos vales bastante abertos dos outros cursos de água que atravessam a região.

É de realçar que o rio Coa, o único importante na zona, corre no fundo de um vale bastante apertado, aproximadamente 200 metros abaixo da extensa área onde se localiza a vila de Almeida, sendo o seu declive pouco acentuado (de aproximadamente 0.50%). Consoante a sua disposição na carta geológica, constata-se uma alteração geral dos cursos de água, já que se orientam normalmente para NNE-SSW na região meridional e para NNW na região setentrional.

## **4.2. Enquadramento geológico e estrutural**

É na Zona Centro-Ibérica do Maciço Ibérico (MI) que se situam as Termas da Fonte Santa de Almeida.

Segundo Rodrigues (2008), o MI aflora na parte ocidental da Península Ibérica de forma constante, sendo formado por um vasto grupo de afloramentos de rochas proterozóicas e paleozóicas; nestas rochas encontram-se predominantemente batólitos graníticos, xistos e quartzitos. Este Maciço compõe uma das unidades estruturais da Península Ibérica, constituindo igualmente um segmento da cadeia Varisca.

O Ciclo Varisco, cujo início data de há 540 Ma, começou com o desmembramento de um supercontinente e a abertura de um oceano designado por Rheic. Este processo de abertura e fecho de um oceano encontra-se relacionado com o chamado Ciclo de Wilson, que compreende duas fases: uma de expansão, em que se dá o estiramento e a rotura continental, a que se segue um alastramento da crosta oceânica produzida; outra de encurtamento, em que ocorre uma convergência e conseqüente colisão dos continentes, decorrente de um processo de subducção, sobreposto ao de abertura no *rift* (Dias *et al.*, 2014).

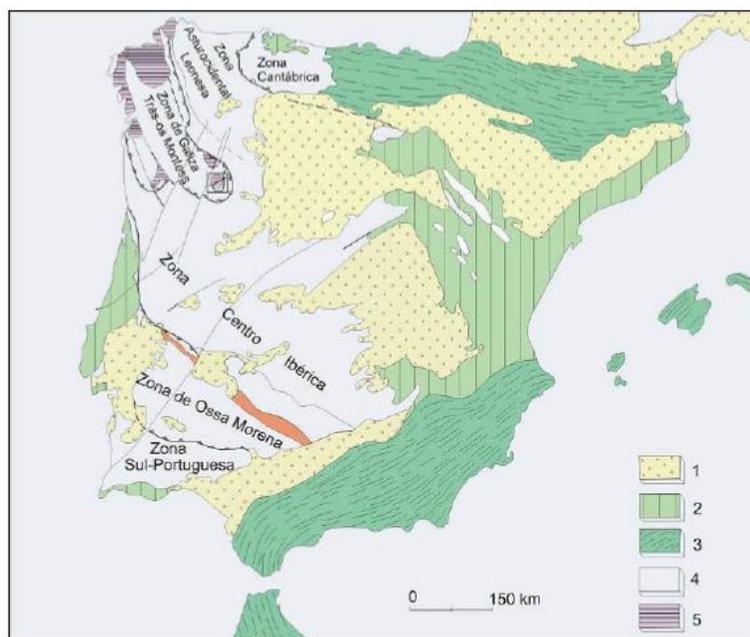
Ao longo do tempo, foram-se depositando no Rheic sedimentos provenientes da erosão dos continentes, até este oceano atingir o seu limite de expansão e ocorrer o seu fecho. A colisão dos continentes que se lhe seguiu esteve na origem da formação da cadeia Varisca, erguida entre os períodos Devónico-Carbonífero. Dessa colisão surgiu o supercontinente Pangeia (há cerca de 250 Ma), que posteriormente se desuniu dando lugar aos continentes que hoje existem.

A cadeia Varisca sofreu um processo de erosão e arrasamento, gerando a unidade morfoestrutural designada por Meseta Ibérica (Rodrigues, 2008). Este autor refere que a história do MI tem origem no arrasamento da cadeia Varisca.

Como resultado de processos tectónicos convergentes, foram acrecionadas zonas paleogeográficas que se formaram em distintos tempos e lugares da Era Paleozóica, sendo possível identificar as principais unidades geoestruturais deste Maciço (Ferreira, 2000).

Atendendo à subdivisão zonal do MI, proposta por Lotze em 1945 e revista por Julivert em 1974, podem encontrar-se as seguintes unidades (de NE para SW), representadas na Figura 13:

- Zona Cantábrica (ZC);
- Zona Asturocidental Leonesa (ZAOL);
- Zona de Galiza – Trás-os-Montes (ZGTM);
- Zona Centro-Ibérica (ZCI);
- Zona de Ossa Morena (ZOM);
- Zona Sul Portuguesa (ZSP).



**Figura 13.** Zonas paleogeográficas e tectónicas do Maciço Ibérico (imagem retirada de Rodrigues e Pereira, 2009).

Legenda: 1) Cobertura sedimentar Cenozóica; 2) Bordadura Meso-Cenozóica; 3) Cadeias alpinas periféricas; 4) Soco varisco; 5) Maciços alóctones de Galiza e Trás-os-Montes

Ferreira (2000) distingue no Maciço Ibérico as Zonas Internas (ZAOL, ZCI e ZOM) e as Zonas Externas (ZC e ZSP). Nas primeiras, constata-se uma maior deformação, sendo o magmatismo e o metamorfismo sin-orogénicos mais acentuados do que nas segundas.

### Zona Centro-Ibérica

As captações objeto de estudo deste trabalho localizam-se na ZCI. Ribeiro (1990 *in* Pedro, 2004) refere que esta é uma zona axial integrante da Cadeia Varisca Ibérica, separando dois domínios: o nordeste (ZAOL e ZC), onde prevalecem dobras tendentes para nordeste e para leste; e o sudoeste (ZOM e ZSP), com predomínio de vergências para sudoeste (Pedro, 2004).

No início do Ciclo Varisco, verificou-se a deposição de uma densa sequência de sedimentos provenientes do arrasamento da cadeia de montanhas Cadomiana (orogénia Pan-Africana);

posteriormente, essa sequência preencheu o fosso marinho intracontinental, dando origem às rochas metassedimentares da ZCI (Rodrigues e Pereira, 2009).

Esta zona possui uma extensão considerável de rochas granitóides, caracterizando-se ainda pela presença de xistos metamorfizados e de quartzitos essenciais na formação de alguns dos principais relevos (Almeida *et al.*, 2000). As rochas granitóides referidas datam, na sua maioria, do período correspondente à orogenia varisca, juntamente com as contínuas colisões continentais que estiveram na base da cadeia Ibérica e com ocorrências tectono-térmicas que alteraram a crosta continental (Mateus e Noronha, 2010).

Os afloramentos existentes constituem restos de uma formação contínua, depositada no fundo do mar que cobriu o ocidente da Península Ibérica no período Pré-Câmbrico. Posteriormente, deu-se o dobramento dos depósitos causado por ações orogénicas, que originaram a emersão temporária do território no início do Paleozóico.

### **Tectónica**

Esta zona caracteriza-se por uma intensa deformação polifásica. Ao longo do Paleozóico Superior, verificou-se uma evolução estrutural fruto da sobreposição de três fases principais de deformação dúctil: D1, D2 e D3 (Figura 14) (Ribeiro *et al.*, 1979).

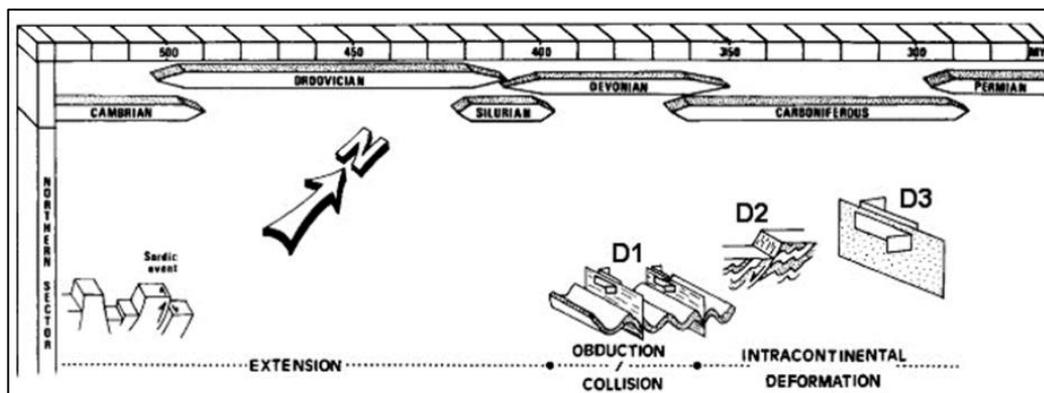
Estes autores frisam que a mais intensa foi a fase D1, correspondente a um espessamento crustal (~360-355 Ma); a nível regional, determinou a maior parte das estruturas da ZCI hoje existentes. Esta deformação atingiu toda a sequência sedimentar pré-carbonífera e deu origem sobretudo a dobras orientadas a NW-SE, sub-verticais, verificando-se uma xistosidade S<sub>1</sub>, paralela aos planos axiais das dobras (Valle Aguado *et al.*, 2005).

A fase D2 (~335 Ma), extensional, afetou sequências metamórficas em zonas de cisalhamento sub-horizontais onde se formou uma xistosidade S<sub>2</sub>.

A fase D3 (~322-294 Ma) provocou o desenvolvimento de dobras de plano axial vertical com uma xistosidade S<sub>3</sub>, levando ao redobramento das estruturas referentes às fases de deformação

anteriores (Valle Aguado *et al.*, 2005). Ao mesmo tempo, ocorreu o incremento de zonas de cisalhamento dúcteis sub-verticais, orientadas a WNW-ESE a NW-SE e NNW-SSE.

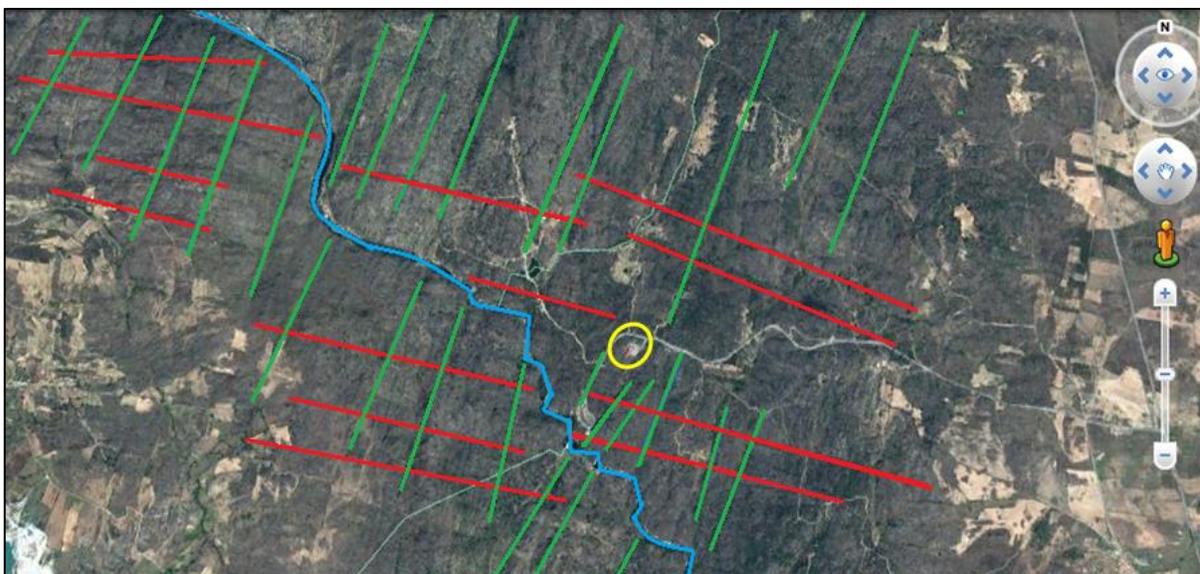
No período tardi a pós-D3, ocorre uma deformação em regime dúctil e frágil, provocando o aparecimento de fraturas de acordo com dois sistemas conjugados: um com direção NNW a NW-SE e outro com direção NNE-SSW a ENE-WSW (Ribeiro *et al.*, 1979).



**Figura 14.** Cronologia dos principais eventos de deformação no Varisco Ibérico (imagem adap. de Vieira, 2010).

Na região de Almeida, são predominantes no maciço granítico os sistemas perpendiculares com orientação WNW-ESE e NNE-SSW (Cortez, 2013). O rio Coa encaixa de forma notável em ambos os sistemas, dirigindo-se sensivelmente para NW ao longo de um vale bastante escarpado e grandemente influenciado pela tectónica local. Na Fonte Santa, o traçado do rio é mais sinuoso, o que indicia uma maior tectonização da zona onde circula a água mineral.

No âmbito deste trabalho, a partir de uma fotografia aérea, foram representados estes dois sistemas de fraturação, bem como o rio Coa e o estabelecimento termal da Fonte Santa (Figura 15).



**Figura 15.** Estudo dos sistemas de fraturação da área de Almeida com orientação WNW-ESE (assinalado a vermelho) e NNE-SSW (a verde), rio Coa (a azul) e estabelecimento termal da Fonte Santa (a amarelo) (Google Earth).

## Metamorfismo

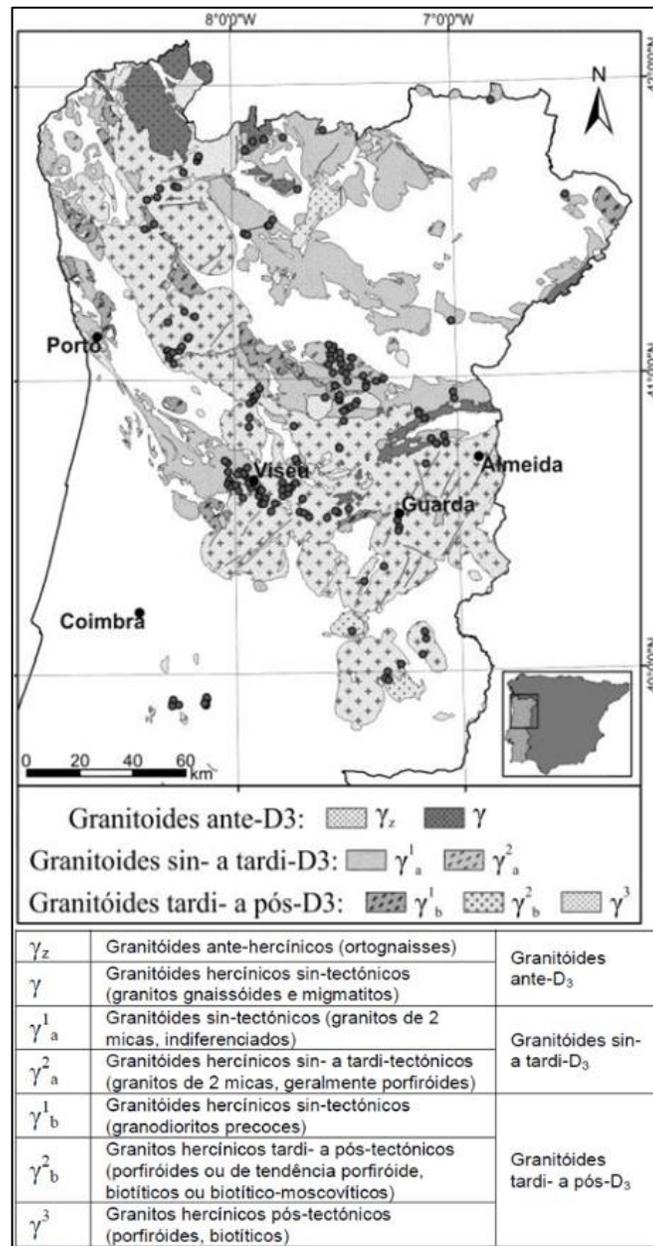
O metamorfismo regional abrange os tipos de pressão intermédia e de baixa pressão, encontrando-se relacionado com os níveis de intrusão dos granitóides (Ferreira, 2000). A primeira fase de deformação (D1) induziu um metamorfismo progressivo de pressão intermédia, ocorrendo uma transição para um regime de baixa pressão durante a segunda fase de deformação (D2) (Valle Aguado *et al.*, 2005).

## Plutonismo

As rochas granitóides que afloram na ZCI são parte integrante do enorme batólito granítico das Beiras. Carvalho *et al.* (1990) referem que os granitóides intruem, conforme alinhamentos variscos, as formações metassedimentares dos xistos da região.

Das classificações utilizadas para distinguir esses granitóides, salienta-se a que recorre à idade e relação com a fase D3 varisca. Assim, os granitóides sin-orogénicos são classificados como sin-tectónicos (320-310 Ma), tardi-tectónicos (310-305 Ma), tardi a pós-tectónicos (300 Ma) e pós-tectónicos (296-290 Ma) (Mateus e Noronha, 2010).

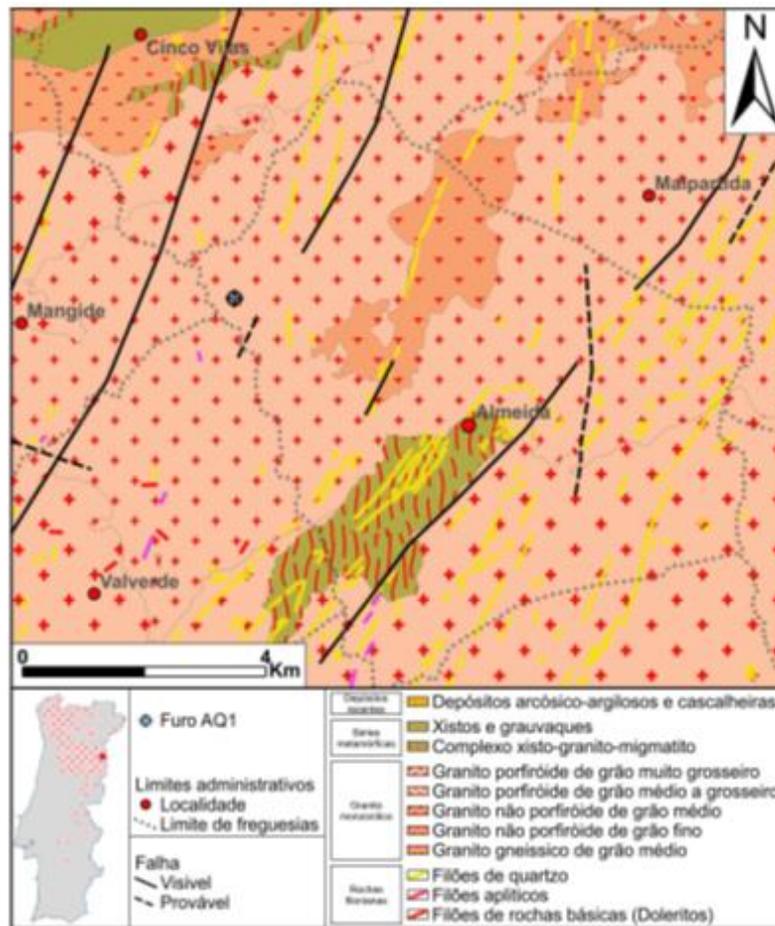
Na região de Almeida afloram essencialmente dois tipos de granitos: os que pertencem à série intermédia, sin-D3, granitos e granodioritos porfiróides; e, em maioria, os pertencentes à série tardia, tardi a pós-D3, sendo igualmente porfiróides, de grão grosseiro, do tipo monzonítico e biotíticos ou biotítico-moscovíticos (Figura 16). Os do tipo monzonítico são predominantemente leucogranitos com afinidade alumino-potássica (Mateus e Noronha, 2010).



**Figura 16.** Enquadramento geológico e classificação das rochas granitoides aflorantes na ZCI (Almeida) (imagem retirada de Miranda *et al.*, 2015).

Ainda de acordo com a notícia explicativa da folha 18-B da *Carta Geológica de Portugal* (Teixeira *et al.*, 1959), a região onde se insere Almeida é essencialmente granítica, verificando-se a existência de duas pequenas manchas xistentas na zona fronteiriça e certas formações xisto-migmatíticas nos arredores. Nesta área, são reconhecíveis as seguintes unidades geológicas: rochas do soco antigo (granitos), filões (aplíticos, de rochas básicas e de quartzo) e terrenos modernos de cobertura do Ceno-Antropozóico (formações aluvionares).

Na Figura 17, apresenta-se um mapa geológico simplificado da zona.



**Figura 17.** Mapa geológico simplificado da área em estudo, com a localização de Almeida e do furo AQ1 (imagem retirada de Lamas *et al.*, 2015).

A mancha granítica da zona que circunda as Termas (Figura 18) é bastante homogénea quanto à sua mineralogia e litologia.



**Figura 18.** Aspeto do maciço granítico na zona de Almeida.

No entanto, nela predomina um granito de textura porfiróide: trata-se de uma rocha leucocrata apresentando uma cor azulada (se existir alteração metassomática, a sua cor muda para rosada ou amarelada), que possui um grão grosseiro, com megacristais de feldspato. Na Figura 19 é possível observar duas amostras de mão deste tipo de granito.



**Figura 19.** Amostra local de um granito biotítico porfiróide, tardi a pós-D3 (à esq.);  
Amostra local de um granito porfiróide, com quartzo, feldspatos e biotite (à dir.),  
(zona da Fonte Santa de Almeida) (nota: é de salientar a presença de um xenólito da rocha encaixante).

Quando este granito é examinado em lâmina delgada, verifica-se na sua constituição a existência de quartzo em abundância, microclina, oligoclase-andesina, albite-oligoclase e dois tipos mais comuns de micas, a biotite (predominante) e a moscovite (Teixeira *et al.*, 1959).

São ainda de assinalar algumas plagioclases zonadas e ainda outras em processo de microclinização. Segundo os mesmos autores, é possível encontrar também minerais acessórios, a saber: apatite, turmalina e magnetite e, com menor frequência, fluorite e silimanite; e ainda minerais secundários – clorite, calcite e óxidos e hidróxidos de ferro. Dada a sua composição mineralógica, bem como a elevada percentagem de feldspatos calcosódicos, este granito é considerado do tipo monzonítico.

Quanto ao maciço granítico, rígido e de consideráveis dimensões, este foi fraturado por uma rede apertada de diaclases e de falhas, onde se alojaram diferentes tipos de filões, seja devido a tensões internas verificadas durante e após a consolidação, seja, principalmente, por causa de forças compressivas externas que atuaram posteriormente. Na Figura 20, podem ver-se algumas diaclases preenchidas com óxidos de ferro, existentes nesta área.



**Figura 20.** Diaclases com preenchimento de óxidos de ferro (zona da Fonte Santa de Almeida).

Os filões aplíticos, os mais antigos, estão relacionados com a fase pegmatítica da granitização varisca; estes e os filões quartzo-pegmatíticos, mineralizados pela volframite, têm uma orientação predominante a NE ou ENE e apresentam-se encaixados nos granitos. Quanto aos filões de rochas básicas, em número reduzido, seguem a direção N 30°E ou então E-W.

Os filões de quartzo, esses, são muito numerosos e orientam-se principalmente a NE ou NNE; foram, provavelmente, os últimos a formar-se e evidenciam uma textura brechóide, causada

por ações tectónicas posteriores à sua instalação, que estiveram na origem da respetiva abertura e preenchimento por soluções hidrotermais.

Relativamente às formações aluvionares, existem no fundo dos vales depósitos pouco extensos, principalmente argilo-arenosos.

Na margem direita do rio Coa, que atravessa a região, observa-se uma zona mais tectonizada, que se encontra orientada a NE. A água captada nos furos FS2 e AQ1 circula nessa zona, sobretudo na falha central com orientação NNE-SSW, num dos sistemas predominantes.

### **4.3. Considerações históricas / uso do recurso**

Na Idade Média, as populações olhavam com desconfiança e algum temor as nascentes das quais brotavam água quente com cheiro a enxofre, que associavam a manifestações demoníacas. No entanto, as suas propriedades medicinais foram de tal modo consideradas milagrosas que essas águas começaram a ser conhecidas como “santas”.

“... Desde o século XVIII que a vila de Almeida, situada no distrito da Guarda, se encontra intrinsecamente ligada a Fonte Santa, a cujas águas se atribuem poderes curativos diversos...” O Aquilégio Medicinal Francisco da Fonseca Henriques informa em 1726 que “... No termo da vila de Almeida [...] há uma fonte a que chamam Santa, pouco copiosa, mas de água que passa por minerais de enxofre, que claramente pelo cheiro se reconhece. Usam delas os moradores para sarnas, comichões, proídos, chagas rebeldes, assim tomando banhos, como lavando com ela as partes exulceradas ou pruriginosas...” (apud site O Novo Aquilégio, 2002).

No século XIX, a água desta nascente era utilizada quer para consumo, quer para banhos em habitações particulares depois de aquecida.

O primeiro balneário foi construído apenas em 1925 e, ao longo do século XX, surgiram diversos projetos para a edificação de um estabelecimento termal, nomeadamente por iniciativa da Câmara Municipal de Almeida.

Em 2003, foi atribuída uma verba para revitalização das Termas, revitalização essa que consta de uma notícia de jornal, *in Terras da Beira*: “... *Inclui a conclusão dos balneários, já existentes, a colocação de banheiras de hidromassagem, a adaptação de outro edifício para sala de convívio e a construção de infra-estruturas de água e saneamento...*” (apud site O Novo Aquilégio, 2002). A partir de 2009, com a construção do novo Centro Termal da Fonte Santa, verifica-se uma crescente afluência de termalistas (250 a 300 por dia), que nele procuram tratamentos clássicos e de lazer.

Até 2015, a água captada através do furo FS2 era exclusivamente reservada à vertente do termalismo, visto que se lhe reconhecia propriedades terapêuticas no tratamento de diversas patologias, tal como acontece atualmente com o furo AQ1. A Câmara Municipal de Almeida, proprietária das Termas da Fonte Santa, procedeu à sua requalificação de modo a apresentarem um vasto leque de programas de saúde e bem-estar. A respetiva época termal inicia-se em maio e termina em outubro; o complexo termal é procurado por quem padece de doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas, com o objetivo de minorar os seus sintomas ou mesmo alcançar a cura. São vários os tratamentos ministrados, tais como a balneoterapia (técnicas de imersão, duche, em piscina, vapor, ventiloterapia, vias respiratórias, eletroterapia e fisioterapia), banho turco, sauna, entre outros.

## **4.4. Climatologia**

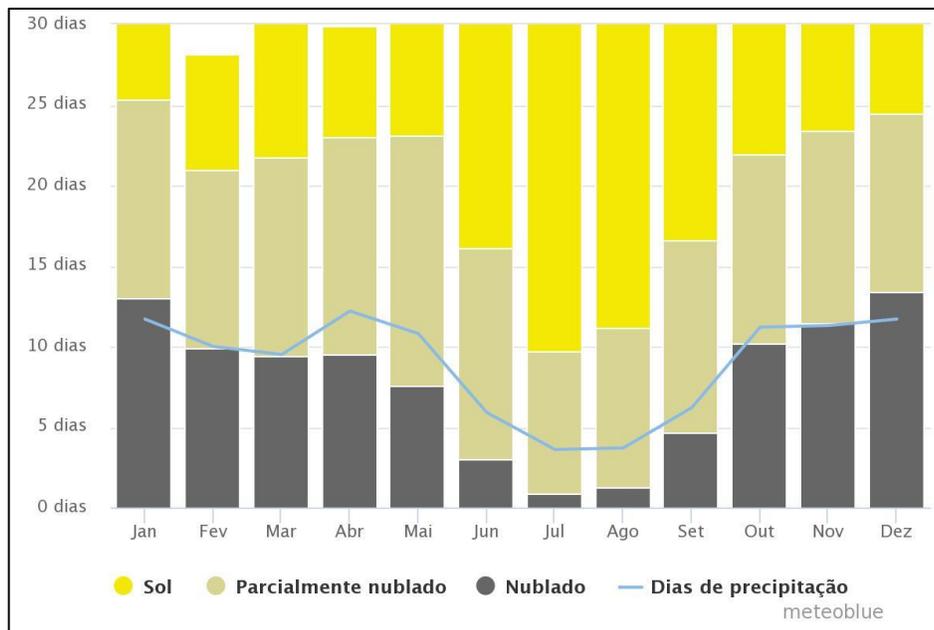
Define-se o clima em termos dos valores das variáveis climáticas, sendo as principais a temperatura e a precipitação. A temperatura média anual do ar à superfície da terra constitui um indicador fundamental para avaliar o estado do ambiente, não só por ser o que é controlado há mais tempo, como também porque permite monitorizar as alterações climáticas. Já a precipitação é essencial em setores tão variados como a agricultura, o abastecimento público de água, a produção de energia, a indústria, o turismo e os ecossistemas naturais (APA, 2017).

### **4.4.1. Clima de Almeida**

No que respeita à climatologia regional da área em estudo, o Plano de Exploração contém os valores médios anuais dos parâmetros que se seguem: temperatura média do ar situada entre

12.5 e 15°C, precipitação média anual inferior a 500mm, evapotranspiração real de aproximadamente 450mm, escoamento subterrâneo de aproximadamente 50mm, geada de 40 a 50 dias por ano e humidade do ar de 75%, valores esses que conferem à região uma produtividade dos recursos aquíferos subterrâneos inferior a 50m<sup>3</sup>/dia/km<sup>2</sup> (Cortez, 2013). Estes valores são idênticos aos apresentados por Martins Carvalho (1979), comprovando, segundo o autor, que as condições de alimentação do aquífero explorado são deficitárias, indicando também que a zona em estudo é razoavelmente árida.

No âmbito da presente dissertação e de forma a caracterizar o clima da região de Almeida, foram analisados os gráficos presentes nas Figuras 21 e 22, retirados do *site* meteorológico *meteoblue* (meteoblue.com, 2017), o primeiro respeitante à média dos dias de sol e de precipitação mensais para esta região, nos anos 1985-2015, e o segundo relativo à quantidade média de precipitação verificada na zona, no período indicado.

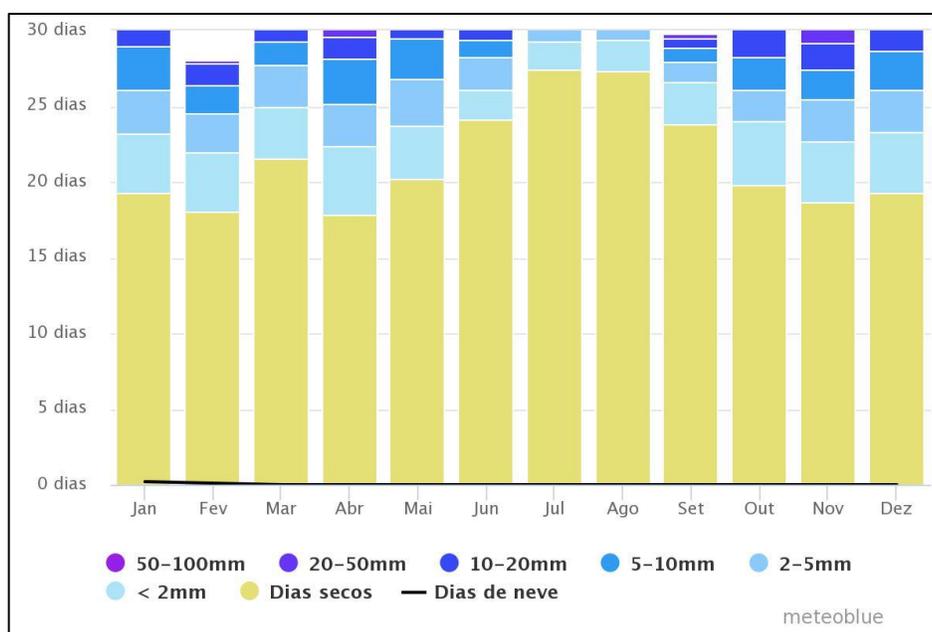


**Figura 21.** Céu nublado, sol e dias de precipitação na região de Almeida (1985-2015) (gráfico retirado do *site* meteoblue, 2017).

O gráfico apresentado na Figura 21 permite concluir que os meses de junho a setembro, que são meses de estiagem, apresentam em média 14 a 21 dias de sol e 4 a 6 dias onde se verifica precipitação; enquanto que os restantes meses têm apenas 5 a 10 dias de sol e 10 a 12 dias em

que ocorre precipitação. O mês mais soalheiro é julho, sendo o mais chuvoso abril, logo seguido de janeiro e dezembro.

Calado (2001) explicita que as águas sulfúreas emergem, maioritariamente, nas regiões do País onde se verifica uma precipitação mais elevada. A ZCI, onde se situam as captações em estudo, é a região portuguesa com maior precipitação, dado que, devido a causas geológicas, é a mais montanhosa. Mas o autor ressalva que nem sempre este tipo de águas emerge em zonas muito chuvosas, dando como exemplo precisamente o vale do Coa, onde a precipitação é pouco abundante (os valores são dos mais baixos do País, situando-se habitualmente abaixo dos 600mm).



**Figura 22.** Quantidade de precipitação na região de Almeida (1985-2015) (gráfico retirado do *site* meteoblue, 2017).

O gráfico da Figura 22 confirma que a precipitação em Almeida é pouco significativa ao longo do ano, só raramente atingindo o intervalo 50-100mm, mesmo nos meses mais chuvosos. A maioria dos meses, excetuando aqueles que correspondem ao verão (os meses de estiagem em que a precipitação é quase inexistente), apresenta uma média que vai de 0 a apenas 1 dia de precipitação para o intervalo seguinte (20-50mm). Na totalidade dos meses, o número de dias secos é muito elevado, situando-se entre os 18 e os 28.

Por outro lado, Calado (2001) lembra que há que ter em conta o fenómeno vulgarmente conhecido como “chuva oculta”, ou seja, a existência de geada, nevoeiro e humidade do ar em quantidades significativas, que contribuem igualmente para a recarga dos aquíferos. Tomando como exemplo o caso da geada e após a consulta da carta do número de dias/ano da sua ocorrência em Portugal, o autor observou que no vale do Coa havia registo de 50 a 70 dias de geada por ano.

#### **4.4.2. Balanço hídrico regional**

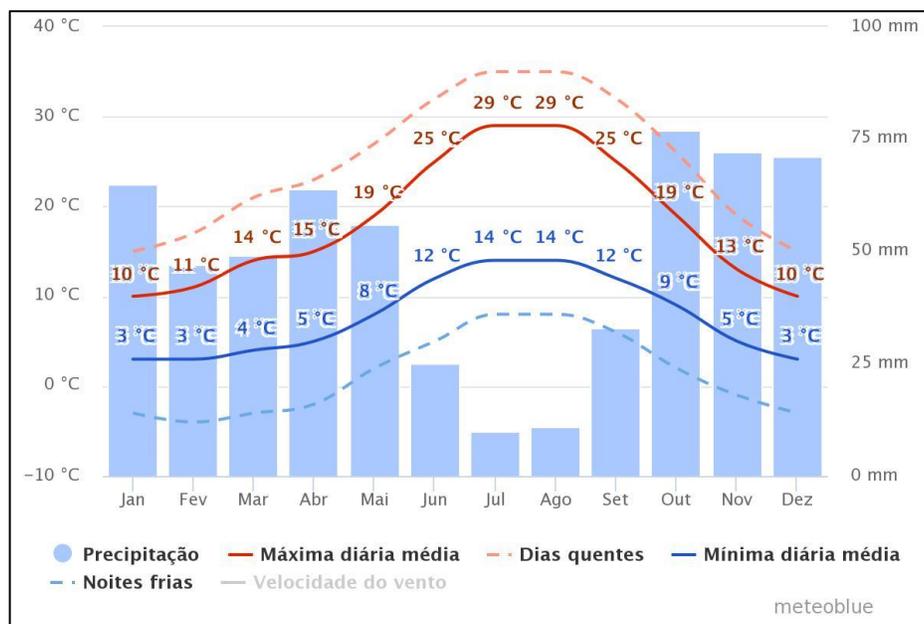
A temperatura média e a precipitação média, essenciais na caracterização do clima de uma dada região, são duas variáveis fundamentais do balanço hídrico. Este baseia-se na diferença entre as entradas (afluências) e as saídas (efluências) de água num determinado espaço e durante um certo intervalo de tempo, que corresponde à variação do volume ao longo desse período (Rodrigues *et al*, 2010). O balanço hídrico reveste-se de grande importância, pois, quando abrange séries extensas de anos (normalmente 30 anos), possibilita saber em que momentos se dá o contributo da precipitação para a alimentação de linhas de água e aquíferos (Fernandes, 2011).

A fim de se efetuar uma caracterização mais aprofundada do clima de Almeida, foi elaborado neste trabalho um balanço hídrico para a região, considerando um período temporal de 30 anos (1985-2015). Sendo o balanço hídrico baseado em métodos estimativos, o método utilizado na presente dissertação tem os seguintes componentes: temperatura e precipitação (determinados de forma direta); evapotranspiração, potencial e real, reserva de água no solo e infiltração (calculados de forma empírica por meio de fórmulas).

Quanto à evapotranspiração, este fenómeno resulta de dois processos que funcionam como um todo, a transpiração das plantas e a evaporação do meio, já que é quase impossível estimar separadamente os valores de cada um (Ramos, 2005). Distingue-se a evapotranspiração potencial (ETP) da evapotranspiração real (ETR). A primeira representa a máxima perda de água possível numa situação ideal, em que o solo se encontra plenamente abastecido de água, para possibilitar uma cobertura uniforme de vegetação. A segunda representa a quantidade de água que é realmente perdida para a atmosfera (Ramos, 2005).

Como refere Cavalheiro (2008), recorre-se ao processo de evapotranspiração para, conhecendo a água que se perde na atmosfera, saber a quantidade daquela que se infiltra no solo, impossível de calcular de forma direta por não ser observável. Acontece que também não é possível observar a água mobilizada pela evapotranspiração, a qual chega à atmosfera sob a forma de vapor. Então, através do balanço hídrico, procura estimar-se a evapotranspiração real.

A partir da consulta do referido *site* (meteoblue.com, 2017), foi possível recolher os valores mensais das temperaturas máximas e mínimas (em °C) e da precipitação (em mm), no período compreendido entre 1985 e 2015 (Figura 23).



**Figura 23.** Temperaturas máximas e mínimas e precipitação para a região de Almeida (1985-2015) (gráfico retirado do *site* meteoblue, 2017).

Partindo dos valores das temperaturas máximas e mínimas, calcularam-se as temperaturas médias para cada mês. Em anexo, encontra-se a sequência de cálculos utilizada para o cálculo da ETP.

O ano hidrológico inicia-se no mês de outubro; no entanto, de forma a possibilitar o cálculo do balanço hídrico (Tabela 3), foi definido que este se inicia em janeiro. Utilizou-se o mesmo método definido por Cavalheiro (2008).

A análise tem então início no mês de janeiro. Por se tratar de um valor bastante comum em solos portugueses, e à semelhança de Gonçalves (2016), admitiu-se um valor máximo de 100mm para a reserva de água no solo (RAS), ou seja, a quantidade de precipitação retida no solo saturado.

**Tabela 3.** Balanço hídrico para a região de Almeida (1985-2015).

Mês	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Temperatura máxima (°C)	10.00	11.00	14.00	15.00	19.00	25.00	29.00	29.00	25.00	19.00	13.00	10.00
Temperatura mínima (°C)	3.00	3.00	4.00	5.00	8.00	12.00	14.00	14.00	12.00	9.00	5.00	3.00
Temperatura média (°C)	6.50	7.00	9.00	10.00	13.50	18.50	21.50	21.50	18.50	14.00	9.00	6.50
Precipitação (mm)	65.00	47.00	49.00	64.00	56.00	25.00	10.00	11.00	33.00	77.00	72.00	71.00
ETP (mm)	17.10	18.70	32.50	40.40	67.60	104.20	129.60	120.40	86.70	55.00	26.20	16.50
RAS (mm)	100.00	100.00	100.00	100.00	88.40	9.30	0.00	0.00	0.00	22.00	67.80	100.00
Infiltração (mm)	47.90	28.30	16.50	23.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	22.30
ETR (mm)	17.10	18.70	32.50	40.40	67.60	104.20	10.00	11.00	33.00	55.00	26.20	16.50

Para os meses de janeiro a abril, observa-se que a precipitação é superior à ETP. Como a RAS não pode absorver mais água, o seu valor continua a ser igual a 100mm (solo saturado); assim, o défice entre a precipitação e a ETP corresponde à infiltração de excedentes. Nestes meses, o valor da ETR corresponde ao da ETP.

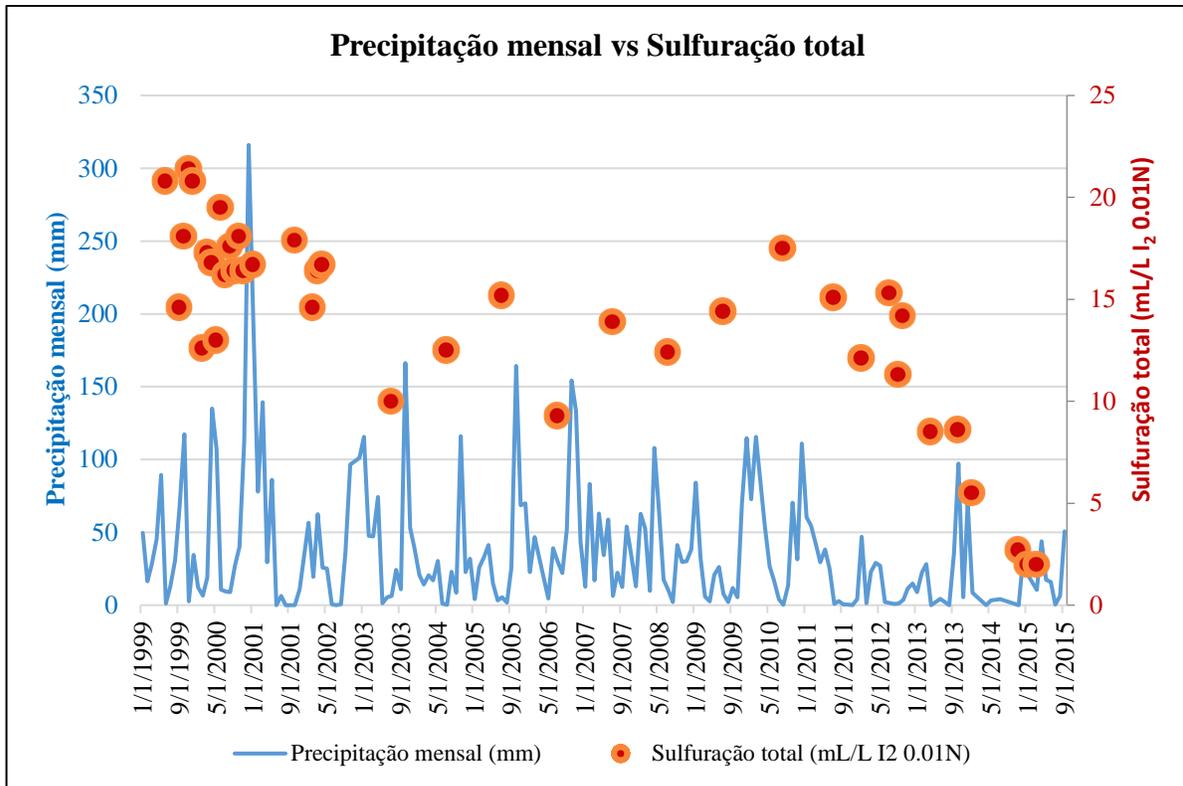
Para os meses de maio a setembro, o valor da ETP passa a ser superior ao da precipitação; deste modo, a fim de minimizar o défice entre ambas, para além da mobilização da precipitação, é também mobilizada água da reserva, verificando-se um decréscimo do valor da RAS igual ao valor desse défice. Durante este período não se regista qualquer infiltração; até se verificar o esgotamento da reserva, considera-se a ETR igual à ETP.

Neste balanço, a RAS atinge um valor nulo no mês de julho, assim permanecendo até a precipitação ser superior à ETP. Visto que a reserva se encontra esgotada, a ETR mobiliza apenas a precipitação.

No mês de outubro, a precipitação volta a ser superior à ETP, sendo que toda a quantidade de água correspondente a esse déficit se desloca diretamente para a RAS; verifica-se pois um acréscimo do seu valor igual a esse déficit (ou seja, o valor da presente RAS é dado pela soma entre o da RAS do mês anterior e a diferença entre a precipitação e a ETP). Deste modo, não há qualquer infiltração, voltando a ETR a ser igual à ETP. Devido ao referido déficit, o valor da RAS vai aumentando até chegar ao máximo admitido, o que acontece no mês de dezembro. Uma vez que o solo se encontra novamente saturado, ocorre a infiltração do excedente decorrente do déficit. O ciclo recomeça a partir do mês de janeiro.

#### **4.4.3. Precipitação**

Visto que no âmbito deste trabalho se pretendeu determinar a(s) causa(s) para a perda de sulfuração apresentada pela água da captação FS2, averiguou-se a possibilidade de ter ocorrido no aquífero uma infiltração de águas superficiais provenientes da precipitação. Assim, a partir da consulta dos dados disponíveis no *site* do SNIRh, foi registado o valor da precipitação mensal observada, no período 1999-2015, na estação meteorológica de Pinhel, cidade vizinha de Almeida (dada a inexistência de registos para esta vila), bem como os valores do parâmetro sulfuração total para as datas das análises químicas realizadas (junho de 1999 a março de 2015) (Figura 24).



**Figura 24.** Precipitação mensal vs Sulfuração total, na cidade de Pinhel (junho de 1999 a março de 2015) (Fonte: SNIRH, 1995b).

A observação desta figura permite constatar que os valores da precipitação mensal foram, de um modo geral, pouco significativos ao longo dos dois primeiros anos em estudo, verificando-se que os valores do parâmetro sulfuração total apresentaram apenas ligeiras variações nesse período temporal. Em dezembro de 2000, há porém a assinalar um pico de precipitação de 316mm, não se registando variações de relevo relativamente à sulfuração total.

A partir de janeiro de 2003, em que se observou um pico de precipitação de 115.6mm, foram ocorrendo outros picos, como em outubro de 2003 (166.2mm), outubro de 2004 (116mm), outubro de 2005 (164.3mm), outubro de 2006 (154.3mm), dezembro de 2009 (114.7mm) ou fevereiro de 2010 (115.6mm). Por outro lado, de julho de 2003 a setembro de 2012, os valores da sulfuração foram registando subidas e descidas, sem correspondência com a variação dos valores da precipitação.

De seguida, os valores da precipitação estabilizaram, constatando-se novos aumentos pouco significativos em outubro e dezembro de 2013 (valores de 97.2 e 70.4mm, respetivamente). Contrastando com esta estabilidade relativa, verifica-se, a partir de abril de 2013 e até março de 2015, uma redução cada vez mais acentuada dos valores da sulfuração total (de 8.5, 8.6, 5.5, 2.7 e 2 mL/L I<sub>2</sub> 0.01N).

Com base em todos estes elementos, foi colocada a hipótese de, a partir de outubro de 2013, a precipitação ter tido alguma influência no fenómeno em estudo. No entanto, ela não poderia ser a única responsável pela perda de sulfuração, atendendo até ao facto de que este fenómeno só começou a verificar-se de forma progressiva a partir daquela data, quando tinham já ocorrido, ao longo dos anos, vários picos de precipitação da mesma ordem de grandeza dos de outubro e dezembro de 2013, bem como um pico de precipitação muito mais elevado em dezembro de 2000.

Tal como lembra Calado (2001), os valores da precipitação para esta região situam-se normalmente abaixo dos 600mm, mesmo não esquecendo a já referida existência do que se convencionou chamar “chuva oculta”. Como consequência, a quantidade de água infiltrada, contribuindo de forma pouco significativa para o fenómeno de perda de sulfuração, não terá originado por si só este fenómeno, que teve então outra causa associada.

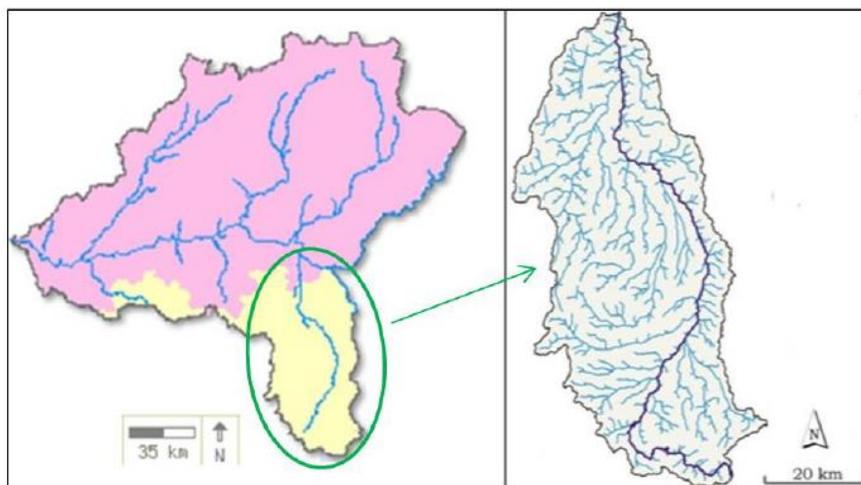
#### **4.5. Hidrologia**

Quando se efetuam os cálculos da reserva e da recarga da água subterrânea, as relações destas com os cursos de água adjacentes podem influenciar esses cálculos. Com efeito, nas regiões húmidas, o curso de água é frequentemente alimentado pelo lençol subterrâneo (rio efluente); nas regiões semi-áridas, como a de Almeida, é o curso de água que recarrega esse lençol (rio influente).

É portanto colocada a hipótese de o rio Coa, o único curso de água relevante na região, alimentar o aquífero em estudo, levando à mistura das águas subterrâneas com as águas do rio.

Este rio é o principal afluente da margem esquerda do rio Douro. O Douro nasce a 1700m de altitude na serra de Urbion, na chamada Cordilheira Ibérica, apresentando a sua bacia hidrográfica uma área total de 97603km<sup>2</sup> (APA, 2014) (Figura 25).

O rio Coa, que nasce na Serra de Mesas, concelho de Sabugal, efetua um percurso de sul para norte com 140km de comprimento. Possui uma bacia hidrográfica de 2521km<sup>2</sup> (Figura 25), predominantemente granítica e metassedimentar, em que prevalecem os granitos monzoníticos porfiróides e as formações turbidíticas; esta bacia tem uma forma alongada S-N, sendo pouco declivosa e com um relevo reduzido (Jorge, 2009).



**Figura 25.** Bacias hidrográficas dos rios Douro (à esq.) e Coa (à dir.) (imagens adap. de SNIRH, 1995a e de Jorge, 2009, respetivamente).

A nível hidrológico, o rio Coa caracteriza-se por um regime fluvial irregular, torrencial: apresenta um caudal elevado durante o inverno e reduzido no verão, em que se transforma em pequenos pegos interligados. Assim, tem uma época de abundância quando a precipitação é elevada e uma época de escassez quando ela é reduzida. Dado que as rochas que integram a bacia são pouco permeáveis, as águas subterrâneas são escassas, pelo que a precipitação pouco abundante e o aumento da evapotranspiração eliminam praticamente o escoamento superficial.

A Figura 26 mostra um segmento do percurso do rio Coa na zona em estudo.



**Figura 26.** Rio Coa na zona da Fonte Santa de Almeida (fevereiro de 2017).

A rede de drenagem do Coa encontra-se sujeita às direções das principais famílias de diaclases (N78°W, 82°N; N13.5°E, vertical; N44.5°E, 54°NW e um sistema subhorizontal), cuja abertura é, em geral, inferior a 1mm. A Figura 27 apresenta um exemplo de uma família de diaclases.

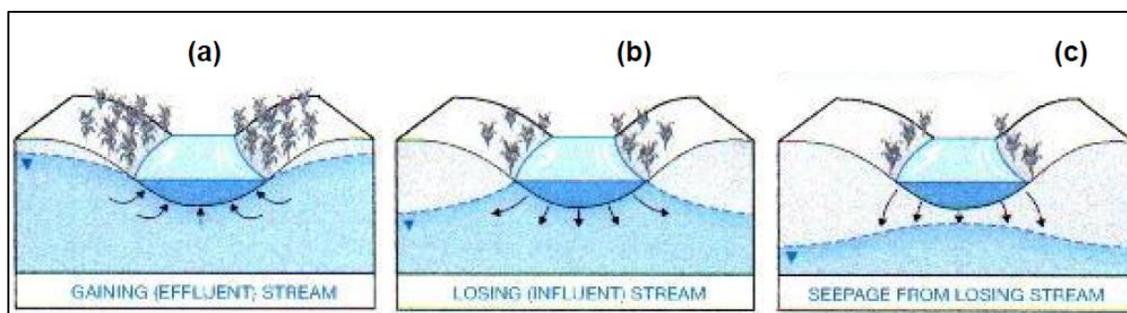


**Figura 27.** Família de diaclases (zona da Fonte Santa).

Nas superfícies dos planaltos, verifica-se a existência de várias linhas de água que beneficiam da rede de diaclases, escoando perpendicularmente ao Coa (Gama *et al.*, 2010). Segundo Martins Carvalho (1979), o facto de existir uma nascente de águas sulfurosas no lugar da Fonte Santa de Almeida, bem como a sua localização no fundo do vale do Coa, mostra que

este está ligado a uma ou várias linhas de fratura. O seu declive pouco acentuado poderá ser a causa da existência de aluviões argilo-arenosos.

Tucci e Cabral (2003) sublinham a importância de considerar a interação entre as águas superficiais e subterrâneas, afirmando que um bombeamento excessivo próximo de um curso de água (e é de salientar que existe uma grande proximidade entre a captação FS2 e o Coa) induz uma recarga do aquífero por parte do rio. Estes autores equacionam três cenários possíveis, em que: a) o rio depende do escoamento subterrâneo; b) o rio alimenta o fluxo lateral subterrâneo; e c) o rio é a fonte de recarga do aquífero (situação crítica). As três situações aparecem ilustradas na Figura 28.



**Figura 28.** Interações entre o rio e o aquífero (imagem adap. de Tucci e Cabral, 2003).

É de notar que nas situações b) e c), nas quais o rio recarrega o aquífero, o nível piezométrico se encontra a uma profundidade bastante maior que a do nível presente na situação a).

Ao equacionar uma eventual interação entre o rio Coa e o aquífero em estudo, considerou-se pertinente consultar uma tabela elaborada por Hem (1985), na qual se encontram representados os valores médios de alguns constituintes químicos da água de um rio (Quadro 4), a fim de os comparar com os das águas sulfúreas de Almeida. As designações *Rio 1* e *Rio 2* da tabela dizem respeito à composição química (em geral) de um rio, a nível mundial, estimada em dois anos distintos.

Assim, embora não referindo especificamente a composição química das águas do Coa, e atendendo ao facto de que os valores em causa podem apresentar flutuações, esta tabela constitui certamente um importante auxiliar na comparação que se pretende estabelecer.

**Quadro 4.** Constituintes químicos da água de um rio (imagem adap. de Hem, 1985).

Constituintes	Rio 1		Rio 2	
	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L
Sílica	13	nd	10.4	nd
Cálcio	15	0.749	13.4	0.669
Magnésio	4.1	0.337	3.35	0.276
Sódio	6.3	0.274	5.15	0.224
Potássio	2.3	0.059	1.3	0.033
Bicarbonato	58	0.951	52	0.852
Sulfatos	11	0.239	8.25	0.172
Fluoretos	nd	nd	nd	nd
Cloretos	7.80	0.220	5.75	0.162
Nitratos	1	0.017	nd	nd

Legenda: nd- não disponível

Então, comparativamente à água sulfúrea (cujas características hidrogeoquímicas foram já referidas no subcapítulo *Águas sulfúreas alcalinas*), a água de um rio apresenta, geralmente, concentrações mais reduzidas de sílica, sódio, bicarbonato e cloretos. Simultaneamente, possui concentrações mais elevadas de cálcio, magnésio e sulfatos (uma água sulfúrea não apresenta normalmente elevadas concentrações em iões alcalino-terrosos, nem em espécies oxidadas de enxofre), e um valor de dureza total mais elevado. Relativamente ao potássio, as concentrações são semelhantes.

Quanto ao magnésio, Morais (2012) lembra que teores mais elevados deste elemento nas águas sulfúreas resultam normalmente, entre outros fatores, de uma mistura com águas de recarga que possuem conteúdos de magnésio muito superiores.

## 4.6. Captações existentes

### 4.6.1. Emergências históricas

#### MINA e TANQUE

Como refere Martins Carvalho (1979), na margem direita do rio Coa situavam-se, na década de 30, duas emergências interdependentes, segundo consta de bibliografia da época. A mais conhecida e citada designava-se por MINA e encontrava-se um pouco mais distante do rio; a mais próxima (a cerca de 10m) era conhecida por TANQUE e teria como finalidade aumentar a quantidade de água mineral com propriedades medicinais.

O autor realça que ambas as emergências se situavam na vertente E de uma depressão com orientação NE, numa zona provavelmente mais tectonizada, a qual se encontrava preenchida por depósitos colúvio-aluvionares, que propiciavam a acumulação de águas superficiais. Assim, verificava-se uma interferência no circuito das águas emergentes.

No início da década de 80, a Câmara Municipal de Almeida foi a responsável pela reativação do aproveitamento termal desta água, levando a cabo trabalhos de perfuração que visaram captá-la a uma maior profundidade. Este processo teve como objetivos o aumento do caudal e a prevenção contra a poluição do meio ambiente.

Deste modo, surgiu inicialmente a captação AC1, depois a captação FS2 e, mais recentemente, a captação AQ1. A Figura 29 representa a localização das captações, bem como a do estabelecimento termal.



**Figura 29.** Localização do estabelecimento termal da Fonte Santa (assinalado a verde) e das captações AC1, FS2 e AQ1 (assinaladas a azul, vermelho e amarelo, respetivamente).

#### 4.6.2. Captações iniciais (tipo furo)

##### AC1

Tal como referido no Plano de Exploração, a fim de captar a água da nascente tradicional da Fonte Santa, originada numa fratura de descompressão praticamente superficial, foi aberto em 1979 (e cimentado em 2003) o furo AC1, a uma profundidade de 111m (Figura 30) (Cortez, 2013).



**Figura 30.** Caseta do furo AC1 (à esq.) e Nascente tradicional (à dir.).

Este furo terá cortado em profundidade uma fratura semelhante à da nascente tradicional. A água emergia do granito com um caudal de 0.05 l/s, sendo captada pelo furo com um caudal de 0.50 l/s, com um nível hidrodinâmico de -5.90m e uma relativa constância físico-química. Através deste furo, foi possível abastecer um balneário provisório, com a finalidade de elaborar o primeiro estudo médico-hidrológico.

Quando a água desta captação deixou de apresentar qualidade bacteriológica, e tendo em conta o seu reduzido caudal, procedeu-se à abertura de um segundo furo, cujo sucesso levou à selagem do AC1. Dada a antiguidade e importância histórica da captação da emergência tradicional, manteve-se o aspeto da caseta.

## FS2

Após um estudo hidrogeológico da região, realizado por Martins Carvalho (1979), e de um estudo geofísico, a nova captação profunda, designada por FS2, foi aberta nos meses de março e abril de 1999, distando 55m da AC1 e apenas 112m do rio Coa (Figura 31). Situada numa área considerada propícia à exploração do recurso hidromineral, cortou completamente a zona tectonizada desta área (Cortez, 2013).



**Figura 31.** Caseta do furo FS2.

Apesar de não se verificar o fenómeno de artesianismo neste aquífero, o furo tinha a capacidade de captar um caudal superior a 5 l/s, isto é, consideravelmente abundante.

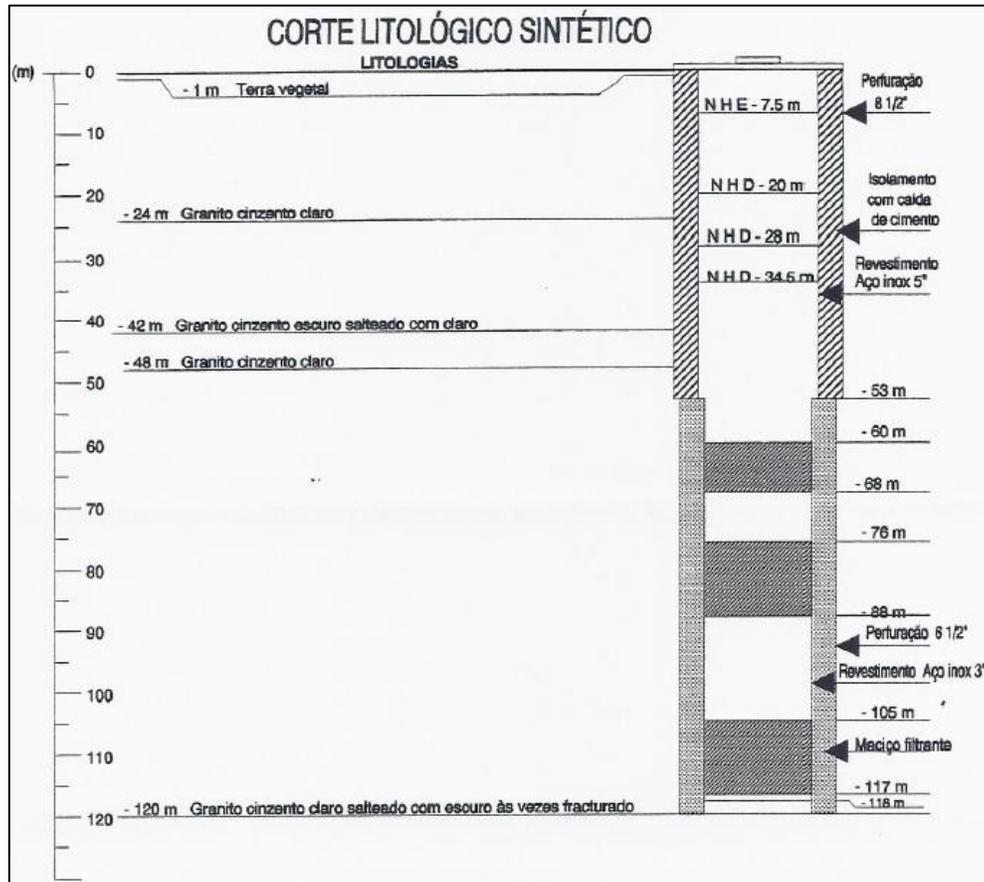
A água apresentava inicialmente uma temperatura de 20°C, tendo aumentado para valores próximos dos 31°C após a abertura da captação AQ1 (com uma temperatura constante de 31°C) (Cortez, 2013). Isto deveu-se ao facto de esta ter sido aberta a uma maior profundidade, existindo uma ligação de ambas as captações por meio da zona fraturada.

### Abertura da captação FS2

Tal como indica a empresa responsável, nos trabalhos executados com o fim de proceder à abertura desta captação foi utilizado o método de perfuração roto-percussão. Efetuou-se a recolha de amostras dos terrenos, com vista a posicionar de forma adequada os tubos ralos (a

60m de profundidade) e a efetuar a classificação litológica das camadas (Meirifuros, 1999). O isolamento foi feito até à profundidade de 53m.

Na Figura 32, encontra-se representado um corte deste furo.



**Figura 32.** Corte litológico sintético do furo FS2 (imagem retirada de Meirifuros, 1999).

O furo foi aberto à profundidade de 120m. Após a sua abertura, foram realizados ensaios de limpeza e desenvolvimento, utilizando equipamento de bombagem próprio, tendo lugar a medição de níveis e caudais, conforme assinalado nos Quadros 5 e 6 (Meirifuros, 1999).

**Quadro 5.** Ensaio de caudal com grupo submersível (adap. de Meirifuros, 1999).

Duração (h)	Nível hidrodinâmico (m)	Caudal (l/h)
-	-7.30*	25.20
2	-13.30	23.40
3	-18.10	21.10
3	-21.00	20.60
3	-22.70	20.10
3	-24.30	19.95
15	-29.70	19.65
7	-30.80	19.50
9	-32.45	19.45
15	-34.50	19.20
8	A estabilizar níveis	19.00

Legenda: \*- nível hidrostático

**Quadro 6.** Ensaio de bombagem (adap. de Meirifuros, 1999).

Nível hidrodinâmico (m)	Caudal (l/h)
-20.00	8.00
-28.00	12.00
-34.50	19.00

A partir de abril de 1999, o Laboratório do IGM exerceu um controlo químico sistemático da sua água; os resultados das análises químicas demonstraram que esta captação não possuía capacidade para garantir o processo de exploração, já que se verificava uma situação de mistura desta água sulfúrea com águas mais superficiais (detalhadamente explicitada no capítulo *Hidroquímica*).

Por esse motivo, além de uma redução do caudal de bombagem (dos 5 l/s para os 2 l/s), controlou-se o furo de fevereiro a abril de 2002, através de um programa específico de controlo das características físico-químicas da sua água.

## Visionamento da captação FS2

Devido à perda de sulfuração total verificada no furo FS2, foi realizada por Guedes (2015), no dia 15 de maio de 2015, uma campanha de diagrfias de temperatura e condutividade, e inspeção com câmara de vídeo, tendo sido elaborado o respetivo relatório.

As diagrfias permitiram o registo dos parâmetros referidos, tendo sido utilizada uma unidade GV Logger a que foram acopladas sondas de temperatura e condutividade.

No decorrer do processo, este autor observou os seguintes valores:

- Aos -1.20m e fora da água: temperatura de 20.50°C e condutividade de 20.00 $\mu$ S;
- Aos -17.20m: temperatura de 21.00°C e condutividade de 520.00 $\mu$ S;
- Aos -41.00m: temperatura de 21.50°C e redução muito lenta da condutividade;
- Aos -121.00m: temperatura de 19.50°C e condutividade de 485.00 $\mu$ S.

Deste modo, à medida que o equipamento desceu em profundidade, verificou-se que ambos os parâmetros apresentaram valores mais reduzidos.

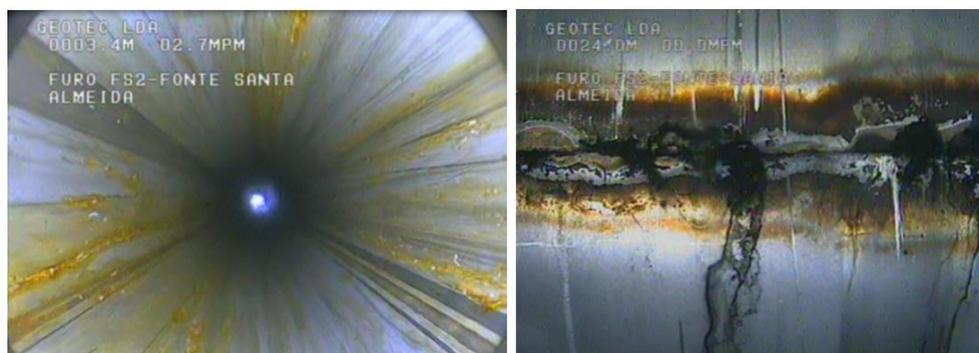
A câmara de vídeo destinada ao visionamento do furo permitiu, pela ação concertada de uma objetiva frontal e outra lateral, a inspeção ao longo do eixo e igualmente das paredes do furo. Uma fotografia captada por esta câmara (Figura 33) mostra que o nível da água se encontrava nos -17.10m.



**Figura 33.** Nível da água no furo FS2 aos -17.10m (fotografia retirada de Guedes, 2015).

Acima do nível da água, a tubagem apresentava vestígios de depósitos acastanhados, aparentemente provocados por ferrugem, que é usual relacionar com riscos longitudinais,

causados pelos movimentos da bomba (Figura 34). Tal como se pode visualizar nessa figura, as soldaduras encontravam-se muito oxidadas, revelando a presença de óxidos de enxofre.



**Figura 34.** Zonas oxidadas associadas a riscos longitudinais (à esq.); Zona das soldaduras com óxidos de enxofre (à dir.) (fotografias retiradas de Guedes, 2015).

Face ao que foi referido, o autor retirou as seguintes conclusões:

- À medida que a profundidade aumentava, os valores da temperatura e da condutividade da água diminuam, do que se pode talvez inferir que ocorreu a entrada, mesmo que em quantidades reduzidas, de água de outra proveniência;
- A coluna de revestimento possuía várias zonas muito oxidadas; estas não tinham, contudo, roturas que possibilitassem a entrada de águas superficiais, a qual ocorreria provavelmente a partir dos 60m de profundidade, onde se encontravam os tubos ralos.

Na sequência do referido fenómeno de perda de sulfuração, a captação FS2 foi encerrada no ano de 2015.

#### **4.6.3. Captação atual (tipo furo)**

##### **AQ1**

Com o objetivo de alcançar um maior caudal e uma temperatura mais elevada da água para aquecimento do balneário, procedeu-se à abertura da captação AQ1, construída em 2008/2009 e distante 250 metros da anterior (Figura 35).



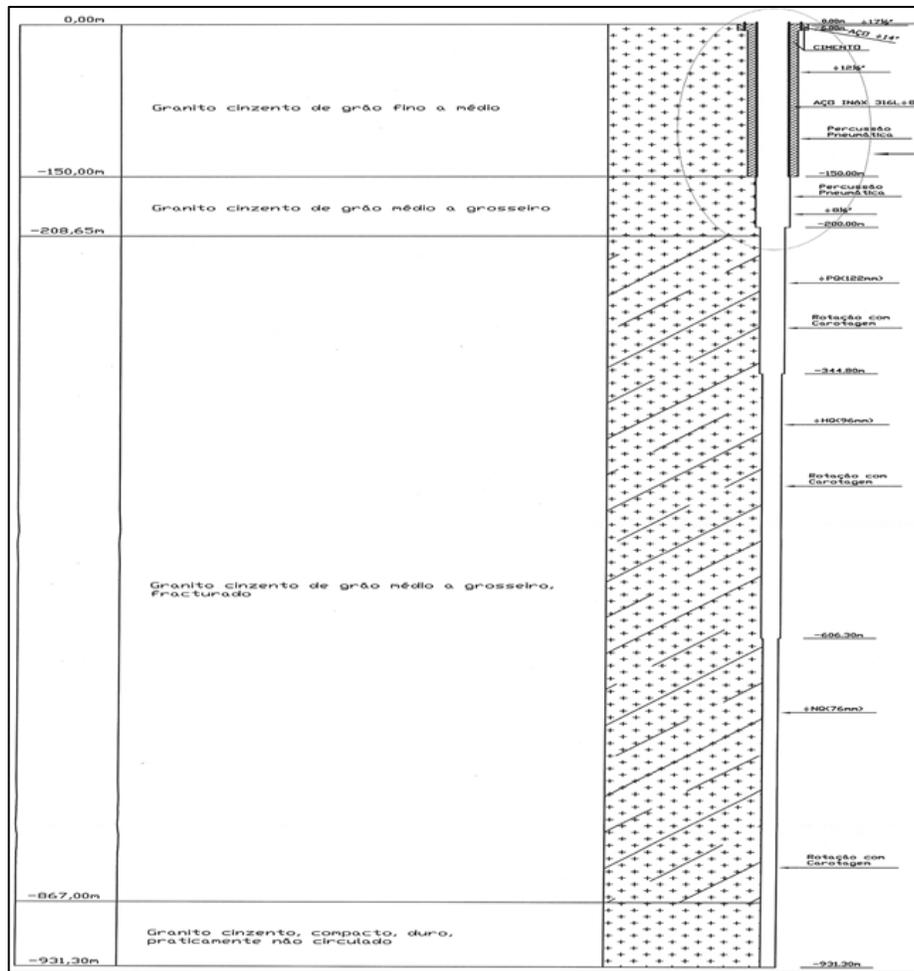
**Figura 35.** Caseta do furo AQ1.

Mediante a posição e inclinação da fratura termal, a localização desta nova captação pretendeu cortá-la a uma maior profundidade que a da captação FS2. Segundo Lamas *et al.* (2015), o furo em questão foi o mais profundo executado até ao momento na parte portuguesa do Maciço Ibérico, alcançando a profundidade de 931.30m. Após o corte desta zona, a água passou a apresentar uma temperatura 50% mais elevada e conseguiu atingir-se o dobro do caudal: enquanto que o caudal de FS2 era de 2 l/s, o de AQ1 era de 4 l/s.

De abril de 2012 até abril de 2013, o furo AQ1 foi controlado mensalmente, a nível físico-químico e bacteriológico, com a finalidade de obter o seu licenciamento. O AQ1 começou a abastecer o balneário em 2014, funcionando os dois furos em complementaridade até ao ano de 2015, pois, em caso de avaria de um deles, o abastecimento era assegurado pelo outro.

### **Abertura da captação AQ1**

Na Figura 36, é representado um corte deste furo.



**Figura 36.** Corte do furo AQ1, sem escala (imagem adap. de Guedes, 2010).

Na Tabela 4 encontram-se sintetizadas as características mais significativas de cada uma das emergências e captações existentes na concessão da Fonte Santa de Almeida.

**Tabela 4.** Características das emergências/captações da Fonte Santa de Almeida (adap. de Martins Carvalho (1979), Meirifuros (1999) e Cortez (2013)).

Captação	Tipo	Cota (m)	Profundidade (m)	Temperatura (°C)	Nível hidrostático (m)	Nível hidrodinâmico (m)	Nível hidrodinâmico máximo (m)	Caudal sustentável (l/s)	Caudal máximo de exploração (m <sup>3</sup> /h)
MINA / TANQUE	Nascente	504,85 / 502,00	nd	16,00 / 14,00	nd	nd	nd	0,03 / 0,05	nd
ACI	Furo	506,00	111,00	nd	nd	-5,90	nd	0,50	nd
FS2	Furo	509,57	120,00	20,00 / 31,00*	-7,30	-20	-30,85	> 5,00 / 2,00**	7,20
AQ1	Furo	526,45	931,30	31,00	-32,75	-65,00	-65,57	4,00	14,40

Legenda: nd- informação não disponível; \*- Temperatura aquando da abertura da captação AQ1;

\*\* - Caudal após redução do caudal de bombagem

Com o encerramento do furo FS2 e dada a necessidade de existirem dois furos a fim de se assegurar o abastecimento do balneário, está planeada para 2017 a abertura de uma nova captação.

#### **4.6.4. Vulnerabilidade**

Já em 1979 Martins Carvalho frisava a importância de não esquecer a influência das águas superficiais em captações deste género e, eventualmente, do rio Coa sobre futuras captações profundas.

No sentido de proteger ambos os furos, foram tomadas medidas consideradas indispensáveis. O FS2 foi isolado e protegido até aos 53m, evitando possíveis infiltrações até essa profundidade, estando a sua cabeça e o equipamento de monitorização localizados numa cabine. Para o AQ1, foi colocada uma rede metálica a fim de proteger a sua cabeça, encontrando-se o respetivo equipamento instalado numa cabine metálica adjacente.

Nesta zona apenas se localizam os edifícios do complexo termal, verificando-se no balneário a existência de saneamento e abastecimento de água potável, devidamente ligados às redes municipais.

### **4.7. Hidrogeologia**

#### **4.7.1. Formações hidrogeológicas**

Através do estudo hidrogeológico anteriormente mencionado, caracterizaram-se as seguintes unidades hidrogeológicas:

1. Formações graníticas: apresentam características de alimentação deficitárias, pois a sua permeabilidade é bastante reduzida. A geomorfologia das vertentes do rio Coa, onde estas formações se localizam, prejudica o potencial hidrogeológico da unidade, já que propicia a escorrência de água e dificulta a sua infiltração;

2. Formações aluvionares: rochas com uma grande permeabilidade, que têm certamente uma recarga lateral proveniente do rio; são as únicas formações da zona com elevado potencial hidrológico.

#### **4.7.2. Estudo hidrodinâmico (captação FS2)**

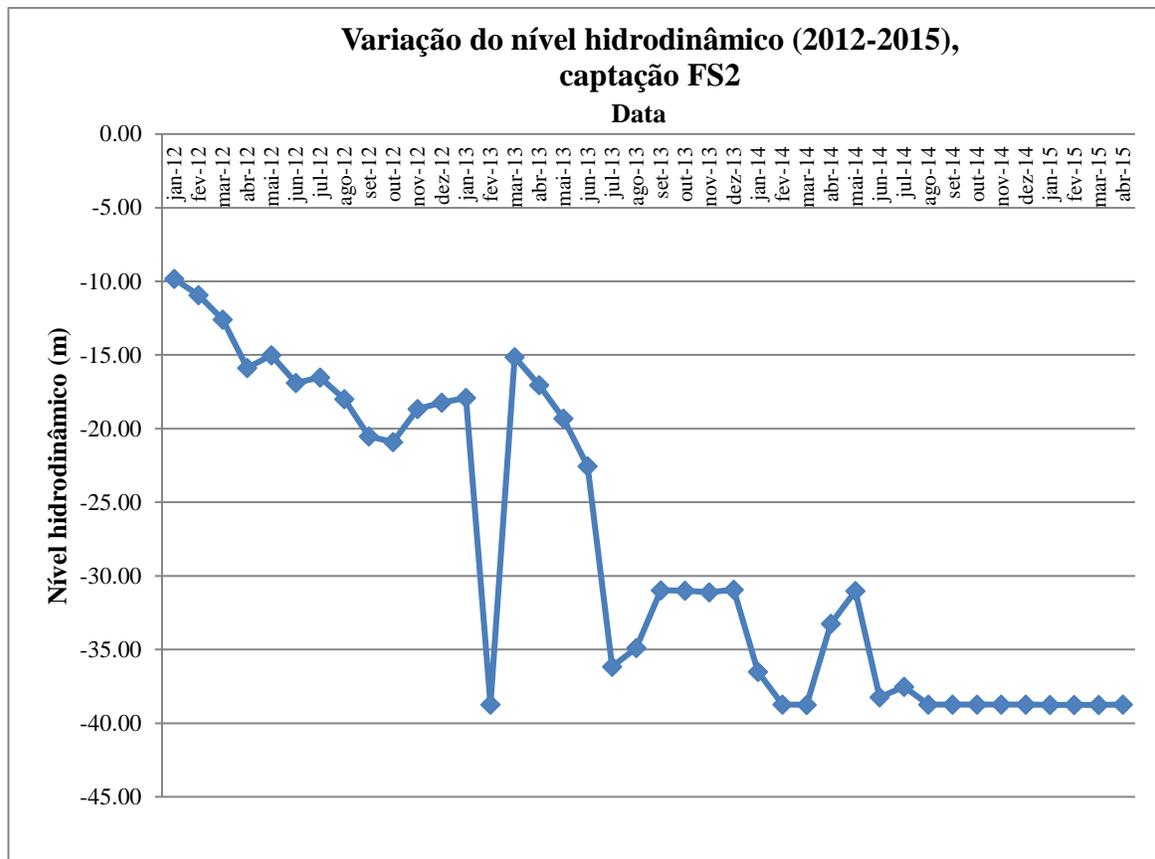
Na concessão hidromineral da Fonte Santa de Almeida, encontra-se em uso o equipamento *Hidromonitor* da MediaPrimer, que permite a leitura dos parâmetros de monitorização definidos pela DGEG – caudal, pH, condutividade elétrica, nível hidrostático/hidrodinâmico, temperatura ambiente e temperatura da água – sendo os valores obtidos agregados por hora (mínimo, máximo e médio) e disponibilizados diariamente ao Concessionário e ao organismo de tutela (DGEG) (Teixeira, 2011).

O estudo do nível hidrodinâmico da captação FS2, entre 2012 e 2015, afigurou-se de grande importância para a realização deste trabalho, uma vez que se tentou correlacionar a influência da construção e início de bombagens no furo AQ1 com a descida desse nível no furo FS2.

A sonda foi colocada à profundidade de 20m, sendo o nível hidrostático da água deste furo de -7.30m e o seu nível hidrodinâmico inicial, de -20.00m. Ainda que apresentem algumas interrupções, os registos temporais relacionados com estes dados são de grande utilidade, pois permitem, embora com algumas reservas, relacionar diferentes períodos ao longo do tempo, a saber:

1. Funcionamento apenas do furo FS2, entre janeiro de 2012 e abril de 2013, em que se considera que as bombagens realizadas no furo AQ1 se limitavam unicamente à colheita de água para análises químicas, de modo a cumprir o programa de análises preconizado pela DGEG, com o objetivo de obter o licenciamento desse furo;
2. Bombagens no furo AQ1, a partir de abril de 2013;
3. Início do abastecimento do balneário termal com a água do furo AQ1 a partir de 2014, ficando o furo FS2 de reserva.

O gráfico presente na Figura 37 foi elaborado de forma a tentar interpretar essa variação.



**Figura 37.** Variação do nível hidrodinâmico (2012-2015), captação FS2.

Pela leitura do gráfico, conclui-se que o nível hidrodinâmico, que em janeiro de 2012 se situava nos -9.83m, sofreu uma redução progressiva até aos -20.91m, em outubro do mesmo ano. Uma explicação plausível para esta variação poderá estar relacionada com o início e decorrer da época termal. A partir de outubro e finda essa época, os níveis no furo FS2 tendem a subir, como se constata no gráfico.

A partir de março de 2013 e até junho do mesmo ano, iniciou-se uma redução progressiva que se acentuou, provavelmente, com o início da nova época termal. Admite-se que a partir de abril de 2013, inclusive, se tenham iniciado bombagens na captação AQ1, cujo nível hidrodinâmico se encontrava nos -17.05m. Em julho desse ano, voltou a verificar-se uma descida considerável, até aos -36.17m, e dessa data até ao mês de dezembro, uma ligeira subida até aos -30.94.

A partir de janeiro de 2014, o furo AQ1 entrou em funcionamento em pleno para abastecimento do balneário. Entre essa data e agosto de 2014, foram-se registrando ligeiras subidas e descidas do nível, cujo valor permaneceu depois estável desde agosto de 2014 a abril de 2015, sensivelmente nos -38.75m. Este valor constante poderá estar relacionado com o nível limite de leitura da sonda de monitorização localizada no furo FS2 (o valor correspondente a fevereiro de 2013, -38.73m, é aproximadamente o mesmo).

Uma vez que as análises químicas efetuadas à água desta captação foram em número reduzido, registaram-se os valores do nível hidrodinâmico, juntamente com os do parâmetro sulfuração total, unicamente para as datas coincidentes com as dessas análises (Tabela 5).

**Tabela 5.** Variação da concentração da sulfuração total com o nível hidrodinâmico, captação FS2 (nota: nível expresso em valores médios diários).

Captação	Data	Nível hidrodinâmico (m)	Sulfuração total (mL/L I <sub>2</sub> 0.01N)
FS2	31-jan-12	-9.91	12.10
	17-jul-12	-17.31	15.30
	11-set-12	-26.13	11.30
	16-out-12	-28.55	14.20
	30-abr-13	-25.45	8.50
	01-out-13	-31.01	8.60
	28-jan-14	-38.75	5.50
	18-nov-14	-38.73	2.70
	29-jan-15	-38.75	2.00
	23-mar-15	-38.75	2.00

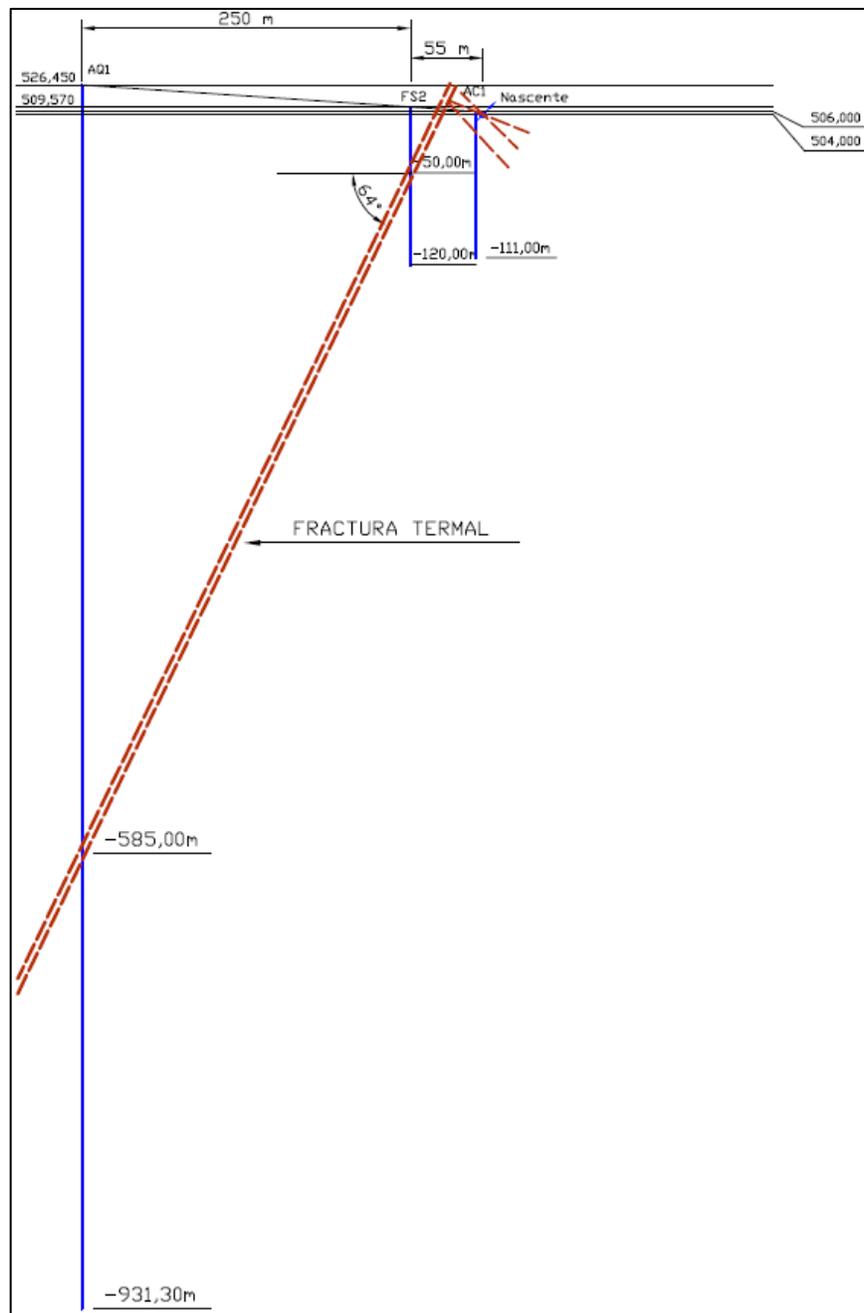
Nos primeiros meses, a leitura da sonda mostra uma redução praticamente constante do nível hidrodinâmico. Para a data 30 de abril de 2013, o nível de -25.45m encontra-se muito abaixo da média deste mês, descida essa provavelmente relacionada com as bombagens efetuadas. Da observação da tabela, depreende-se que, ao longo do período indicado, o nível hidrodinâmico diminuiu significativamente (de cerca de -10 para quase -40m), constatando-se que a sulfuração tendeu a diminuir de forma gradual (de cerca de 12 até 2mL/L I<sub>2</sub> 0.01N).

### 4.7.3. Modelo hidrogeológico

No referido Plano de Exploração, é apresentado o seguinte modelo hidrogeológico, elaborado com vista à caracterização do aquífero mineral em estudo:

- *“Infiltração de águas meteóricas ao longo da extensa zona aplanada da Meseta já citada;*
- *Descida até profundidade elevada (3 - 4km);*
- *Mistura com fluidos hidrotermais;*
- *Circulação nos granitos e na zona tectonizada, em particular na falha central, de rumo NNE-SSW e inclinação sub-vertical;*
- *Tempo de residência elevado;*
- *Ascensão ao longo desta estrutura, porventura armadilhada pela família de diaclases perpendicular àquela (orientação WNW-ESE);*
- *O aquífero mineral não artesia, sendo o seu nível hidrostático -7.30m relativamente à boca do furo no FS2 e -32.75m no AQ1”.*

Na Figura 38 encontra-se representado graficamente o modelo hidrogeológico, que mostra a localização dos furos FS2 e AQ1 (verticais), bem como a da fratura termal central (subvertical).



**Figura 38.** Modelo hidrogeológico da Concessão HM-03, à escala 1:5.000.  
(imagem retirada de Cortez, 2013).

Ambos os furos cortaram a zona de fraturação, em particular a fratura central onde circulam as águas captadas (Cortez, 2013), pelo que se verifica uma ligação entre eles através desta zona. A captação FS2 interceitou esta fratura a uma profundidade de 50m, enquanto que a AQ1 a interceitou a uma profundidade de 585m.

## 5. HIDROQUÍMICA

### 5.1. Caracterização hidroquímica das águas da Fonte Santa

No desenvolvimento da presente dissertação, foram consultados três relatórios elaborados no LNEG (os dois primeiros, no ex-IGM), que permitiram uma melhor compreensão de alguns aspetos relativos à hidroquímica da água sulfúrea em estudo.

O primeiro, da autoria de Canto (2001), visou uma análise físico-química completa da água do furo FS2, realizada a 22 de janeiro de 2001, com o intuito de viabilizar a legalização da captação. Foram analisados os parâmetros pH, condutividade elétrica, alcalinidade e sulfuração total, mais expostos aos fenómenos de envelhecimento, e sulfato, enxofre total, CO<sub>2</sub> total e componente vestigiária, de forma a serem realizados ensaios de quantificação.

Aquando da abertura da captação AQ1, foi elaborado para o seu licenciamento um relatório da autoria de Santos (2013), em que foram analisados os mesmos parâmetros físico-químicos já referidos. Essa análise foi iniciada em 17 abril de 2012, tendo terminado em 10 de abril de 2013, datando deste dia uma análise físico-química completa.

Da leitura comparada de ambos os relatórios, deduz-se que a estrutura química de uma água sulfúrea assenta em diversas constantes de equilíbrio do tipo ácido/base, onde estão envolvidas as espécies de carbono inorgânico, enxofre reduzido e sílica (Quadro 7). Ambos os autores confirmaram que o perfil das águas das captções FS2 e AQ1 é o típico de uma água sulfúrea do subgrupo  $8.35 < \text{pH} < 9.00$ .

**Quadro 7.** Equilíbrios ácido-base de uma água sulfúrea do subgrupo  $8.35 < \text{pH} < 9.00$  (adap. de Canto, 2001 e Santos, 2013).

Equilíbrios ácido-base
$\text{CO}_2(\text{aq.}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ com $\text{pK}_1 = 6.38$ e $\text{pK}_2 = 10.37$ a $20^\circ\text{C}$
$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ com $\text{pK}_1 = 7.00$ e $\text{pK}_2 = 12.90$ a $20^\circ\text{C}$
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$ com $\text{pK}_1 = 9.80$ a $20^\circ\text{C}$

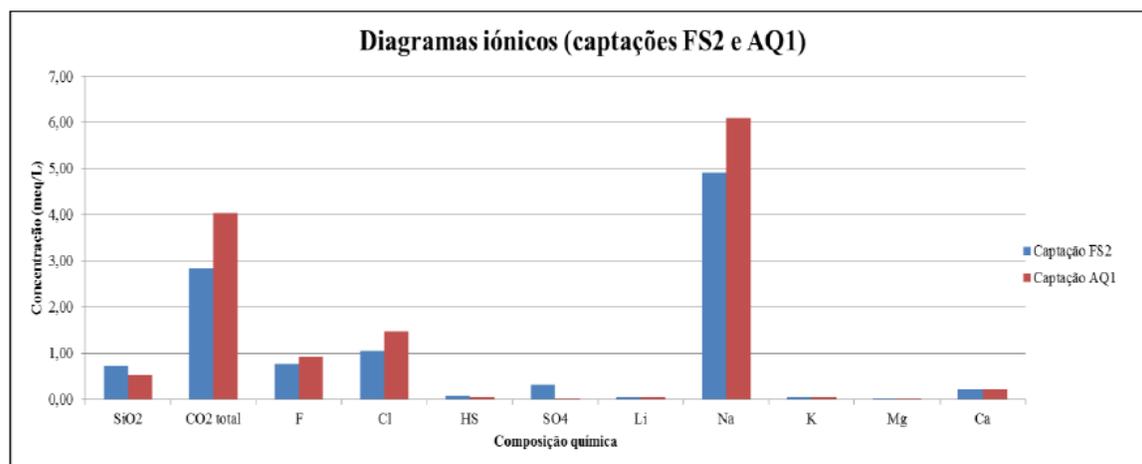
Dado o elevado valor do pH, é altamente provável a existência dos elementos bicarbonato e carbonato, o hidrogenossulfureto constitui a forma predominante do enxofre reduzido e a sílica encontra-se parcialmente ionizada.

Estes autores procederam à verificação da veracidade da estrutura química de ambas as captações, tomando como termo de comparação os valores de vários parâmetros globais, como mostra o Quadro 8.

**Quadro 8.** Veracidade da estrutura química, captações FS2 e AQ1  
(adap. de Canto, 2001 e Santos, 2013).

Captação	Data	Veracidade da Estrutura química		
		Ciclo do enxofre	Sistema ácido/base	Dureza total
FS2	22-Jan-01	$S \text{ total (mmol/l)} = [\text{HS}^-] + [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{SO}_4^{2-}]$ $0.246 \sim (0.164 + 0.004 + 0.084) = 0.248$	$\text{Alc. (meq/l)} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{HSiO}_4]$ $3.06 \sim (2.74 + 0.22 + 0.08 + 0.08) = 3.12$	$\text{Dureza total (meq/l)} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ $0.26 = (0.23 + 0.02) = 0.25$
AQ1	10-Abr-13	$S \text{ total (mmol/l)} = [\text{HS}^-] + [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{SO}_4^{2-}]$ $0.059 \sim (0.045 + 0 + 0.0094) = 0.055$	$\text{Alc. (meq/l)} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{HSiO}_4]$ $3.99 \sim (3.96 + 0.16 + 0.06 + 0.03) = 4.21$	$\text{Dureza total (meq/l)} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ $0.24 \sim (0.21 + 0.03) = 0.24$

Seguidamente, os dois autores construíram diagramas iônicos para as respetivas captações (Figura 39). Relativamente a FS2, as concentrações dos seus constituintes químicos referem-se à análise de 22 de janeiro de 2001; quanto a AQ1, as suas concentrações são referentes aos valores médios desses constituintes, obtidos a partir de 12 análises químicas realizadas entre 17 de abril de 2012 e 10 de abril de 2013.



**Figura 39.** Distribuição iônica das águas das captações FS2 e AQ1 (nota: concentrações em meq/L)  
(adap. de Canto, 2001 e Santos, 2013).

Os diagramas iónicos das composições químicas permitem verificar que estas são bastante semelhantes entre si, pelo que Santos (2013) indicou haver fortes probabilidades de ambas terem a mesma origem. A interação água/rocha é comprovada pela presença de metais que são parte integrante das mineralizações dos granitos, através dos quais ocorreu a circulação da água sulfúrea (Santos, 2013).

As concentrações dos constituintes iónicos da água de FS2 são superiores aos da água de AQ1 no que respeita à sílica, hidrogenossulfureto, sulfato, lítio e cálcio. Por sua vez, os constituintes iónicos da água de AQ1 apresentam concentrações de CO<sub>2</sub> total, fluoretos, cloretos, sódio, potássio e magnésio superiores aos da água de FS2.

Ambos os autores consideraram possível a avaliação da autenticidade do sistema hidrotermal utilizando diversas grandezas relativas para as captações em estudo; elas possibilitam correlacionar elementos de origem profunda e, ao mesmo tempo, relacioná-los com elementos de origem superficial, a fim de precisar se existe para a água um padrão químico específico ao longo do ano.

As grandezas foram determinadas a partir dos valores das análises completas referentes a cada captação (Quadro 9). Para a FS2, foi acrescentada neste quadro a composição química média relativa a 15 informações analíticas, abrangendo os meses de junho de 1999 a novembro de 2000; para a AQ1, foram também registados os valores médios encontrados para o controlo sistemático, realizado durante um ano hidrológico. Como termo de comparação, registaram-se ainda as grandezas respeitantes às águas da captação AC1 (a partir de valores de uma análise antiga).

**Quadro 9.** Grandezas relativas das captações AC1, FS2 e AQ1 (adap. de Canto, 2001 e Santos, 2013).

Captação	AC1	FS2 (Média)	Análise completa FS2	AQ1 (Média)	Análise completa AQ1
Data	nd	jun1999 - nov2000	22-jan-01	abr12 - abr13	10-abr-13
F <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	0.68	0.80	0.74	0.63	0.64
SiO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> total	0.24	0.26	0.23	0.14	0.14
HS <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.00	0.52	0.25	4.79	8.51
(Ca <sup>+</sup> +Mg <sup>+</sup> )/CO <sub>2</sub> total	0.30	0.04	0.04	0.06	0.06
(Li <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> )/Cl <sup>-</sup>	3.74	4.45	4.84	4.21	4.20

Legenda: nd- informação não disponível

O índice  $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$  relativo à captação FS2 é de 0.52 (composição química média) e 0.25 (análise completa); sendo estes valores bastante inferiores a 1, evidenciam que a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  é bastante superior à de  $\text{HS}^-$ . Ou seja, há uma maior quantidade da forma mais oxidada do enxofre (sulfatos), espécie que indicia habitualmente fenômenos de oxidação causados pela mistura de uma água sulfúrea com águas superficiais. Assim, Canto (2001) atribui a oxidação verificada à mistura da água de FS2 com este tipo de águas, as quais apresentam uma concentração considerável de oxigênio e de sulfato.

Dadas as variações significativas do padrão químico, pouco vulgares em águas de circulação profunda que apresentam tempos de residência muito longos, este não pôde ser estabelecido devido à mencionada mistura de águas. A autora aponta como responsável por essa situação a intensa pluviosidade ocorrida durante os quatro meses finais do processo de colheita de amostras, verificando-se assim, no seu entender, uma mistura da água da captação com águas pluviais, provavelmente potenciada pelo regime de bombagem. Este fenômeno conduz a uma redução das concentrações de fluoretos e de hidrogenossulfureto, mas também a um enriquecimento em cloretos e iões alcalinos, relativamente à composição química média já mencionada.

Na água da captação AQ1, nota-se a presença de reduzidas concentrações em metais alcalino-terrosos e sílica, paralelamente a uma concentração mais elevada de cloreto. Não se verifica a presença de metais de origem externa, sendo elevada a estabilidade química da água, o que possibilitou o processo da legalização desta captação.

O Quadro 10 apresenta os valores médios correspondentes aos parâmetros do ciclo do enxofre (sulfuração total, hidrogenossulfureto, sulfato e enxofre total) para ambas as captações, bem como a temperatura das respectivas águas.

**Quadro 10.** Parâmetros do ciclo do enxofre e temperatura, captações FS2 e AQ1 (adap. de Santos, 2013).

Captação	FS2 (Média)	AQ1 (Média)	
Data	jun1999 - nov2000	abr12 - abr13	Unidades
Sulfuração total	13.10	9.10	mL/L
Hidrogenossulfureto	2.20	1.50	mg/L
Sulfato	13.80	0.87	
Enxofre total	17.00	1.90	
Temperatura	19.80	30.90	°C

Pela leitura deste quadro, constata-se que a temperatura da água da captação AQ1 é superior à da água de FS2, indiciando este facto uma ascensão mais rápida à superfície; assim, existe uma menor probabilidade de mistura com águas superficiais e, por conseguinte, de oxidação das espécies reduzidas de enxofre.

Quanto ao elevado valor da concentração de sulfato na água da captação FS2, Canto (2001) concluiu que não se pode dever apenas à oxidação do hidrogenossulfureto (pois, nesse caso, a concentração de enxofre total seria praticamente constante), mas também ao facto de as águas superficiais se encontrarem enriquecidas em sulfato. Relativamente à captação AQ1, Santos (2013) verificou que o hidrogenossulfureto era o anião dominante e a sulfuração total era ligeiramente mais reduzida do que a sulfuração total de FS2, constatando uma estabilidade das espécies de enxofre.

É de referir que a abertura da captação AQ1 surgiu na sequência dos resultados de duas análises químicas realizadas à água de FS2, que indicaram que esta não tinha as condições ideais para garantir a exploração do recurso hidromineral, uma vez que se verificava a já mencionada situação da sua mistura com águas superficiais. Dada a variabilidade da composição química desta água, e no sentido de evitar a referida mistura, procedeu-se a trabalhos de impermeabilização da captação FS2.

Concluídos os trabalhos, realizaram-se na AEMITEQ, a 11 e 22 de outubro de 2001, as análises químicas mencionadas relativas a elementos maiores, que se encontram explanadas no relatório de Canto (2002). Foram novamente utilizadas grandezas relativas, agora

referentes a estas análises; como termo de comparação, são apresentadas em conjunto com as grandezas dos dados recolhidos no Laboratório do IGM, para o mês de outubro dos anos 1999 e 2000 (Quadro 11).

**Quadro 11.** Grandezas relativas (meq/L por meq/L), captação FS2 (adap. de Canto, 2002).

Captação	FS2			
	out-99	out-00	11-out-01	22-out-01
<b>Data</b>				
<b>Enxofre total (mmol/L)</b>	0.123	0.143	0.177	0.183
<b>F<sup>-</sup> / Cl<sup>-</sup></b>	0.82	0.75	0.77	0.76
<b>HS<sup>-</sup> / SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	1.41	0.86	0.49	0.43
<b>SiO<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> total</b>	0.28	0.26	0.22	0.20
<b>(Ca<sup>+</sup>+Mg<sup>+</sup>) / CO<sub>2</sub> total</b>	0.07	0.08	0.07	0.06
<b>(Li<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>) / Cl<sup>-</sup></b>	4.21	4.28	4.10	4.46

Os resultados das análises de 2001 levam a concluir que, para alguns dos parâmetros estudados, os respectivos valores eram bastante diferentes dos obtidos anteriormente, demonstrando a ocorrência de um reforço do sistema do carbono inorgânico, bem como uma maior concentração de iões alcalinos e alcalino-terrosos (Canto, 2002). A partir das duas análises constantes deste quadro, realizadas com apenas 11 dias de intervalo, a autora concluiu que as respectivas distribuições iônicas eram diferentes, o que comprova que a situação de mistura de águas se mantinha. Essa mistura verificada na água de FS2 em 2001 levou a uma redução das concentrações de hidrogenossulfureto e, por conseguinte, da sulfuração total.

Em abril de 2013, na água da captação FS2, a redução dos valores do parâmetro sulfuração total tornou-se mais significativa, ocorrendo a partir dessa data uma perda progressiva de sulfuração, sendo esta a problemática que configura o tema da presente dissertação. De outubro de 2013 em diante, a partir de valores das análises químicas mais recentes efetuadas às águas da captação FS2, registaram-se as variações dos mesmos índices anteriormente utilizados; essas variações encontram-se apresentadas no Quadro 12, em conjunto com os valores do Quadro 9 relativos à captação FS2.

**Quadro 12.** Grandezas relativas (meq/L por meq/L), captação FS2.

Captação	FS2 (Média)	Análise completa FS2	FS2					
			abr-13	out-13	jan-14	nov-14	jan-15	mar-15
Data	jun1999 - nov2000	22-jan-01						
$F^-/Cl^-$	0.80	0.74	0.86	0.81	0.88	1.02	1.17	1.03
$SiO_2/CO_2$ total	0.26	0.23	0.51	0.21	0.23	0.26	0.25	0.23
$HS^-/SO_4^{2-}$	0.52	0.25	0.04	0.19	0.04	0.01	0.00	0.00
$(Ca^{2+}+Mg^{2+})/CO_2$ total	0.04	0.04	0.11	0.08	0.09	0.09	0.24	0.12
$(Li^++Na^++K^+)/Cl^-$	4.45	4.84	7.19	5.34	6.58	9.16	9.88	10.57

A leitura deste quadro permite observar que:

- o índice  $F^-/Cl^-$  subiu para valores superiores a 1;
- o índice  $HS^-/SO_4^{2-}$  apresenta valores cada vez mais reduzidos ao longo dos anos, atingindo nas últimas análises o valor nulo. Assim, o sulfato (a espécie mais oxidada) encontra-se em maior concentração;
- verifica-se um aumento drástico do índice  $(Li^+ + Na^+ + K^+)/Cl^-$ , que na última análise é de 10.57.

Dada a presença em maior quantidade da espécie mais oxidada de enxofre, relativamente à mais reduzida, bem como o aumento significativo do índice  $(Li^+ + Na^+ + K^+)/Cl^-$ , as análises mais recentes revelam um desequilíbrio do sistema hidroquímico de uma água sulfúrea.

## **PARTE 2**



## **6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DA INFORMAÇÃO**

Foi realizado um estudo mais aprofundado das características químicas das águas das duas captações, uma vez que elas evidenciam as variações do aquífero termal ao longo do tempo.

### **6.1. Metodologia**

Os dados objeto de tratamento nesta dissertação correspondem a valores de análises químicas fornecidas para esse efeito, sendo relativos a parâmetros físico-químicos, aniões e catiões das águas de FS2 e AQ1. A metodologia utilizada no seu tratamento compreendeu cinco fases distintas:

- 1) Inicialmente, foram construídas matrizes de dados (*input*), utilizando uma codificação pré-definida (explicitada mais adiante neste trabalho);
- 2) Foram depois obtidos vários estatísticos básicos para cada matriz de dados, com vista à sua análise;
- 3) Como nessas matrizes se verificou a ausência de valores para diversas variáveis, foram então realizadas análises de regressão monovariáveis e multivariáveis, com o objetivo de prever esses valores em falta;
- 4) Desenvolveu-se de seguida uma Análise em Componentes Principais, a fim de averiguar quais os fatores que explicam a variabilidade dos dados das duas matrizes, assim como da matriz total, resultante da combinação das anteriores;
- 5) Foi por fim elaborada uma discussão de resultados, para melhor explicitar os resultados obtidos nos diversos ensaios efetuados no âmbito desta análise, assim como outros aspetos relevantes no desenvolvimento deste trabalho.

### **6.2. Aquisição, análise e tratamento de dados**

#### **6.2.1. Crítica e pré-processamento dos dados**

## Conjunto dos dados

O conjunto dos dados em estudo compreende valores de parâmetros de análises químicas efetuadas às águas das captações FS2 e AQ1, durante os períodos de junho de 1999 a março de 2015 e de abril de 2012 a outubro de 2016, respetivamente.

Foram vários os laboratórios responsáveis pelas referidas análises. No caso da captação FS2, de junho de 1999 a novembro de 2014, elas foram realizadas pelo LNEG (ex-IGM e ex-INETI); e as de janeiro e março de 2015, pelo SAGILAB. Quanto às análises respeitantes à captação AQ1, foram todas efetuadas pelo LNEG (de abril de 2012 a novembro de 2014), exceto as datadas de janeiro e outubro de 2015 (que foram realizadas pelo SAGILAB), bem como as que tiveram lugar em janeiro e outubro de 2016 (da responsabilidade do IAREN).

Para ambas as captações, os parâmetros considerados foram os seguintes: pH, condutividade elétrica, alcalinidade, dureza total, sílica, CO<sub>2</sub> total, resíduo seco a 180°C, mineralização total e sulfuração total (parâmetros físico-químicos globais); fluoretos, cloretos, bicarbonato, hidrogenossulfureto e sulfatos (concentrações de aniões); lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio e amónio (concentrações de catiões).

No caso da captação FS2, a variável silicato apresentou pouquíssimos registos de valores; as variáveis carbonato e nitritos evidenciaram diversos valores em falta e vários outros abaixo do limite de deteção; a variável CO<sub>2</sub> total apresentou apenas dois valores em falta. Dado que a maioria dos valores das variáveis condutividade elétrica, alcalinidade, resíduo seco, bicarbonato, hidrogenossulfureto e nitratos não foi considerada nas primeiras 22 análises realizadas (para um total de 40 análises), estes parâmetros apresentam vários valores em falta; no caso da variável enxofre total, não foram considerados os seus valores na quase totalidade das 23 análises mais recentes.

Relativamente à captação AQ1, foram registados pouquíssimos valores para a variável enxofre total, patenteando a variável nitratos vários valores abaixo do limite de deteção; a variável CO<sub>2</sub> total apresentou apenas quatro valores em falta (para um total de 19 análises) e a variável silicato apenas um único valor em falta. Em ambas as captações, a variável ácido sulfídrico mostrou vários valores em falta, situando-se os restantes muito próximos de 0; a

componente vestigiária apresentou diversos valores abaixo do limite de deteção; foram encontrados apenas vestígios das variáveis ferro, manganês e estrôncio.

Deste modo, os parâmetros enxofre total e nitratos foram tidos em conta somente para a captação FS2; os parâmetros carbonato, silicato e nitritos, unicamente para a AQ1; e os parâmetros ácido sulfídrico, componente vestigiária, ferro, manganês e estrôncio não foram considerados para nenhuma das captações.

### **Codificação**

Utilizando o *software Excel*, foram construídas matrizes de dados para cada captação, constituídas por  $p$  variáveis (colunas) e  $n$  amostras (linhas), em que as variáveis correspondem aos parâmetros previamente referidos e as amostras, às datas das análises químicas efetuadas.

Foi igualmente utilizado o *software Andad*, que permite apenas a inserção de um máximo de quatro caracteres (Sousa e Pereira, 1989); por isso, e uma vez que, para cada captação, existem várias amostras químicas e diferentes parâmetros, considerados ao longo dos meses de anos distintos, tornou-se necessária uma codificação de cada uma dessas amostras, que facilitasse a sua identificação no decorrer do processo gráfico. Assim, todas as variáveis e amostras tiveram de ser renomeadas, substituindo-se cada nome por um código (as correspondências entre nomes e códigos encontram-se nas Tabelas 6 e 7).

No caso das variáveis relativas aos parâmetros físico-químicos globais, esse código é uma abreviatura (por exemplo: o nome *mineralização total* foi substituído pelo código **Mtot**); para as variáveis referentes a aniões e catiões, o código é o respetivo símbolo químico (por exemplo: o nome *cloretos* foi substituído pelo código **Cl**).

**Tabela 6.** Codificação das variáveis, captações FS2 e AQ1.

	Variáveis	Código	Unidades
Parâmetros Físico-químicos Globais	pH	pH	Escala de Sørensen
	Condutividade elétrica	EC	$\mu\text{S}/\text{cm}$
	Alcalinidade	Alca	$\text{mL}/\text{L HCl } 0.1\text{M}$
	Dureza total	Dure	$\text{mg}/\text{L CaCO}_3$
	Sílica	SiO <sub>2</sub>	$\text{mg}/\text{L}$
	CO <sub>2</sub> total	CO <sub>2</sub>	$\text{mmol}/\text{L}$
	Resíduo seco a 180°C	Rsec	$\text{mg}/\text{L}$
	Mineralização total	Mtot	$\text{mg}/\text{L}$
	Enxofre total	Stot	$\text{mmol}/\text{L}$
	Sulfuração total	SuTo	$\text{mL}/\text{L I}_2 0.01\text{N}$
Aniões	Fluoretos	F	$\text{mg}/\text{L}$
	Cloretos	Cl	$\text{mg}/\text{L}$
	Bicarbonato	HCO <sub>3</sub>	$\text{mg}/\text{L}$
	Carbonato	CO <sub>3</sub>	$\text{mg}/\text{L}$
	Hidrogenossulfureto	HS	$\text{mg}/\text{L}$
	Sulfatos	SO <sub>4</sub>	$\text{mg}/\text{L}$
	Nitratos	NO <sub>3</sub>	$\text{mg}/\text{L}$
	Nitritos	NO <sub>2</sub>	$\text{mg}/\text{L}$
	Silicato	SiO <sub>4</sub>	$\text{mg}/\text{L}$
	Total Aniões	ToAn	$\text{mg}/\text{L}$
Catiões	Lítio	Li	$\text{mg}/\text{L}$
	Sódio	Na	$\text{mg}/\text{L}$
	Potássio	K	$\text{mg}/\text{L}$
	Magnésio	Mg	$\text{mg}/\text{L}$
	Cálcio	Ca	$\text{mg}/\text{L}$
	Amônio	NH <sub>4</sub>	$\text{mg}/\text{L}$
	Total Catiões	ToCa	$\text{mg}/\text{L}$

Relativamente às amostras, o código definido foi o seguinte:

- o primeiro carater (X \_ \_ \_) corresponde à captação onde se efetuou a análise química;
- o segundo carater (\_ X \_ \_), ao mês em que foi efetuada;
- o terceiro e quarto caracteres (\_ \_ X X), ao ano dessa análise.

Por exemplo, o código fj99 indica que a análise química em questão foi realizada sobre uma amostra de água da captação FS2, datada de junho de 1999.

**Tabela 7.** Codificação das amostras, captações FS2 e AQ1.

Captação FS2				Captação AQ1			
Mês	Letra (mês)	Ano	Datas Codificadas	Mês	Letra (Mês)	Ano	Datas Codificadas
junho	j	1999	fj99	abril	a	2012	aa12
setembro	s	1999	fs99	maio	i	2012	ai12
outubro	t	1999	ft99	jun	j	2012	aj12
novembro	n	1999	fn99	julho	l	2012	al12
dezembro	d	1999	fd99	setembro	s	2012	as12
fevereiro	f	2000	ff00	outubro	t	2012	at12
março	m	2000	fm00	novembro	n	2012	an12
abril	a	2000	fa00	dezembro	d	2012	ad12
maio	i	2000	fi00	janeiro	e	2013	ae13
junho	j	2000	fj00	fevereiro	f	2013	af13
julho	l	2000	fl00	março	m	2013	am13
agosto	g	2000	fg00	abril	a	2013	aa13
setembro	s	2000	fs00	outubro	t	2013	at13
outubro	t	2000	ft00	janeiro	e	2014	ae14
novembro	n	2000	fn00	novembro	n	2014	an14
janeiro	e	2001	fe01	janeiro	e	2015	ae15
outubro	t	2001	ft01	outubro	t	2015	at15
outubro	b	2001	fb01	janeiro	e	2016	ae16
fevereiro	f	2002	ff02	outubro	t	2016	at16
março	m	2002	fm02				
abril	a	2002	fa02				
julho	l	2003	fl03				
junho	j	2004	fj04				
julho	l	2005	fl05				
julho	l	2006	fl06				
julho	l	2007	fl07				
julho	l	2008	fl08				
julho	l	2009	fl09				
agosto	g	2010	fg10				
julho	l	2011	fl11				
janeiro	e	2012	fe12				
julho	l	2012	fl12				
setembro	s	2012	fs12				
outubro	t	2012	ft12				
abril	a	2013	fa13				
outubro	t	2013	ft13				
janeiro	e	2014	fe14				
novembro	n	2014	fn14				
janeiro	e	2015	fe15				
março	m	2015	fm15				

Seguindo o processo referido por Góis (1993), esta codificação consistiu num rearranjo dos dados, de forma a serem organizadas matrizes *input*, que permitiram interpretar os resultados

obtidos após a aplicação do método da Análise em Componentes Principais. Foram portanto construídas as matrizes de dados codificadas para ambas as captações.

Por razões de confidencialidade, estas matrizes não são aqui apresentadas; no entanto, a título exemplificativo, encontra-se na Tabela 8 um excerto dos dados sobre os quais incide a presente dissertação.

**Tabela 8.** Alguns dados objeto de tratamento nesta dissertação, captação FS2 (matriz de 24 colunas (variáveis) por 40 linhas (amostras)).

		Parâmetros Físico-químicos Globais				Aniões			Catiões		
Nº da amostra	Data	pH (Escala de Sørensen)	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	...	SuTo (mL/L I <sub>2</sub> 0.01N)	F (mg/L)	...	ToAn (mg/L)	Li (mg/L)	...	ToCa (mg/L)
1	fj99	8.68	435.06	...	20.80	16.90	...	222.31	0.45	...	112.49
2	fs99	8.76	405.37	...	14.60	15.70	...	215.21	0.32	...	107.79
3	ft99	8.79	378.15	...	18.10	16.00	...	203.02	0.35	...	103.28
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
38	fn14	8.22	432.00	...	2.70	10.40	...	246.03	0.35	...	118.60
39	fe15	7.60	517.00	...	2.00	10.00	...	214.05	0.39	...	116.41
40	fm15	7.80	483.00	...	2.00	8.30	...	231.35	0.40	...	109.72

Eis o exemplo de uma leitura: a amostra n.º1 corresponde ao registo efetuado na captação FS2 em junho de 1999 (fj99), apresentando a variável **pH** um valor de 8.68; a condutividade elétrica (**EC**), de 435.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; a sulfuração total (**SuTo**), de 20.80mL/L I<sub>2</sub> 0.01N; a concentração em flúor (**F**), de 16.90mg/L; a concentração em total de aniões (**ToAn**), de 222.31mg/L; a concentração em lítio (**Li**), de 0.45mg/L; e a concentração em total de catiões (**ToCa**), de 112.49mg/L.

Alguns parâmetros evidenciaram valores muito reduzidos, abaixo do limite de deteção, pelo que se procedeu à substituição de cada um por metade desse mesmo valor. A percentagem de valores alterados para a captação FS2 foi de, aproximadamente, 1% do total de dados relativos a esta captação, sendo a percentagem de valores alterados para a AQ1 de, aproximadamente, 5%.

### **6.2.2. Análise univariada – Estatísticos básicos**

Os estatísticos básicos possibilitaram a deteção de valores anómalos (*outliers*) verificados nas análises químicas e de padrões indiciadores da problemática em questão.

Os estatísticos utilizados foram os seguintes: número de registos (equivalente ao número de amostras); valores mínimo e máximo; média, mediana, moda e 1º e 3º quartis (medidas de tendência central); amplitude interquartilítica, desvio padrão e variância (medidas de dispersão absoluta); coeficiente de variação (medida de dispersão relativa); assimetria; e curtose.

Quanto à mediana, é uma medida mais robusta do que a média, pelo que foi utilizada, numa primeira fase, como termo de comparação na identificação de valores anómalos. Através da sequência de alguns cálculos, que estiveram na base da construção de um diagrama caixa de bigodes, foi possível uma maior precisão e eficácia na identificação desses valores. A mediana permitiu também realizar a caracterização físico-química das águas de ambas as captações.

Na Tabela 9, encontram-se representados os estatísticos básicos da captação FS2, seguindo-se as respetivas observações e interpretações.

### **Captação FS2**

Tabela 9. Estatísticos básicos, captação FS2.

Variáveis	Parâmetros Físico-químicos Globais - Captação FS2											Aniões - Captação FS2										Catiões - Captação FS2						
	pH	EC	Alca	Dure	SiO2	CO2	Rsec	Mtot	Stot	SuTo	F	Cl	HCO3	HS	SO4	NO3	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa				
Nº de Registos	40	20	24	40	40	38	20	40	17	40	40	40	24	24	40	20	40	40	40	40	40	40	40	40				
Mínimo	7.60	406.00	25.98	8.30	37.00	2.33	288.00	346.00	0.09	2.00	8.30	15.00	128.00	0.05	1.30	0.00	202.71	0.27	97.5	1.80	0.00	3.00	0.00	103.28				
Máximo	8.88	637.00	39.00	32.10	88.00	3.76	371.00	499.35	0.81	21.4	17.20	50.30	225.00	3.00	80.00	0.73	296.76	0.45	130.00	2.80	4.90	8.80	0.24	139.27				
Média	8.45	502.20	31.87	13.25	41.91	2.96	337.60	409.29	0.21	14.04	14.66	36.87	183.08	1.97	15.60	0.27	247.80	0.37	110.63	2.16	0.32	4.73	0.14	118.33				
Mediana	8.49	490.00	31.15	13.00	40.90	2.87	337.00	402.57	0.16	15.15	15.00	37.60	185.00	2.20	10.55	0.22	243.81	0.36	109.00	2.20	0.21	4.55	0.15	116.33				
Moda	8.22	#N/D	27.50	11.00	40.00	2.55	330.00	381.00	#N/D	16.40	15.30	37.60	167.00	3.00	1.40	0.21	#N/D	0.36	100.00	1.80	0.17	3.80	0.14	#N/D				
1º Quartil	8.25	423.34	28.49	10.25	39.55	2.65	300.09	379.78	0.17	12.18	14.63	36.05	150.44	2.00	7.50	0.13	228.90	0.34	103.25	1.90	0.17	3.80	0.12	110.30				
3º Quartil	8.70	519.75	35.10	15.00	42.25	3.21	339.80	437.00	0.24	17.25	15.80	41.63	196.27	2.88	14.40	0.26	269.25	0.39	117.50	2.38	0.27	5.58	0.18	126.27				
Amplitude Interquartilica	0.44	96.41	5.61	4.75	2.70	0.56	39.72	57.22	0.07	5.08	1.18	5.58	45.83	0.88	6.90	0.13	40.35	0.05	14.25	0.48	0.10	1.78	0.06	15.97				
Desvio Padrão	0.29	61.57	3.81	4.07	7.69	0.39	26.71	40.19	0.17	4.87	2.00	8.05	28.82	0.91	16.93	0.20	26.86	0.04	9.28	0.27	0.75	1.19	0.06	10.06				
Variância	0.09	3791.43	14.50	16.59	59.17	0.16	713.62	1615.01	0.03	23.74	3.99	64.82	830.51	0.83	286.66	0.04	721.42	0.00	86.10	0.07	0.56	1.42	0.00	101.24				
Coefficiente De Variância	0.03	0.12	0.12	0.31	0.18	0.13	0.08	0.10	0.80	0.35	0.14	0.22	0.16	0.46	1.09	0.74	0.11	0.10	0.08	0.13	2.36	0.25	0.41	0.09				
Assimetria	-0.93	0.37	0.15	2.49	5.77	0.39	-0.45	0.49	3.10	-1.04	-1.60	-1.22	-0.34	-0.90	2.41	1.25	0.33	-0.15	0.50	0.30	6.22	1.03	-1.15	0.49				
Curtose	0.75	-0.39	-0.99	10.94	35.33	-0.78	-0.81	-0.69	10.78	0.79	2.42	1.50	-0.68	-0.05	5.79	1.17	-0.87	0.26	-0.76	-0.70	39.10	1.93	1.62	-0.68				

De acordo com o número de registos, as variáveis **EC**, **Alca** (alcalinidade), **CO2** (CO<sub>2</sub> total), **Rsec** (resíduo seco a 180°C), **Stot** (enxofre total), **HCO3** (bicarbonato), **HS** (hidrogenossulfureto) e **NO3** (nitratos) apresentam diversos valores em falta.

Constata-se que os valores máximos da variável **SiO2** (sílica), relativos à amostra **fa13** (abril de 2013), e das variáveis **Dure** (dureza total) e **Mg** (magnésio), referentes à amostra **fe15** (janeiro de 2015), são muito mais elevados do que as respetivas medianas. Relativamente à mesma amostra (**fm15**) verifica-se um valor mais elevado para a variável **Ca** (cálcio). Quanto à variável **SO4** (sulfatos), respeitante à amostra **fm15** (março de 2015), o seu valor máximo é também muito superior à mediana. Para as amostras **fa13**, **fe15** e **fm15**, os valores da variável **pH** são mais reduzidos do que a respetiva mediana.

Os desvios padrão das variáveis **EC**, **Rsec**, **Mtot** (mineralização total), **HCO3**, **ToAn**, **Na** (sódio) e **ToCa** apresentam valores bastante elevados e o mesmo acontece com as suas variâncias. Uma vez que estas variáveis apresentam valores elevados, era já expectável que apresentassem igualmente elevados desvios padrão e variâncias: as variações de valores não são significativas, mas decorrem apenas da elevada ordem de grandeza dos valores em questão (centenas de µs/cm para a variável **EC** e centenas de mg/L para as restantes).

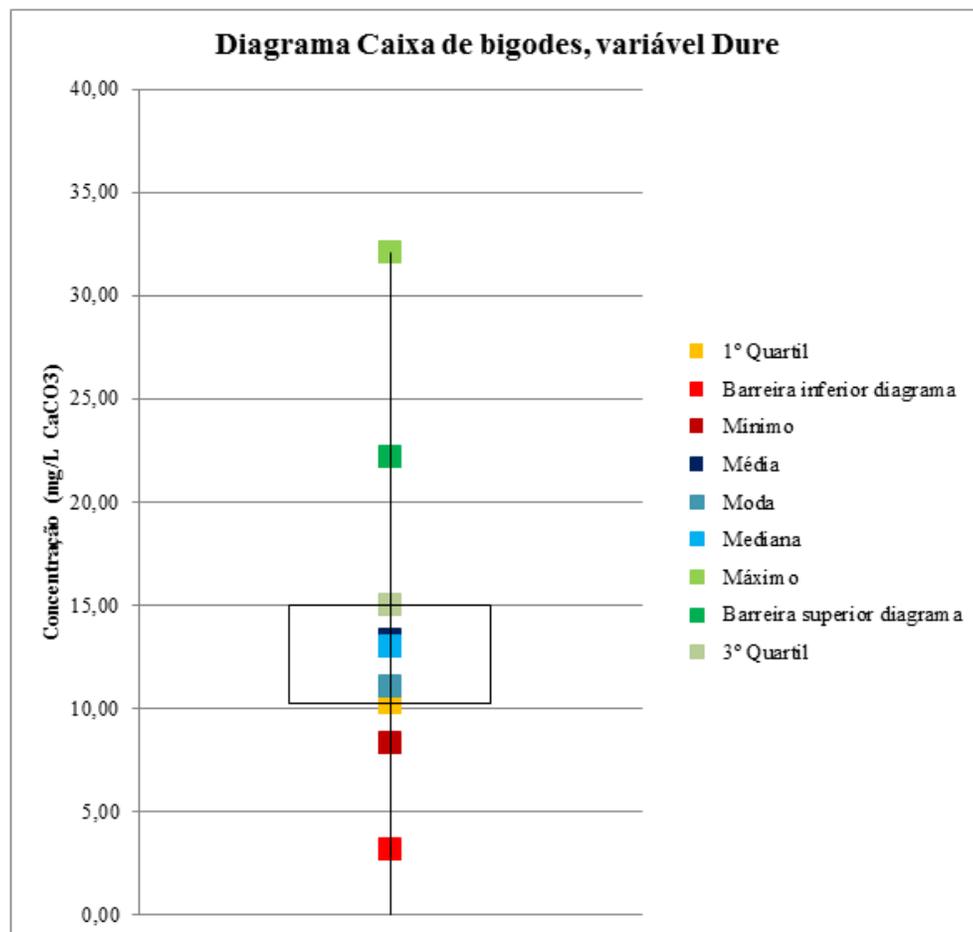
De forma a averiguar quais as variações relevantes, foi calculado o coeficiente de variação. Visto que este estatístico básico é dado pela razão entre o desvio padrão e a média, é independente da unidade de medida utilizada (número adimensional, ao contrário do que acontece com o desvio padrão). Serve para comparar a variação de conjuntos de observações que são medidos em grandezas diferentes, assinalando a variabilidade dos dados obtidos relativamente à média. Constata-se que os valores dos coeficientes de variação das variáveis **Stot**, **SO4**, **NO3** e **Mg** são elevados, indiciando significativas dispersões relativamente às respetivas médias.

Aproximadamente dois terços das variáveis têm um valor de assimetria positivo, enquanto que as restantes apresentam um valor negativo. Logo, a maioria das distribuições são assimétricas positivas (média superior à mediana e à moda), como acontece com as variáveis **Dure**, **SiO2**, **Stot**, **SO4** e **Mg**. Verifica-se assim que estas variáveis apresentam valores positivos bastante elevados.

Sensivelmente metade das variáveis evidencia um valor de curtose superior a 0, possuindo as restantes um valor negativo: assim, metade das distribuições são mais estreitas e a outra metade, mais achatadas em relação à distribuição normal. Torna-se, então, muito provável a obtenção de valores afastados da média.

É de referir que as variáveis **Dure**, **SiO2**, **Stot**, **SO4** e **Mg** exibem valores de assimetria e curtose muito superiores a 0.

Num diagrama caixa de bigodes encontram-se representados, entre outros, os estatísticos valor mínimo e máximo, 1º e 3º quartis, e ainda as barreiras inferior e superior, a seguir explicitadas. A Figura 40 apresenta um exemplo de um diagrama, neste caso para a variável Dureza total (registando-se na Tabela 10 os valores mínimo e máximo e barreiras inferior e superior para as restantes variáveis).



**Figura 40.** Diagrama Caixa de bigodes, variável Dureza total (captação FS2).

Neste diagrama, os valores das barreiras inferior e superior são dados pelas Equações 14 e 15, respetivamente:

$$VBI = Q_{25} - 1,5 * (Q_{75} - Q_{25}) \quad (Eq.14)$$

$$VBS = Q_{75} + 1,5 * (Q_{75} - Q_{25}) \quad (Eq.15)$$

onde VBI = valor da barreira inferior; VBS = valor da barreira superior;  $Q_{25}$  = 1º quartil e  $Q_{75}$  = 3º quartil.

Deste modo, um valor é anómalo (ou *outlier*) quando não se encontra compreendido no intervalo [barreira inferior, barreira superior]. No caso da variável **Dure**, o valor mais reduzido de todos os estatísticos utilizados no diagrama é o da barreira inferior. No entanto, o seu valor máximo (32.10) é bastante mais elevado do que o valor da barreira superior (22.125). Logo, como não se encontra no intervalo previamente referido, este valor máximo é considerado anómalo.

De forma a averiguar todos os valores anómalos, o ideal seria apresentar um diagrama caixa de bigodes para cada variável. No entanto, por uma questão prática, optou-se por construir a Tabela 10, onde, para cada uma, figuram os valores mínimo e máximo, e as barreiras inferior e superior do diagrama. Assim, registaram-se como anómalos os valores mínimos ou máximos que não se encontram nesse intervalo.

**Tabela 10.** Valores mínimo e máximo, e barreiras inferior e superior do diagrama (captação FS2).

Variáveis	Parâmetros Físico-químicos Globais - Captação FS2										Aniões - Captação FS2							Catiões - Captação FS2						
	pH	EC	Alca	Dure	SiO2	CO2	Rsec	Mtot	Stot	SuTo	F	Cl	HCO3	HS	SO4	NO3	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa
Barreira inferior	7.59	278.73	20.07	3.13	35.50	1.81	240.51	293.95	0.07	4.56	12.86	27.68	81.70	0.68	-2.85	-0.07	168.38	0.27	81.88	1.18	0.02	1.13	0.03	86.34
Mínimo	7.60	406.00	25.98	8.30	37.00	2.33	288.00	346.00	0.09	2.00	8.30	15.00	128.00	0.05	1.30	0.00	202.71	0.27	97.5	1.80	0.00	3.00	0.00	103.28
Máximo	8.88	637.00	39.00	32.10	88.00	3.76	371.00	499.35	0.81	21.4	17.20	50.30	225.00	3.00	80.00	0.73	296.76	0.45	130.00	2.80	4.90	8.80	0.24	139.27
Barreira superior	9.36	664.37	42.51	22.13	46.30	4.05	399.38	522.83	0.34	24.87	17.57	50.00	265.01	4.20	24.75	0.45	329.78	0.47	138.88	3.10	0.42	8.25	0.27	150.23

No caso das variáveis **Dure**, **SiO2** e **Mg**, os respetivos valores máximos são muito mais elevados do que a barreira superior, pelo que são considerados anómalos.

Quanto à variável **SO<sub>4</sub>**, o respetivo valor máximo é também bastante mais elevado do que a barreira superior; para as variáveis **SuTo**, **F**, **Cl** e **HS**, os respetivos valores mínimos são muito mais baixos do que a barreira inferior. Estes valores anómalos, ao contrário dos anteriores, são indicadores de que poderão estar a ocorrer outros processos hidrogeoquímicos, pelo que a sua determinação é importante para o estudo em questão.

Relativamente às variáveis **Mg** e **NH<sub>4</sub>**, os seus valores mínimos são inferiores às respetivas barreiras inferiores; quanto às variáveis **Stot**, **Cl**, **NO<sub>3</sub>** e **Ca**, os seus valores máximos são mais elevados do que as respetivas barreiras superiores. Contudo, todos estes valores mínimos e máximos estão muito próximos das respetivas barreiras inferiores e superiores, considerando-se, por isso, que as variações são desprezáveis.

À semelhança da Tabela 9, encontram-se representados na Tabela 11 os estatísticos básicos da captação AQ1; seguem-se as observações e interpretações para este caso.

### **Captação AQ1**

**Tabela 11.** Estatísticos básicos, captação AQ1.

Variáveis	Parâmetros Físico-químicos Globais - Captação AQ1										Aniões - Captação AQ1										Catiões - Captação AQ1									
	pH	EC	Alca	Dure	SiO2	CO2	Rsec	Mtot	SuTo	F	Cl	HCO3	CO3	HS	SO4	SiO4	NO2	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa					
Nº de Registos	19	19	19	19	19	15	19	19	19	19	19	19	19	19	19	18	19	19	19	19	19	19	19	19	19					
Mínimo	8.30	504.00	34.20	10.20	25.00	3.21	312.00	431.75	6.80	14.00	45.00	191.00	0.00	0.99	0.11	1.60	0.01	269.80	0.27	120.00	2.00	0.25	3.70	0.03	130.15					
Máximo	8.68	695.00	48.90	30.00	36.00	4.43	404.00	531.80	33.00	24.00	61.00	270.00	7.50	2.30	7.80	4.10	0.05	388.08	0.47	152.00	2.60	0.98	7.60	0.24	160.20					
Média	8.47	585.05	41.21	14.48	31.45	4.10	379.00	500.41	11.12	17.67	53.23	240.89	4.19	1.59	1.57	2.73	0.01	324.37	0.40	139.21	2.27	0.41	4.76	0.16	147.21					
Mediana	8.47	590.00	41.20	13.00	31.90	4.13	385.00	505.98	9.90	17.60	52.60	248.00	4.10	1.70	0.78	2.60	0.01	326.31	0.40	140.00	2.30	0.39	4.60	0.16	147.48					
Moda	8.47	608.00	40.00	13.00	31.60	4.13	375.00	#N/D	14.00	17.80	53.60	248.00	4.20	1.70	1.40	2.40	0.01	#N/D	0.40	140.00	2.20	0.40	4.80	0.17	#N/D					
1º Quartil	8.44	558.00	39.90	13.00	31.20	4.03	375.00	489.55	7.80	16.90	52.20	238.00	3.70	1.30	0.43	2.40	0.01	316.45	0.37	139.00	2.20	0.37	4.40	0.14	146.37					
3º Quartil	8.52	607.00	42.00	14.00	32.50	4.24	391.00	520.18	12.50	17.80	56.70	255.00	4.80	1.70	1.40	3.03	0.01	339.10	0.43	144.00	2.40	0.41	4.80	0.19	152.23					
Amplitude Interquartilica	0.08	49.00	2.10	1.00	1.30	0.21	16.00	30.63	4.70	0.90	4.50	17.00	1.10	0.40	0.97	0.63	0.00	22.65	0.10	5.00	0.20	0.04	0.40	0.10	5.86					
Desvio Padrão	0.10	38.70	2.91	4.31	2.27	0.29	22.09	27.51	6.78	1.85	3.79	22.01	1.37	0.35	2.20	0.62	0.01	24.95	0.05	8.12	0.17	0.14	0.81	0.05	7.73					
Variância	0.01	1497.94	8.47	18.61	5.13	0.08	488.11	757.07	33.39	3.42	14.39	484.54	1.88	0.12	4.84	0.39	0.00	622.60	0.00	65.95	0.03	0.02	0.66	0.00	59.82					
Coefficiente de Variação	0.01	0.07	0.07	0.30	0.07	0.07	0.06	0.05	0.52	0.10	0.07	0.09	0.33	0.22	1.40	0.23	1.25	0.08	0.13	0.06	0.07	0.35	0.17	0.30	0.05					
Assimetria	0.05	0.83	0.43	3.00	-1.37	-2.18	-1.97	-1.37	3.27	1.96	-0.14	-1.34	-0.81	0.00	2.53	0.51	3.62	0.08	-0.89	-1.09	0.14	3.68	2.59	-1.19	-0.86					
Curtose	0.50	3.26	3.20	9.92	4.00	6.34	4.30	1.78	12.49	8.34	0.59	1.04	5.91	-0.38	5.56	0.49	13.81	2.39	0.84	1.01	-0.46	15.31	8.46	2.66	0.71					

De acordo com o número de registos, comprova-se a ausência de 4 valores para a variável **CO2** e de 1 para a **SiO4** (silicato).

Quanto à amostra **ai12** (maio de 2012), os valores mínimos das variáveis **HCO3** e **ToAn**, bem como valores mais baixos das variáveis **Rsec**, **Mtot** e **Na**, são muito mais reduzidos do que as respetivas medianas. Para a mesma amostra, os valores das variáveis **EC**, **Alca**, **CO2**, **Mtot** e **ToCa** são ligeiramente mais reduzidos do que as suas medianas, apresentando a variável **pH** um valor ligeiramente mais elevado.

Relativamente à amostra **at13** (outubro de 2013), o valor mínimo da variável **CO3** (carbonato) é nulo.

Para a amostra **ae15** (janeiro de 2015), os valores mínimos das variáveis **Rsec** e **Na** são muito mais baixos do que as respetivas medianas; verifica-se igualmente um valor muito mais reduzido para as variáveis **HCO3**, **Mtot** e **ToAn**, relativamente às suas medianas. Para a mesma amostra, constata-se também valores ligeiramente mais elevados das variáveis **NO2**, **Mg** e **Ca**, e um valor um pouco mais reduzido da variável **ToCa**.

Na amostra **at15** (outubro de 2015), os valores máximos das variáveis **SuTo** e **F** são muito superiores às medianas, sendo o valor mínimo da variável **Dure** bastante inferior à respetiva mediana. Para esta amostra, constata-se igualmente um valor de **HCO3** e **ToAn** muito mais reduzido do que a sua mediana. As variáveis **CO3**, **SiO4** e **NO2** (nitritos) apresentam um valor ligeiramente mais elevado, e as variáveis **Mg**, **Ca** e **NH4** (amónio) valores ligeiramente mais reduzidos.

O valor máximo da variável **Dure** para a amostra **ae16** (janeiro de 2016) e da variável **SO4** para as amostras **ae16** e **at16** (outubro de 2016) são muito mais elevados do que as respetivas medianas. Para a amostra **at16**, o valor mínimo da variável **SiO2** é bastante mais reduzido do que a mediana, verificando-se também um valor ligeiramente mais elevado para a variável **Dure**.

À semelhança do que se verifica na captação FS2, os desvios padrão e respetivas variâncias das variáveis **EC**, **Rsec**, **Mtot**, **HCO3**, **ToAn**, **Na** e **ToCa** apresentam valores elevados; no caso da **SuTo**, tal acontece apenas para a captação AQ1. Quanto a estes dois estatísticos

básicos, a situação é idêntica à verificada para a captação FS2, ou seja, as variações não são significativas, devendo-se apenas à elevada ordem de grandeza dos valores em causa.

As variáveis **SuTo**, **SO4** e **NO2** possuem um coeficiente de variação elevado. No caso das **SuTo** e **SO4**, provavelmente devido a valores anómalos; para a **NO2**, existem dois valores mais elevados, referentes às amostras **ae15** e **at15**, que deverão ser responsáveis pelo seu elevado coeficiente de variação.

Aproximadamente metade das variáveis apresenta um valor de assimetria positivo, enquanto que as restantes apresentam um valor negativo, à exceção da **HS**, a qual apresenta um valor nulo. As distribuições destas variáveis são, pois, assimétricas positivas ou negativas (isto é, a média é superior ou então inferior a ambas mediana e moda, respetivamente), apresentando a variável **HS** uma distribuição simétrica.

Para a quase totalidade das variáveis, o valor da curtose é muito superior a 0, sendo os valores das restantes próximos de 0. Os elevados valores positivos da curtose sugerem que as distribuições das variáveis são leptocúrticas; deste modo, existe uma grande probabilidade de se obterem valores elevados, afastados do valor médio.

À semelhança do que acontece com a captação FS2, foi construída a Tabela 12, onde, para cada variável, figuram os valores mínimo e máximo, e as barreiras do diagrama.

**Tabela 12.** Valores mínimo e máximo, e barreiras inferior e superior do diagrama (captação AQ1).

Variáveis	Parâmetros Físico-químicos Globais - Captação AQ1									Aniões - Captação AQ1									Catiões - Captação AQ1						
	pH	EC	Alca	Dure	SiO2	CO2	Rsec	Mtot	SuTo	F	Cl	HCO3	CO3	HS	SO4	SiO4	NO2	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa
Barreira inferior	8.32	484.50	36.75	11.50	29.25	3.72	351.00	443.61	0.75	15.55	45.45	212.50	2.05	0.70	-1.03	1.46	0.01	282.48	0.22	131.50	1.90	0.31	3.80	-0.01	137.58
Mínimo	8.30	504.00	34.20	10.20	25.00	3.21	312.00	431.75	6.80	14.00	45.00	191.00	0.00	0.99	0.11	1.60	0.01	269.80	0.27	120.00	2.00	0.25	3.70	0.03	130.15
Máximo	8.68	695.00	48.90	30.00	36.00	4.43	404.00	531.80	33.00	24.00	61.00	270.00	7.50	2.30	7.80	4.10	0.05	388.08	0.47	152.00	2.60	0.98	7.60	0.24	160.20
Barreira superior	8.64	680.50	45.15	15.50	34.45	4.56	415.00	566.13	19.55	19.15	63.45	280.50	6.45	2.30	2.86	3.98	0.01	373.08	0.58	151.50	2.70	0.47	5.40	0.34	161.02

No caso das variáveis **Dure**, **SuTo**, **F**, **SO4** e **ToAn**, os seus valores máximos são bastante mais elevados do que a barreira superior, pelo que são considerados anómalos. Os valores mínimos das variáveis **SiO2**, **Rsec**, **Mtot**, **HCO3**, **ToAn** e **Na** são bastante inferiores às respetivas barreiras inferiores, pelo que são igualmente anómalos.

Os valores máximos das variáveis **pH, EC, Alca, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>, SiO<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, ToAn, Na, Mg e Ca** são ligeiramente mais elevados do que as suas barreiras superiores, e os valores mínimos das variáveis **pH, Alca, Dure, CO<sub>2</sub>, F, Cl, CO<sub>3</sub>, Mg, Ca e ToCa** são um pouco mais reduzidos do que as respetivas barreiras inferiores; assim, não são considerados anómalos.

É ainda de referir que os segundos valores mais altos das variáveis **Dure e SO<sub>4</sub>** são muito mais elevados do que as respetivas barreiras superiores, pelo que são considerados anómalos. O segundo valor mais baixo da variável **Na** é muito mais reduzido do que a barreira inferior, sendo também anómalo. O segundo e o terceiro valores mais reduzidos da variável **HCO<sub>3</sub>** são muito mais baixos do que a barreira inferior correspondente, pelo que são anómalos. O segundo valor mais reduzido da variável **ToCa** é ligeiramente inferior à barreira inferior, não sendo considerado anómalo. O segundo valor mais elevado da variável **SiO<sub>4</sub>** é ligeiramente mais alto do que a barreira superior, pelo que também não é anómalo.

### **Classificação físico-química**

Os valores da mediana de diversas variáveis, referentes a ambas as captações, permitiram desenvolver uma caracterização físico-química das suas águas, mediante as classificações já referidas no subcapítulo *Classificação* e que tomam por base os seguintes parâmetros:

- **pH**

Os valores da mediana para esta variável são de 8.49 para o furo FS2 e 8.47 para o furo AQ1 (escala Sørensen); logo, as águas em estudo são consideradas básicas ou alcalinas.

- **Condutividade elétrica**

As medianas da variável condutividade elétrica apresentam valores de 490.00 e 590.00 $\mu$ s/cm, para FS2 e AQ1, respetivamente; isto significa que a mineralização destas águas é média.

- **Dureza total**

As medianas desta variável apresentam um valor de 13.00 mg/L de CaCO<sub>3</sub> nas águas de ambas as captações, que podem assim ser consideradas muito brandas.

- **Resíduo seco**

Como nas águas de FS2 e AQ1 a mediana deste parâmetro é de 337.00 e de 385.00mg/L, respetivamente, elas são consideradas pouco mineralizadas.

- **Concentração em Aniões**

As águas de FS2 e AQ1, em que o anião predominante é o bicarbonato, apresentam para este elemento uma mediana de 185.00 e de 248.00mg/L, respetivamente, valores que permitiriam, à partida, classificá-las como bicarbonatadas.

Por outro lado, de acordo com o Instituto de Hidrologia de Lisboa, estas águas sulfúreas possuem uma elevada concentração de fluoreto (mediana de 15.00 e de 17.60mg/L, respetivamente); logo, poderiam ser igualmente classificadas como fluoretadas (concentração de flúor superior a 1mg/L).

- **Concentração em Catiões**

Constata-se que prevalece o catião sódio, com uma mediana de 109.00mg/L para a captação FS2 e de 140.00mg/L para a AQ1. Por esse motivo, as suas águas seriam então designadas como bicarbonatadas sódicas.

- **Mineralização total**

A mediana deste parâmetro ronda os 402.57mg/L no caso do furo FS2, sendo de 505.98mg/L para o furo AQ1, pelo que se conclui que essas águas são fracamente mineralizadas.

Quando a água possui uma fraca mineralização, as designações acima referidas não se aplicam, uma vez que os teores minerais apresentados não são atingidos (Teixeira, 2017). É o que se verifica relativamente às águas minerais de Almeida, cujos resultados das análises ao teor de bicarbonato mostram que os valores estabelecidos na classificação não são alcançados. Essas águas podem então ser designadas como águas fracamente mineralizadas ou hipomineralizadas, sendo classificadas como “tendencialmente” bicarbonatadas sódicas.

- **Sulfuração**

As águas de FS2 e AQ1 apresentam medianas de 2.20 e 1.70mg/L para a espécie hidrogenossulfureto, e medianas de 0.002 e 0.05mg/L para a espécie ácido sulfídrico, respetivamente. (Como previamente referido, existem poucos valores relativos a esta última espécie, pelo que foram apenas considerados para a presente caracterização e não figuram no decorrer do trabalho). Assim, as águas em estudo são classificadas como sulfúreas.

- **Temperatura**

No subcapítulo *Climatologia*, foi previamente referido que a temperatura média do ar na região de Almeida se situa entre os 12.5°C e os 15°C, pelo que as das águas das captações FS2 e AQ1, sendo consideravelmente superiores, permitem classificá-las como termais.

A água de FS2 apresentava inicialmente 20°C, passando depois para 31°C (com a abertura da captação AQ1) e novamente para 20°C, como constata Guedes em 2015; logo, é considerada fria. A água de AQ1, com uma temperatura constante de 31°C, é considerada quente hipotermal.

### **6.2.3. Análise de Regressão**

#### **Correlação**

Dada a ausência de valores referentes às variáveis **EC**, **Alca**, **CO<sub>2</sub>**, **Rsec**, **Stot**, **HCO<sub>3</sub>**, **HS** e **NO<sub>3</sub>**, para a captação FS2, e às variáveis **CO<sub>2</sub>** e **SiO<sub>4</sub>**, para a captação AQ1, optou-se por calcular para cada caso uma matriz de correlação, de forma a obter um coeficiente de correlação entre variáveis e assim desenvolver uma regressão linear. Por conseguinte, para cada variável com valores em falta (dependente), foi possível obter valores previstos a partir dos valores de uma ou mais variáveis (independente(s)).

Em primeiro lugar, para cada variável dependente, torna-se fundamental saber que variável (ou variáveis) independente(s) utilizar, o que é conseguido através do coeficiente de correlação entre elas. Este pode ser obtido por meio de várias fórmulas, como ilustram as Equações 16 e 17.

$$Cor(y, x) = \frac{1}{n-1} * \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_i - \bar{y}}{s_y} \right) \left( \frac{x_i - \bar{x}}{s_x} \right) = \frac{\sum (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sqrt{\sum (y_i - \bar{y})^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (Eq.16)$$

$$r = \frac{covariância(x,y)}{\sqrt{(s_x^2 s_y^2)}} \quad (Eq.17)$$

A “força” da correlação entre as variáveis aumenta à medida que este coeficiente se aproxima dos valores de -1 (correlação negativa perfeita) ou 1 (correlação positiva perfeita); portanto, ele permite medir a direção e a força da correlação entre variáveis (Spiegel, 1977).

O *software Andad* calcula coeficientes de correlação segundo Spearman e segundo Pearson. É de referir que o coeficiente de correlação de Spearman ( $\rho$ ) é uma medida não paramétrica, que não exige que a relação entre as variáveis seja linear, nem que estas sejam quantitativas, podendo ser utilizado para aquelas que são medidas numa escala ordinal. Pelo contrário, o de Pearson ( $r$ ) mede o grau da correlação linear entre duas variáveis quantitativas, sendo um índice adimensional que traduz a força de uma relação linear entre dois conjuntos de dados.

Com vista a obter o coeficiente de correlação, começou-se por calcular para cada caso uma matriz de correlação. De seguida, para cada variável dependente, foi selecionado o coeficiente mais próximo de -1 ou de 1, escolhendo-se a respetiva variável independente para prever os valores desconhecidos. A fim de melhor explicitar este procedimento, é apresentado como exemplo o caso da variável **Rsec** (resíduo seco a 180°C).

Para o funcionamento do *software Andad*, não podem existir quaisquer valores em falta, logo, na matriz *input* inicial total para a captação FS2, foram removidas, para cada uma das variáveis (dependentes) em questão, as amostras (correspondentes às linhas) que apresentavam valores em falta. No caso da **Rsec**, removeram-se as amostras **fj99** a **fn00** e **ft01** a **fa02**, tendo-se seguido o mesmo procedimento para as restantes variáveis.

De seguida, foram removidas as variáveis (correspondentes às colunas) que apresentavam, pelo menos, um valor em falta. Neste caso específico, removeu-se a variável **CO2** (CO<sub>2</sub> total), com valores em falta para as amostras **fe15** e **fm15**. Deste modo, foi construída a matriz dos

dados, com 23 variáveis por 20 amostras (Tabela 13), da qual é apresentado neste trabalho apenas um excerto.

**Tabela 13.** Primeira matriz *input* (variável **Rsec**, captação FS2, sem a variável CO2).

Datas	Parâmetros Físico-químicos Globais									Aniões							Catiões						
	pH	EC	Alca	Dure	SiO2	Rsec	Mtot	Stot	SuTo	F	Cl	HCO3	HS	SO4	NO3	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa
fe01	8.88	463.00	30.60	13.00	43.40	330.00	408.00	0.25	16.70	14.60	36.90	167.00	2.80	15.70	0.53	244.13	0.43	113.00	2.10	0.21	4.60	0.13	120.47
fl03	8.22	547.00	35.00	15.00	41.00	350.00	499.35	0.27	10.00	14.70	41.90	201.00	1.60	19.20	0.14	278.54	0.38	121.00	2.40	0.27	5.60	0.16	129.81
fj04	8.05	553.00	35.60	16.00	40.60	357.00	461.76	0.22	12.50	14.90	43.70	215.00	2.10	13.60	0.17	289.47	0.38	123.00	2.30	0.27	5.60	0.14	131.69
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
fn14	8.22	432.00	27.50	13.00	41.60	326.00	406.23	0.60	2.70	10.40	19.10	160.00	0.33	55.70	0.50	246.03	0.35	111.00	2.30	0.23	4.60	0.12	118.60
fe15	7.60	517.00	25.98	32.10	40.00	288.00	380.96	0.63	2.00	10.00	16.00	129.00	0.05	59.00	0.00	224.55	0.39	100.00	2.20	4.90	8.80	0.12	116.41
fm15	7.80	483.00	25.98	17.00	37.00	348.00	378.77	0.81	2.00	8.30	15.00	128.00	0.05	80.00	0.00	232.05	0.40	100.00	2.60	0.00	6.60	0.12	109.72

Esta matriz foi utilizada como *input* para o *software Andad*, de forma a ser obtida a matriz de correlação entre variáveis (Tabela 14).

**Tabela 14.** Primeira matriz de correlação (variável **Rsec**, captação FS2).

		Spearman																						
		pH	EC	Alca	Dure	SiO2	Rsec	Mtot	Stot	SuTo	F	Cl	HCO3	HS	SO4	NO3	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa
Pearson	pH	1.00	0.12	0.47	-0.47	0.34	-0.07	0.20	-0.55	0.70	0.61	0.48	0.29	0.71	-0.54	0.31	0.31	0.16	0.41	-0.14	-0.22	-0.42	0.37	0.35
	EC	0.01	1.00	0.73	0.50	0.45	-0.66	0.73	-0.51	0.42	0.54	0.73	0.71	0.41	-0.49	-0.30	0.74	0.74	0.81	0.70	0.63	0.55	0.81	0.85
	Alca	0.44	0.75	1.00	0.08	0.49	0.66	0.84	-0.78	0.56	0.81	0.96	0.95	0.54	-0.76	0.15	0.94	0.42	0.95	0.45	0.42	0.11	0.78	0.92
	Dure	-0.68	0.28	-0.21	1.00	0.29	-0.53	0.30	0.06	-0.24	-0.06	0.05	0.17	-0.22	0.06	-0.45	0.24	0.46	0.17	0.66	0.68	0.98	0.15	0.27
	SiO2	-0.24	-0.08	-0.19	0.09	1.00	0.72	0.68	-0.38	0.44	0.39	0.50	0.46	0.44	-0.37	0.11	0.61	0.38	0.63	0.41	0.55	0.30	0.52	0.61
	Rsec	0.10	0.69	0.64	-0.10	0.39	1.00	0.83	-0.43	0.26	0.43	0.64	0.69	0.26	-0.41	-0.11	0.81	0.48	0.76	0.75	0.52	0.55	0.64	0.74
	Mtot	0.18	0.75	0.82	-0.06	0.26	0.84	1.00	-0.52	0.40	0.60	0.82	0.87	0.41	-0.50	-0.49	0.93	0.39	0.90	0.56	0.62	0.33	0.74	0.88
	Stot	-0.69	-0.34	-0.76	0.45	0.19	-0.19	-0.50	1.00	-0.63	-0.75	-0.81	-0.77	-0.60	1.00	-0.36	-0.70	-0.22	-0.71	-0.20	-0.24	0.06	-0.56	-0.65
	SuTo	0.72	0.41	0.62	-0.42	-0.01	0.36	0.48	-0.84	1.00	0.66	0.62	0.51	1.00	-0.61	0.20	0.49	0.39	0.60	0.00	0.07	-0.24	0.52	0.54
	F	0.70	0.48	0.81	-0.38	-0.20	0.35	0.62	-0.94	0.86	1.00	0.71	0.76	0.66	-0.73	0.13	0.74	0.28	0.73	0.14	0.17	-0.02	0.58	0.70
	Cl	0.59	0.65	0.94	-0.34	-0.15	0.56	0.76	-0.89	0.81	0.93	1.00	0.91	0.60	-0.79	0.13	0.89	0.43	0.93	0.43	0.44	0.06	0.80	0.89
	HCO3	0.44	0.61	0.93	-0.33	-0.04	0.60	0.82	-0.83	0.68	0.85	0.92	1.00	0.51	-0.76	0.13	0.96	0.34	0.92	0.43	0.49	0.19	0.69	0.89
	HS	0.74	0.38	0.62	-0.45	-0.02	0.34	0.47	-0.85	1.00	0.86	0.81	0.69	1.00	-0.59	0.18	0.49	0.39	0.59	-0.01	0.06	-0.22	0.49	0.53
	SO4	-0.69	-0.34	-0.75	0.45	0.19	-0.19	-0.49	1.00	-0.84	-0.94	-0.89	-0.83	-0.86	1.00	-0.37	-0.68	-0.21	-0.69	-0.19	-0.24	0.07	-0.51	-0.63
	NO3	0.40	-0.49	-0.07	-0.44	-0.17	-0.40	-0.31	-0.21	-0.01	0.00	-0.08	0.02	0.02	-0.21	1.00	0.07	-0.12	0.12	-0.26	-0.26	-0.45	-0.06	0.05
	ToAn	0.29	0.78	0.94	-0.14	0.01	0.80	0.92	-0.63	0.56	0.73	0.87	0.93	0.56	-0.62	-0.22	1.00	0.37	0.96	0.54	0.54	0.27	0.74	0.93
	Li	0.24	0.72	0.42	0.25	-0.28	0.47	0.38	-0.07	0.34	0.30	0.37	0.21	0.31	-0.08	-0.42	0.43	1.00	0.55	0.64	0.30	0.52	0.58	0.62
Na	0.42	0.83	0.93	-0.16	-0.07	0.76	0.88	-0.64	0.63	0.76	0.89	0.88	0.62	-0.64	-0.21	0.95	0.58	1.00	0.58	0.49	0.21	0.86	0.98	
K	-0.22	0.67	0.36	0.33	0.08	0.74	0.57	0.20	-0.05	0.00	0.21	0.23	-0.08	0.20	-0.52	0.52	0.63	0.53	1.00	0.44	0.70	0.57	0.63	
Mg	-0.54	0.08	-0.33	0.90	-0.05	-0.42	-0.27	0.37	-0.41	-0.35	-0.39	-0.44	-0.43	0.37	-0.31	-0.34	0.12	-0.30	-0.01	1.00	0.65	0.40	0.56	
Ca	-0.69	0.43	-0.08	0.94	0.17	0.17	0.12	0.45	-0.37	0.35	-0.24	-0.20	0.40	0.45	-0.55	0.04	0.35	-0.01	0.55	0.72	1.00	0.21	0.32	
NH4	0.19	0.73	0.52	0.10	0.05	0.68	0.66	-0.21	0.43	0.45	0.54	0.41	0.39	-0.20	-0.68	0.62	0.72	0.72	0.66	-0.01	0.22	1.00	0.86	
ToCa	0.28	0.90	0.89	0.04	-0.05	0.76	0.88	-0.54	0.54	0.69	0.82	0.81	0.53	-0.54	-0.31	0.93	0.65	0.98	0.61	-0.12	0.18	0.77	1.00	

Na parte triangular superior, acima da diagonal, encontram-se presentes os coeficientes de Spearman (assinalados a vermelho); e na parte triangular inferior, abaixo da diagonal, os de Pearson (assinalados a azul) (Sousa e Pereira, 1989).

Seguidamente, foi marcada a cor verde a coluna relativa à variável em questão e selecionaram-se a negrito o seu código e o mais elevado coeficiente de correlação obtido. Para este caso, assinalaram-se a coluna da variável **Rsec** e o fator de correlação (de Pearson) de valor 0.84; ou seja, a correlação entre a variável em questão e a variável **Mtot** é elevada.

No entanto, foi também considerada a seguinte alternativa: após a fase inicial de remoção das amostras correspondentes a valores em falta para a variável dependente, foram mantidas todas as restantes variáveis com valores em falta e removidas as amostras correspondentes a esses valores. Para este caso, manteve-se a variável **CO2** e removeram-se as amostras **fe15** e **fm15** para todas as variáveis, do que resultou uma segunda matriz *input*, com 24 variáveis por 18 amostras, da qual, uma vez mais, se apresenta unicamente um excerto, em anexo (Anexo 2).

Após a repetição do procedimento utilizado para o primeiro caso, foi obtida a segunda matriz de correlação (Anexo 3). Neste caso, foi encontrado um coeficiente de correlação de 0.91 entre as variáveis **Rsec** e **Mtot**, muito elevado e superior ao obtido na primeira matriz de correlação (0.84). Para que os valores previstos fossem o mais próximos possível dos reais, foram então utilizados os valores da variável **Mtot** (segundo caso) a fim de se obter valores previstos da variável **Rsec**.

O método de análise de regressão pretende apurar a existência de uma relação funcional entre variáveis, que é traduzida por uma equação ou um modelo, ligando a variável dependente a uma ou mais variáveis independentes (Chatterjee *et al*, 2000). Se for considerada apenas uma variável independente, a regressão designa-se por monovariável; se existirem mais, por multivariável.

Para além da **Rsec**, foram selecionados para as outras variáveis os mais elevados coeficientes de correlação encontrados (idealmente, devem selecionar-se coeficientes de valor de, pelo menos, 0.90). Assim, desenvolveram-se regressões monovariáveis em todos os casos, exceto para a condutividade elétrica e a alcalinidade, em que se recorreu a uma regressão multivariável tridimensional.

## Regressão Linear Monovariável

Uma regressão monovariável diz-se linear quando a dependência funcional entre as variáveis é linear. Representa-se pela equação de uma reta

$$y = a_0 + a_1 * x \quad (Eq.18)$$

sendo  $y$  a variável dependente,  $x$  a variável independente,  $a_0$  e  $a_1$  parâmetros de regressão que podem ser obtidos a partir dos dados amostrados.

Por outro lado, é possível considerar que a reta que melhor se ajusta ao conjunto de dados se traduz pela Equação 19 (representando  $\varepsilon$  a medida do desvio dos dados na direção de  $y$ ).

$$y = a_0 + a_1 * x + \varepsilon \quad (Eq.19)$$

Acrescenta-se que a soma total do quadrado destes desvios, segundo o método dos mínimos quadrados, é expressa por:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 x_i)^2 \quad (Eq.20)$$

Este método tem como objetivo encontrar o melhor ajustamento de uma função ao conjunto dos dados, de forma a que seja mínima a referida soma dos pontos  $(x_i, y_i)$  na direção de  $y$ .

A fim de alcançar o resultado pretendido, é necessário derivar a Equação 20 em ordem aos parâmetros  $a_0$  e  $a_1$ , igualando-se as respetivas derivadas a zero, tal como demonstram as Equações 21 e 22.

$$\frac{\partial E}{\partial a_0} = -2 * \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 x_i) x_i = 0 \quad (Eq.21)$$

$$\frac{\partial E}{\partial a_1} = -2 * \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 x_i) x_i = 0 \quad (Eq.22)$$

Ao mesmo tempo, devem ser verificadas as desigualdades presentes no sistema de equações, conhecidas como *equações normais* (Equação 23), cuja resolução pretende obter os valores dos parâmetros de regressão (Equação 24).

$$\begin{cases} \Sigma y = a_0 * n + a_1 * \Sigma x \\ \Sigma xy = a_0 * \Sigma x + a_1 * \Sigma x^2 \end{cases} \quad (Eq.23)$$

$$\begin{cases} a_0 = \frac{(\Sigma y) * (\Sigma x^2) - (\Sigma x) * (\Sigma xy)}{n * \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \\ a_1 = \frac{n * \Sigma xy - (\Sigma x) * (\Sigma y)}{n * \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \end{cases} \quad (Eq.24)$$

Com a finalidade de ilustrar o processo de desenvolvimento de uma regressão monovariável, é apresentado novamente o caso da variável **Rsec**, para o qual foi adotada a metodologia que se segue.

Inicialmente, concebeu-se uma tabela em que se inseriu em coluna os valores da variável independente, x (**Mtot**), e os da variável dependente, y (**Rsec**). De seguida, calcularam-se os somatórios  $\Sigma x$ ,  $\Sigma y$ ,  $\Sigma x^2$ ,  $\Sigma y^2$ ,  $\Sigma xy$ ; os quadrados  $(\Sigma x)^2$  e  $(\Sigma y)^2$ ; e o número de registos (n). Deste modo, utilizando o sistema de equações representado pela Equação 24, foram calculados os parâmetros da reta de regressão, registados na Tabela 15, da qual se apresenta o excerto que se segue.

**Tabela 15.** Cálculo dos parâmetros da reta de regressão (variável **Rsec**, captação FS2).

	Cálculo dos parâmetros da reta de regressão (a0 e a1)				
	Mineralização total	Resíduo Seco			
Datas	x	y	x <sup>2</sup>	y <sup>2</sup>	x*y
fe01	408.00	330.00	166464.00	108900.00	134640.00
fl03	499.35	350.00	249350.42	122500.00	174772.50
fj04	461.76	357.00	213222.30	127449.00	164848.32
...	...	...	...	...	...
ft13	379.39	289.00	143936.77	83521.00	109643.71
fe14	383.19	300.00	146834.58	90000.00	114957.00
fn14	406.23	326.00	165022.81	106276.00	132430.98
$\Sigma$	7881.77	6116.00	3472958.64	2088986.00	2692120.56
$\Sigma^2$	62122298.33	37405456.00			
<b>n</b>	18				
<b>a0</b>	56.12				
<b>a1</b>	0.65				

Procedeu-se então ao cálculo de um conjunto de parâmetros (Equações 25 a 28): soma correta dos produtos (SP), covariância entre x e y (COV) e desvios padrão das duas variáveis (s<sub>x</sub> e s<sub>y</sub>),

com o objetivo de calcular o valor do coeficiente de correlação (Equação 29) e compará-lo com o inicialmente obtido na matriz de correlação.

$$SP = \Sigma xy - \frac{\Sigma x * \Sigma y}{n} \quad (Eq.25)$$

$$COV = \frac{SP}{n-1} \quad (Eq.26)$$

$$SS_x = \Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n} \longrightarrow s_x = \sqrt{\frac{SS_x}{n-1}} \quad (Eq.27)$$

$$SS_y = \Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n} \longrightarrow s_y = \sqrt{\frac{SS_y}{n-1}} \quad (Eq.28)$$

$$r = \frac{COV}{s_x * s_y} \quad (Eq.29)$$

Calculou-se igualmente o quadrado do coeficiente de correlação ( $r^2$ ) e o erro padrão da estimativa ( $s_{y.x}$ ) (Equação 30), encontrando-se os valores obtidos apresentados na Tabela 16.

$$s_{y.x} = s_y * \sqrt{1 - r^2} \quad (Eq.30)$$

**Tabela 16.** Conjunto de parâmetros (variável **Rsec**, captação FS2).

Parâmetros			
SP	14070.26	$s_y$	25.33
COV	827.66	$r$	0.91
$SS_x$	21719.85	$r^2$	0.84
$s_x$	35.74	$s_{y.x}$	10.26
$SS_y$	10905.11		

Obteve-se o valor de  $r$  de 0.91, que coincidiu com o valor previamente obtido na segunda matriz de correlação; e o valor de  $r^2$  de 0.84, o que, segundo Chatterjee *et al.* (2000) indicam

que aproximadamente 84% da variabilidade total da variável dependente pode ser atribuída à variável independente. A partir deste facto, constata-se que a correlação entre as variáveis em questão é fortemente positiva.

Sendo o erro padrão da estimativa “...*uma medida da dispersão* (desvio padrão dos valores previstos pelo modelo de regressão) *em relação à reta de regressão...*” (Spiegel, 1977), verifica-se que o valor obtido de 10.26 é relativamente reduzido, atendendo à grandeza dos valores da variável dependente, na ordem das centenas de mg/L.

Com o objetivo de estabelecer um intervalo de confiança que inclua a verdadeira reta de regressão, torna-se necessário definir limites de confiança para essa reta. Para tal, calculou-se o número de graus de liberdade,  $\nu$  (isto é, a diferença entre o número de amostras e o número de variáveis:  $\nu = n - 2$ ) e estipulou-se um nível de confiança de 95%. Foi depois consultada uma tabela de valores de *t de STUDENT*: para  $\nu$  igual a 16 e para o nível de confiança estabelecido, encontrou-se um valor de *t* de 2.12.

Assim, foi possível determinar os limites de confiança para a reta de regressão (Equações 31 e 33) relativamente a dois casos: no primeiro ( $A_1$ ), a fim de efetuar a previsão do valor médio da variável dependente para diferentes valores da independente; no segundo ( $A_2$ ), a previsão de um só valor da variável dependente a partir de um valor da independente (Fiúza, 2003).

$$\bar{y}_x - A_1 \leq \mu_{y.x} \leq \bar{y}_x + A_1 \quad (Eq.31)$$

$$\text{sendo } A_1 = t_{\left(\frac{\alpha}{2}; n-2\right)} * s_{y.x} * \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x-\bar{x})^2}{(n-1)*s_x^2}} \quad (Eq.32)$$

$$\bar{y}_x - A_2 \leq \mu_{y.x} \leq \bar{y}_x + A_2 \quad (Eq.33)$$

$$\text{sendo } A_2 = t_{\frac{\alpha}{2}; (n-2)} * s_{y.x} * \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x-\bar{x})^2}{(n-1)*s_x^2}} \quad (Eq.34)$$

Seguidamente, para cada valor da variável **Mtot**, foram calculados os correspondentes valores previstos da variável **Rsec**, figurando na Tabela 17 uma parte dos valores observados e previstos para esta última variável.

**Tabela 17.** Valores observados e previstos para a variável **Rsec**, captação FS2.

Datas	Mineralização total	Resíduo seco observado	Resíduo seco previsto
fj99	375.00	---	299.05
fs99	364.00	---	291.92
ft99	346.00	---	280.26
...	...	...	...
fn14	406.23	326.00	319.28
fe15	380.96	288.00	302.91
fm15	378.77	348.00	301.49

Foram também calculados os quadrados do erro, ou seja, a diferença ao quadrado entre cada valor conhecido e cada valor previsto: a razão entre o somatório dos quadrados e o número de registos foi de 99.46, valor relativamente elevado, porém, normal se se atender à ordem de grandeza dos valores.

De maneira a construir o gráfico relativo à reta de regressão, ordenaram-se por ordem crescente os valores da variável independente, mantendo-se as correspondências entre cada um deles e os respetivos valores observado e previsto relativos à dependente, assim como os limites de confiança já referidos e os quadrados do erro (Tabela 18).

**Tabela 18.** Parâmetros do gráfico da análise de regressão (variável **Rsec**, captação FS2).

Parâmetros do Gráfico							
			Limites de Confiança (Reta de Regressão)				
Mineralização total	Resíduo seco observado	Resíduo seco previsto	Previsão valor médio (Resíduo seco)		Previsão de um valor (Resíduo seco)		Quadrados do erro
x	y	y'	Valor mínimo	Valor máximo	Valor mínimo	Valor máximo	(y-y') <sup>2</sup>
379.39	289.00	301.89	291.85	311.93	277.93	325.85	166.15
383.19	300.00	304.35	294.79	313.92	280.59	328.12	18.94
402.14	314.00	316.63	309.27	323.98	293.66	339.59	6.90
...	...	...	...	...	...	...	...
478.15	370.00	365.87	358.02	373.72	342.74	389.00	17.08
479.01	371.00	366.42	358.48	374.37	343.26	389.59	20.93
499.35	350.00	379.60	369.18	390.02	355.48	403.72	876.22

Foram também calculados os limites de confiança para os parâmetros de regressão  $a_0$  e  $a_1$  (Equações 35 e 37), encontrando-se os resultados na Tabela 19; para tal, calculou-se igualmente a média da variável independente ( $\bar{x}$ ) e efetuou-se o somatório  $\sum(x_i - \bar{x})^2$ . Fiúza

(2003) indica que  $a_0$  e  $a_1$  são os valores calculados dos parâmetros, enquanto que  $\hat{a}_0$  e  $\hat{a}_1$  são os seus verdadeiros valores.

$$a_0 - A_3 \leq \hat{a}_0 \leq a_0 + A_3 \quad (Eq.35)$$

$$\text{sendo } A_3 = t_{\left(\frac{\alpha}{2}; n-2\right)} * s_{y.x} * \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(\bar{x})^2}{(n-1)*s_x^2}} \quad (Eq.36)$$

$$a_1 - A_4 \leq \hat{a}_1 \leq a_1 + A_4 \quad (Eq.37)$$

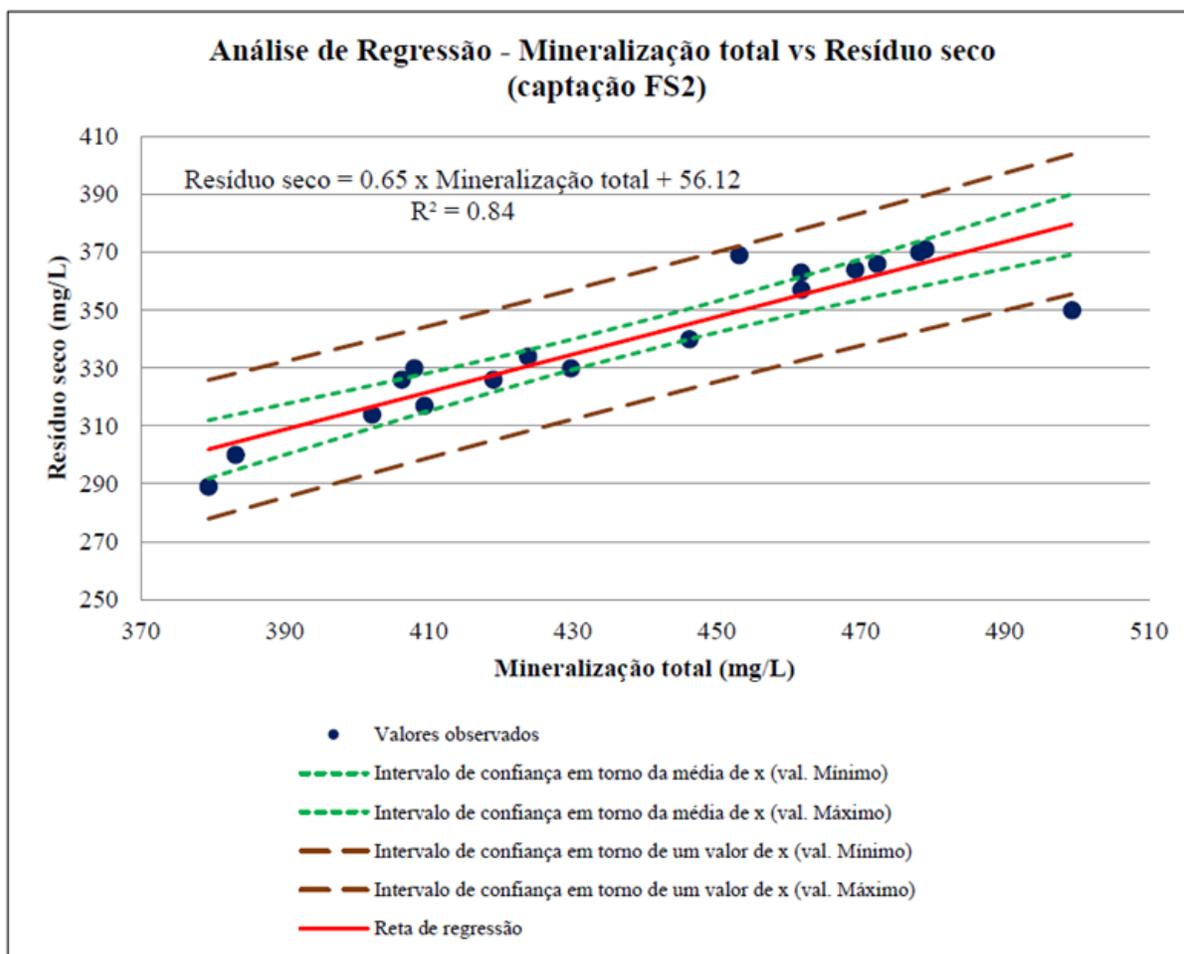
$$\text{sendo } A_4 = t_{\left(\frac{\alpha}{2}; n-2\right)} * s_{y.x} * \sqrt{\frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (Eq.38)$$

**Tabela 19.** Limites de confiança para os parâmetros  $a_0$  e  $a_1$  (variável **Rsec**, captação FS2).

Limites de Confiança (parâmetros $a_0$ e $a_1$ )		
$a_0 \pm A_3$	2.59	109.64
$a_1 \pm A_4$	0.50	0.80

Finalmente, foi elaborado o gráfico da análise de regressão (Figura 41), o qual apresenta, no eixo das abcissas, os valores da variável independente e, no eixo das ordenadas, os valores da dependente. Encontram-se representados os valores observados da variável independente, a reta de regressão e os intervalos de confiança para essa reta.

Os restantes gráficos da análise de regressão monovariável, construídos para as outras variáveis com valores em falta, podem ser consultados nos Anexos 12 a 18.



**Figura 41.** Análise de Regressão – Mineralização total vs Resíduo seco, captação FS2.

### Regressão Linear Tridimensional

Nos casos das variáveis condutividade elétrica e alcalinidade, foram selecionados dois coeficientes de correlação, pelo que se utilizou uma regressão tridimensional. À semelhança do caso anterior, é apresentado um exemplo ilustrativo, neste caso, o da variável **Alca**, referente à captação FS2.

A metodologia foi similar à previamente referida para a regressão monovariável: após a remoção das amostras da variável **Alca** com valores em falta, na matriz total de dados referente à captação FS2, foram removidas, aquando da construção da primeira matriz *input* (Anexo 4), as variáveis **EC**, **Rsec**, **CO2** e **NO3**, que apresentavam valores em falta. Foi

depois calculada a primeira matriz de correlação (Anexo 5), tendo sido selecionado o mais elevado coeficiente de correlação, de valor 0.91 (de Pearson), referente à correlação entre **Alca** e **Na**.

Como alternativa, mantiveram-se as quatro variáveis atrás mencionadas e removeram-se as amostras **ft99**, **ft00**, **ft01**, **fb01**, **fe15** e **fm15**, do que resultou a segunda matriz *input* (Anexo 6). Na segunda matriz de correlação (Anexo 7), verificou-se a presença de dois coeficientes muito elevados, de valor 0.92 (ambos de Pearson), relativos às variáveis **Cl** e **ToAn**. Dado que estes coeficientes apresentavam um valor superior ao daquele que foi obtido inicialmente, ambas as variáveis foram utilizadas no desenvolvimento de uma regressão tridimensional. Utilizar dois coeficientes em vez de apenas um teve a vantagem de aumentar a “força” do modelo; no entanto, ao torná-lo mais complexo, teve a desvantagem de o tornar igualmente menos fiável.

Segundo Spiegel (1977), num sistema tridimensional de coordenadas, a equação de regressão linear traduz o designado *plano de regressão*, o qual se ajusta a um conjunto de pontos ( $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ ). Este plano é expresso por:

$$x_1 = a + b * x_2 + c * x_3 \quad (Eq.39)$$

sendo a, b e c os parâmetros de regressão.

De acordo com o método dos mínimos quadrados, a soma total do quadrado destes desvios ( $E$ ) traduz-se por:

$$E = \sum_{i=1}^n (x_{1i} - a - b * x_{2i} - c * x_{3i})^2 \quad (Eq.40)$$

A minimização de  $E$  permite obter a melhor estimativa para os parâmetros referidos; tendo em vista alcançar os respetivos valores, deve igualar-se as derivadas parciais da soma a zero, em ordem a esses parâmetros (Fiúza, 2003). Obtém-se o sistema de equações normais, representado pela Equação 41.

$$\begin{cases} \Sigma x_1 = n * a + b * \Sigma x_2 + c * \Sigma x_3 \\ \Sigma x_1 x_2 = a * \Sigma x_2 + b * \Sigma x_2^2 + c * \Sigma x_2 x_3 \\ \Sigma x_1 x_3 = a * \Sigma x_3 + b * \Sigma x_2 x_3 + c * \Sigma x_3^2 \end{cases} \quad (Eq.41)$$

Para determinar os parâmetros de regressão, calcularam-se os somatórios  $\Sigma x_1$ ,  $\Sigma x_2$ ,  $\Sigma x_3$ ,  $\Sigma x_1 x_2$ ,  $\Sigma x_1 x_3$ ,  $\Sigma x_2 x_3$ ,  $\Sigma x_2^2$  e  $\Sigma x_3^2$ , e depois o número de registos (n), tendo sido construída uma tabela (de que o Anexo 8 representa apenas um excerto). Através do sistema de equações anterior, obtiveram-se os valores dos parâmetros a (2.52), b (0.20) e c (0.09), os quais permitiram encontrar os valores previstos da variável **Alca** por meio da Equação 39, ajustando este modelo aos dados. Segundo Chatterjee *et al.* (2000), é fundamental confirmar se o ajuste é adequado; este pode ser conseguido através do coeficiente de correlação múltipla de 2ª ordem,  $r_{1.23}$  (Equação 43), verificando a força da relação entre as variáveis dependente e independentes.

Para isso, foi necessário o cálculo prévio dos coeficientes de correlação parciais de ordem zero ( $r_{12}$ ,  $r_{13}$  e  $r_{23}$ ), tendo estes sido determinados a partir da Equação 42. Calculou-se ainda o erro padrão da estimativa,  $s_{1.23}$ , sendo  $s_1$  o desvio padrão da variável dependente (Equação 44).

$$r_{ij} = \frac{n * \Sigma x_i x_j - \Sigma x_i * \Sigma x_j}{\sqrt{[n * \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2] * [n * \Sigma x_j^2 - (\Sigma x_j)^2]}} \quad (Eq.42)$$

$$r_{1.23} = \sqrt{\frac{r_{12}^2 + r_{13}^2 - 2 * r_{12} * r_{13} * r_{23}}{1 - r_{23}^2}} \quad (Eq.43)$$

$$s_{1.23} = s_1 * \sqrt{1 - r_{1.23}^2} \quad (Eq.44)$$

Apresentam-se na Tabela 20 os resultados dos parâmetros referidos.

**Tabela 20.** Parâmetros da variável **Alca**, captação FS2.

Parâmetros da variável Alca			
$r_{12}$	0.92	$r_{1.23}^2$	0.93
$r_{13}$	0.92	$s_1$	3.61
$r_{23}$	0.83	$s_{1.23}$	0.98
$r_{1.23}$	0.96		

Constata-se que o coeficiente de correlação múltipla é de 0.93, ou seja, muito alto, superior aos coeficientes de ordem zero, o que indicia a elevada qualidade do ajustamento. O erro padrão da estimativa é de 0.98, relativamente reduzido.

Foram depois calculados os limites de confiança para a estimativa de regressão. Inicialmente, procedeu-se a uma mudança de variável:

$$X_1 = x_1 - \bar{x}_1 ; X_2 = x_2 - \bar{x}_2 ; X_3 = x_3 - \bar{x}_3 \quad (Eq.45)$$

onde  $\bar{x}_1$ ,  $\bar{x}_2$  e  $\bar{x}_3$  representam as médias dos valores de cada variável (para este caso,  $\bar{x}_1 = 32.81$ ;  $\bar{x}_2 = 37.80$ ;  $\bar{x}_3 = 266.95$ ).

Desta mudança resultaram a Equação 46 e o determinante D (Equação 47), encontrando-se os valores dos respetivos resultados representados em tabela (Anexo 9).

$$\sum X_i^2 = \sum x_i^2 - n * \bar{x}_i^2 \text{ e } \sum X_i X_j = \sum x_i x_j - n * \bar{x}_i \bar{x}_j \quad (Eq.46)$$

$$D = \begin{vmatrix} \sum X_2^2 & \sum X_2 X_3 \\ \sum X_2 X_3 & \sum X_3^2 \end{vmatrix} \quad (Eq.47)$$

Pode calcular-se a variância da estimativa através da seguinte equação:

$$varx_{1est} = s_{1.23}^2 * \left[ \frac{1}{n} + \frac{(x_2 - \bar{x}_2)^2 * \sum X_3^2}{D} + \frac{(x_3 - \bar{x}_3)^2 * \sum X_2^2}{D} - 2 * \frac{(x_2 - \bar{x}_2) * (x_3 - \bar{x}_3) * \sum X_2 X_3}{D} \right] \quad (Eq.48)$$

Assim, para um número de graus de liberdade  $v = n - 3$  e um nível de confiança de 95%, e supondo que os elementos que se encontram entre parênteses retos na Equação 48 se

representam por  $\Delta$ , os limites de confiança para a reta são expressos pela Equação 49 (Fiúza, 2003).

$$x_{1est} - t_{\left(\frac{\alpha}{2}, n-3\right)} * S_{1.23} * \sqrt{\Delta} < x_{1est} < x_{1est} + t_{\left(\frac{\alpha}{2}, n-3\right)} * S_{1.23} * \sqrt{\Delta} \quad (Eq.49)$$

Na tabela da qual o Anexo 10 mostra um excerto, ordenaram-se por ordem crescente os valores observados da variável dependente, mantendo-se as correspondências entre cada um e os respetivos valores previstos, bem como os valores das variáveis independentes, os limites de confiança e também os quadrados do erro. Dado que o *software Excel* não permite a construção de um gráfico de regressão tridimensional, este não foi elaborado. Na tabela cujo excerto constitui o Anexo 11, são apresentados os valores previstos para a variável **Alca**, obtidos a partir dos valores das variáveis **Cl** e **ToAn**; como termo de comparação, encontram-se também presentes os valores observados daquela variável. A proximidade entre os dois conjuntos de valores indica que a previsão efetuada tem um elevado grau de fiabilidade.

Após a repetição do procedimento respeitante à análise de regressão para as restantes variáveis com valores em falta, foi possível construir as matrizes de dados totais, que, novamente por questões de confidencialidade, não são aqui apresentadas.

#### 6.2.4. Análise multivariada - Análise em Componentes Principais

##### Enquadramento - Análise de Fatores

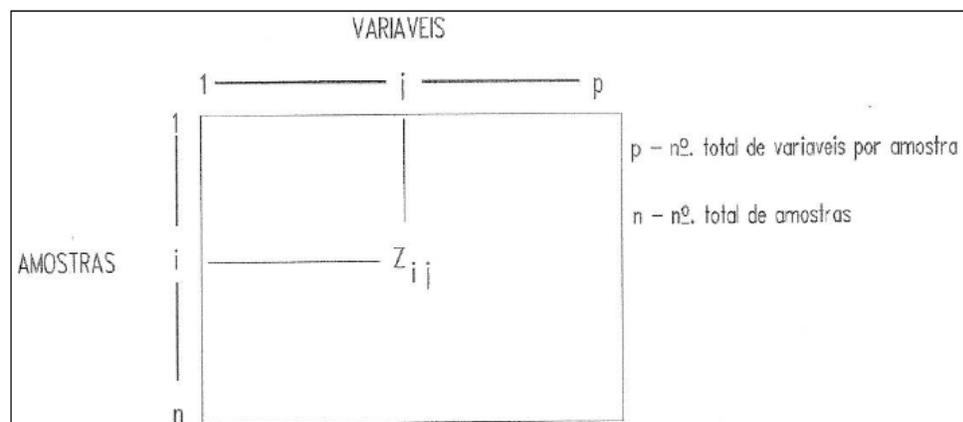
De forma geral, a designação Análise de Fatores aplica-se aos métodos que pretendem definir a dependência estrutural de uma população multinormal quando não existe nenhum padrão de causalidade previamente conhecido, tentando revelar os fatores ocultos dessa dependência (Fiúza, 2003). Esta análise parte de uma tabela de valores, retangular, em que as colunas correspondem a variáveis e as linhas correspondem a amostras. Para Horst (1965), a preocupação inicial do procedimento da análise é alcançar a simplificação desta tabela.

O método da Análise em Componentes Principais (ACP) é o mais difundido da Análise de Fatores, tendo sido criado por Pearson em 1901 e sistematizado por Hotelling em 1936

(Jolliffe, 2002). Este autor faz notar que Rao (1964) desenvolveu um importante trabalho neste domínio, sendo responsável por novas ideias respeitantes a aplicações e interpretações deste método; em 1966, Gower estudou interligações entre a ACP e vários outros métodos estatísticos; em 1967, Jeffers impulsionou a componente prática desta matéria através da análise de dois casos de estudo; os trabalhos inovadores de Preisendorfer e Mobley (1988) são igualmente de referir. O *site Web of Science* assinala que mais de 2000 artigos relacionados com esta área foram publicados nos anos de 1999-2000. Jolliffe (2002) frisa que o método da ACP é amplamente utilizado em diversas áreas, entre as quais a geologia e a química.

### Abordagem Concetual

Segundo Góis (2002), este é um dos métodos fatoriais utilizados no campo da estatística multivariada, possuindo uma finalidade descritiva; é uma técnica adequada ao tratamento de dados, inseridos em grandes quadros multidimensionais. Sobre a matriz de dados inicial (Figura 42), procura-se identificar os fatores que explicitam as correlações de proximidade e oposição entre as  $p$  variáveis, entre as  $n$  amostras e entre ambos os conjuntos.



**Figura 42.** Matriz de partida para aplicação do teste da ACP (imagem retirada de Góis, 1993).

O procedimento da Análise em Componentes Principais é distinto do da Análise Fatorial. Na ACP, verifica-se uma transformação linear de  $p$  variáveis originais em  $p$  novas variáveis, denominadas *componentes principais*. Estas últimas não se encontram correlacionadas entre si, representando combinações lineares das primeiras (Fernando, 2014). Davis (1973) faz

notar que as componentes principais correspondem aos vetores próprios de uma matriz variância-covariância; os valores próprios desta matriz, segundo Santo (2012), constituem as variâncias das componentes principais.

Segue-se a sequência de cálculos inerentes a este método, começando por apresentar no Quadro 13 o exemplo de uma matriz de dados, a partir da qual se inicia o respetivo tratamento.

**Quadro 13.** Matriz *input* para a ACP ( $n$  amostras por  $p_m$  variáveis, constituída por  $a_{nm}$  termos) (adap. de Santo, 2012).

		Variáveis			
		$p_1$	$p_2$	...	$p_m$
Amostras	1	$a_{11}$	$a_{12}$	...	$a_{1m}$
	2	$a_{21}$	$a_{22}$	...	$a_{2m}$
	...	...	...	...	...
	$n$	$a_{n1}$	$a_{n2}$	...	$a_{nm}$

De acordo com Santo (2012), a primeira componente principal ( $Z_1$ ) representa a combinação linear das variáveis  $p_1, p_2, \dots, p_m$ :

$$Z_1 = a_{11} * p_1 + a_{12} * p_2 + \dots + a_{1m} * p_m \quad (Eq.50)$$

A segunda componente principal ( $Z_2$ ) é então dada por:

$$Z_2 = a_{21} * p_1 + a_{22} * p_2 + \dots + a_{2m} * p_m \quad (Eq.51)$$

e assim sucessivamente.

Primeiramente, calcula-se uma matriz  $[A]$ ,  $p$  por  $p$ , de variância-covariância (Equação 52), constituída por  $C_{nm}$  elementos (Landim, 2002); os elementos que se encontram na diagonal principal correspondem às variâncias de  $p_n$  e os que se encontram na diagonal secundária correspondem à covariância entre as variáveis  $p_n p_m$  (Santo, 2012).

$$A = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nm} \end{bmatrix} \quad (Eq.52)$$

Partindo desta matriz e considerando  $\lambda_n$  o  $i$ 'ésimo valor próprio,  $V_n$  o  $i$ 'ésimo vetor próprio (constituído pelos elementos  $V_{nm}$ ) e  $I$  a matriz identidade, é possível formular a seguinte equação:

$$(A - \lambda_n * I) * V_n = 0 \quad (Eq.53)$$

Por outro lado, considerando  $[V]$  uma matriz de vetores próprios,  $p$  por  $p$ , e  $[\Lambda]$  uma matriz onde figuram os valores próprios ( $\lambda_n$ ) na diagonal principal, a equação anterior pode ser igualmente expressa por:

$$A * V_n = V_n * \lambda_n \Leftrightarrow [A] * [V] = [V] * [\Lambda] \Leftrightarrow [V] * [\Lambda] = [A] * [V] \quad (Eq.54)$$

O produto de ambos os membros da equação anterior por  $[V]'$  resulta na seguinte equação:

$$[V] * [\Lambda] * [V]' = [A] \quad (Eq.55)$$

Deste modo, o somatório dos valores próprios, presentes na diagonal principal de  $[\Lambda]$ , é igual ao somatório das variâncias (as quais constituem os termos da diagonal principal de  $[A]$ ):

$$\sum \lambda_n = \sum c_{mm} \quad (Eq.56)$$

Após a resolução da Equação 56 em ordem a  $\lambda$ , as raízes encontradas correspondem aos valores próprios; a substituição destes na Equação 53 permite obter um vetor próprio para cada um deles, isto é, a componente principal. Considerando a sequência de valores próprios:  $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_n > 0$ , daí resulta que a primeira componente principal ( $Z_1$ ) corresponde a  $\lambda_1$ , a segunda ( $Z_2$ ), a  $\lambda_2$ , e assim sucessivamente até  $\lambda_n$ , isto é, até à  $i$ -ésima componente principal ( $Z_n$ ) (Santo, 2012).

Uma vez que  $c_{mm}$  representa a variância de  $p_n$  e  $\lambda_n$  a variância de  $Z_n$ , o somatório das variâncias destas componentes é equivalente ao somatório das variâncias das primeiras variáveis (Santo, 2012). Davis (1973) assinala que a soma das variâncias individuais constitui a variância total, pelo que Santo (2012) conclui que a variabilidade dos dados na sua totalidade está contida nas componentes principais. Dada a referida sequência de valores próprios, ao primeiro ( $\lambda_1$ ) corresponde a maior variabilidade da matriz de dados, ao segundo ( $\lambda_2$ ), a segunda maior variabilidade, etc., fazendo com que a primeira componente principal

explique a maior variação presente, a segunda, a segunda maior variação, e assim sucessivamente, até se concluir o processo (Landim, 2002).

Fernando (2014) indica que se atribui o nome de *contagens* aos valores das componentes principais, de *eixos principais* (ou *fatoriais*) aos vetores próprios, e de *carregamentos* aos coeficientes de correlação entre as primeiras variáveis e as componentes principais. O primeiro valor próprio corresponde ao primeiro eixo fatorial (que apresenta o maior comprimento de todos), o segundo valor próprio, ao segundo eixo de maior comprimento, o qual se encontra em posição ortogonal relativamente ao primeiro, e assim por diante (Landim, 2002). Neste método, como refere Góis (2002), os fatores encontram-se dispostos por ordem decrescente de relevância, formando um sistema de eixos ortonormais.

De acordo com Davis (1973), multiplicando a matriz *input* [X] pela matriz [V], consegue-se uma matriz de dados transformados [T]:

$$[T] = [X] * [V] \quad (Eq.57)$$

Deste modo, os termos dos vetores próprios representam coeficientes de equações lineares, os quais operam sobre os dados, transformando-os em contagens; estas expõem o carregamento nos respetivos eixos fatoriais (Landim, 2002).

O autor assinala que esta transformação corresponde à rotação de uma série de pontos (correspondentes aos coeficientes de correlação referidos) num espaço multidimensional, de modo a criar eixos fatoriais; a nova matriz possibilita então as projeções destes coeficientes num espaço bidimensional, nas componentes principais (eixos fatoriais).

De acordo com Sousa e Pereira (1989), a interpretação do referido sistema de eixos assenta num conjunto de pressupostos que põem em destaque as principais relações verificadas na matriz *input*; assim, é possível a observação e interpretação de padrões e, por consequência, explicar a variabilidade dos dados.

## Tratamento de Dados

Descreve-se, de seguida, a sequência dos ensaios utilizada no tratamento de dados via Análise em Componentes Principais.

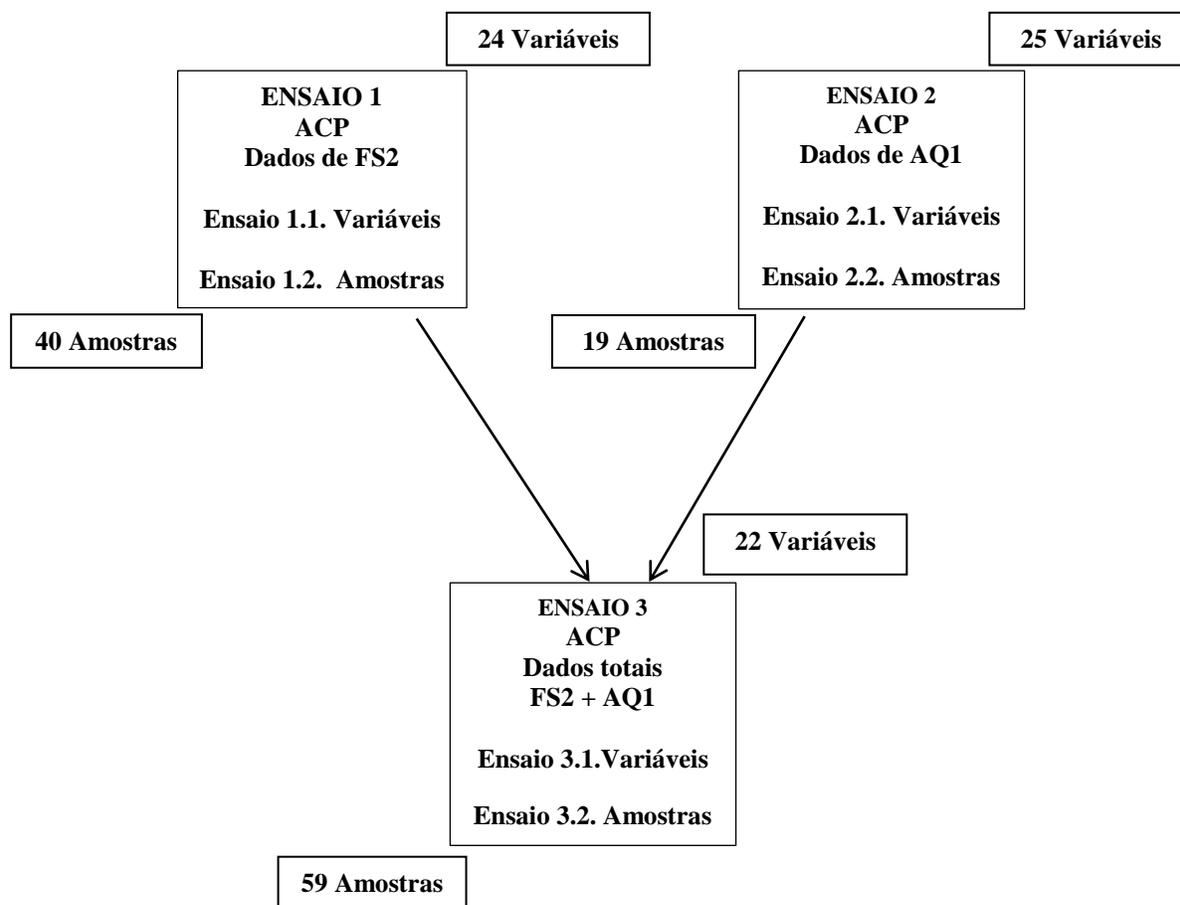
- 1) Inicialmente, foi desenvolvido o Ensaio 1: o teste da ACP foi aplicado à matriz total de dados referente à captação FS2. Consideraram-se 24 variáveis, correspondendo aos parâmetros físico-químicos globais, aniões e catiões medidos pelas análises químicas, e 40 amostras, correspondendo às datas dessas análises. Este ensaio subdividiu-se nos Ensaios 1.1. e 1.2., em que, em cada eixo fatorial, foram projetadas, respetivamente, as variáveis e as amostras;
- 2) Depois, foi desenvolvido o Ensaio 2, relativo à captação AQ1, tendo sido consideradas 25 variáveis e 19 amostras. Foi utilizado o processo anterior (subdivisão em Ensaio 2.1. e Ensaio 2.2.).
- 3) Por último, foi desenvolvido o Ensaio 3 (ACP Total) para as captações FS2 e AQ1, consideradas em conjunto. Foram tidas em conta 22 variáveis (utilizando-se unicamente as que foram estudadas em ambas as captações) e 59 amostras (soma das amostras da captação FS2 com as da AQ1).<sup>1</sup> Neste caso, procedeu-se aos Ensaios 3.1. e 3.2., idênticos aos anteriores.
- 4) Para cada ensaio, encontram-se assinaladas as observações.

Seguidamente, é apresentada a sequência dos ensaios utilizada (Figura 43).

---

<sup>1</sup> Por exemplo, a variável **pH** foi utilizada para as duas captações, pelo que figura neste ensaio; a variável **NO3** apenas para a captação FS2, e a **CO3**, somente para a captação AQ1. Logo, nenhuma destas variáveis aqui figura.

## Análise em Componentes Principais



**Figura 43.** Sequência dos ensaios utilizada no tratamento de dados via ACP.

A fim de explicitar o processo efetuado, é dado o exemplo do Ensaio 1, depois repetido para os Ensaios 2 e 3.

### **ENSAIO 1 (captação FS2)**

Em primeiro lugar, inseriu-se no *software Andad* a matriz total de dados; após o acesso ao comando *Análise em Componentes Principais*, foram selecionados sete eixos fatoriais para cada ensaio (o máximo permitido pelo *software*). Para cada eixo fatorial, registaram-se o valor

próprio e a percentagem de variância explicada (% Exp) e da respetiva acumulada (% Acum) (Tabela 21).

**Tabela 21.** Valores próprios e percentagem da variância explicada e acumulada por cada um dos eixos fatoriais, captação FS2 (matriz de 40 linhas por 24 colunas).

Eixos Fatoriais	Valores Próprios	% Exp	% Acum
1	9.90	41.27	41.27
2	7.32	30.49	71.76
3	2.32	9.66	81.42
4	1.41	5.86	87.28
5	1.02	4.25	91.53
6	0.80	3.32	94.85
7	0.39	1.64	96.49

No que diz respeito à explicação da variabilidade do conjunto dos dados, os valores próprios encontram-se dispostos por ordem decrescente de relevância. Na coluna % Exp, encontra-se representada a importância de cada eixo, em percentagem (Góis, 1993); na coluna % Acum, a acumulação das percentagens dessas importâncias.

De forma a saber qual o número de componentes principais (eixos fatoriais) a considerar, seguiu-se o critério proposto por Jolliffe (2002): definir uma percentagem cumulativa da variância total para a qual estas componentes contribuam, normalmente de valor entre 70 e 90%; assim, o número de componentes principais a utilizar ( $n$ ) será o menor valor de  $n$  para o qual a respetiva percentagem acumulada exceda a percentagem escolhida inicialmente.

Na presente dissertação, definiu-se que a percentagem de contribuição seria de 70%. No Ensaio 1, constatou-se que os dois primeiros eixos fatoriais traduziam uma percentagem cumulativa superior, de 71.76%, pelo que foram considerados os mais relevantes. Portanto, para as variáveis e amostras, apresentam-se somente as projeções relativas a estes eixos.

Inicialmente, registaram-se as respetivas coordenadas. Góis (1993) observa que cada coordenada corresponde ao coeficiente de correlação de uma dada variável com o respetivo eixo, situando-se esse coeficiente no intervalo de valores  $[-1, +1]$ . Em cada eixo fatorial, as

coordenadas são então projetadas num círculo de correlações, com centro 0 e raio 1 (Fernando, 2014).

Apenas quando o coeficiente de correlação é igual ou superior a 0.50 (semi-eixo positivo), ou igual ou inferior a -0.50 (semi-eixo negativo), a correlação é considerada significativa (Góis, 1993). Assim, quanto mais próximo de -1 ou de 1 for o valor do coeficiente, mais forte será a correlação. Todas as coordenadas correspondentes a correlações significativas foram assinaladas a negrito, sendo que as restantes não foram consideradas.

Primeiramente, é apresentado o caso das variáveis e, de seguida, o das amostras; por uma questão de funcionalidade, foram tratados em separado. Na Tabela 22, são então apresentadas as coordenadas das variáveis nos dois primeiros eixos fatoriais.

**Tabela 22.** Coordenadas das variáveis, Ensaio 1.1., captação FS2.

Variáveis	Eixos Fatoriais	
	1	2
pH	<b>0.56</b>	<b>0.74</b>
EC	<b>-0.95</b>	0.09
Alca	<b>-0.81</b>	<b>0.51</b>
Dure	<b>-0.61</b>	<b>-0.60</b>
SiO <sub>2</sub>	-0.15	-0.24
CO <sub>2</sub>	<b>-0.91</b>	0.21
Rsec	<b>-0.92</b>	0.04
Mtot	<b>-0.95</b>	0.14
Stot	-0.14	<b>-0.93</b>
SuTo	0.31	<b>0.86</b>
F	0.16	<b>0.92</b>
Cl	-0.36	<b>0.91</b>
HCO <sub>3</sub>	<b>-0.88</b>	0.33
HS	0.30	<b>0.87</b>
SO <sub>4</sub>	-0.14	<b>-0.93</b>
NO <sub>3</sub>	-0.06	0.00
ToAn	<b>-0.96</b>	0.18
Li	-0.41	0.20
Na	<b>-0.91</b>	0.38
K	<b>-0.69</b>	-0.08
Mg	-0.12	<b>-0.57</b>
Ca	<b>-0.76</b>	<b>-0.54</b>
NH <sub>4</sub>	0.09	0.33
ToCa	<b>-0.95</b>	0.25

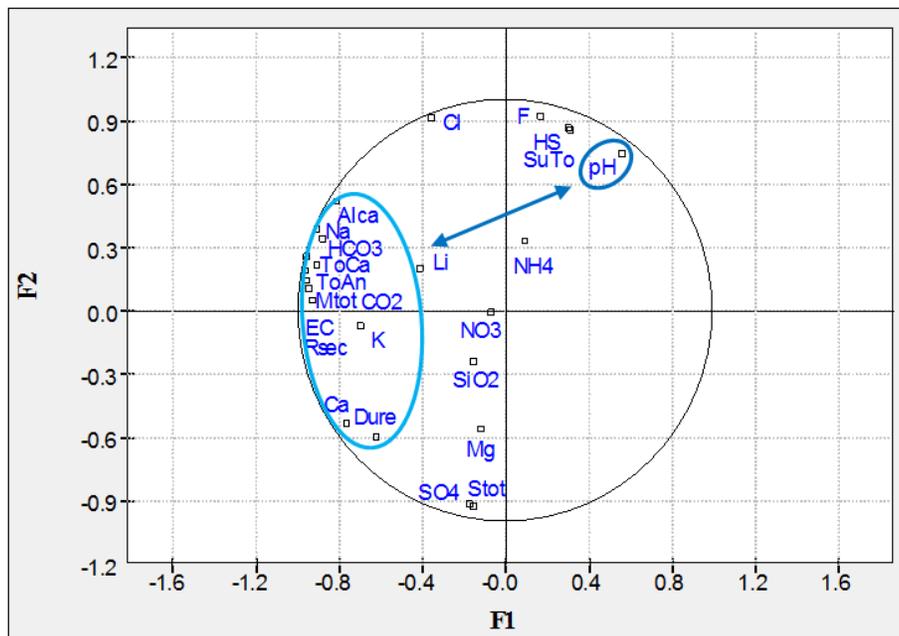
Depois, procedeu-se à projeção das coordenadas das variáveis em cada um dos dois eixos (Figuras 44 e 45). Após cada projeção, foram elaboradas observações para as correlações verificadas.

#### 6.2.4.1. Ensaio 1.1. (Variáveis, captação FS2)

Procedeu-se à projeção das variáveis no primeiro plano fatorial, no eixo F1 e de seguida no eixo F2. As coordenadas que possuíam um valor positivo foram projetadas no semi-eixo positivo, enquanto que as que tinham um valor negativo foram projetadas no semi-eixo negativo (o mesmo se verificando para as amostras).

### Primeiro plano fatorial

#### Eixo F1



**Figura 44.** Projecção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 24 variáveis por 40 amostras).

A Figura 44 permite as seguintes observações:

- Quanto ao semi-eixo positivo (eixo F1), verifica-se a projeção isolada da variável **pH**;
- No eixo F1, semi-eixo negativo, projetam-se em correlação positiva as variáveis **EC** (condutividade elétrica), **Alca** (alcalinidade), **Dure** (dureza total), **CO2** (CO<sub>2</sub> total), **Rsec** (resíduo seco a 180°C), **Mtot** (mineralização total), **HCO3** (bicarbonato), **ToAn** (total de aniões), **Na** (sódio), **K** (potássio), **Ca** (cálcio) e **ToCa** (total de catiões);
- Estes dois grupos encontram-se em oposição no eixo F1 e, portanto, em forte correlação negativa.

No semi-eixo positivo verifica-se a presença da variável **pH**; tal como foi já referido, uma das características hidrogeoquímicas de uma água sulfúrea alcalina é a presença de um pH elevado, normalmente superior a 8. Por oposição, no semi-eixo negativo figuram elementos químicos que são habitualmente dominantes em águas não hidrotermais.

Após a consulta da matriz de dados total referente à captação FS2, é possível constatar, para o período março de 2002 a outubro de 2012, valores ligeiramente mais reduzidos da variável **pH**, bem como concentrações mais elevadas das restantes variáveis, comparativamente aos valores de datas mais antigas (anos 1999-2000). De acordo com o gráfico da Figura 10 (subcapítulo *Águas sulfúreas alcalinas*), uma redução do valor do pH (inicialmente da ordem dos 8.46, para os 8.32), implica um aumento da concentração de bicarbonato no sistema (correlação negativa entre **pH** e **HCO3**). No entanto, a redução do pH é pouco significativa.

Paralelamente, verifica-se um aumento considerável das concentrações dos elementos CO<sub>2</sub> total, bicarbonato, sódio, potássio e cálcio (correlação positiva entre **CO2**, **HCO3**, **Na**, **K** e **Ca**).

Do conjunto dos aniões, o bicarbonato é o que apresenta a concentração mais elevada, pelo que contribui de forma muito significativa para o valor do total de aniões; ao mesmo tempo, em águas sulfúreas, a alcalinidade é muitas vezes considerada apenas como a soma dos iões mais importantes, o bicarbonato e o carbonato. Deste modo, um aumento da concentração da variável **HCO3** implica um aumento da concentração das **ToAn** e **Alca** (as variáveis **HCO3**, **ToAn** e **Alca** encontram-se correlacionadas positivamente).

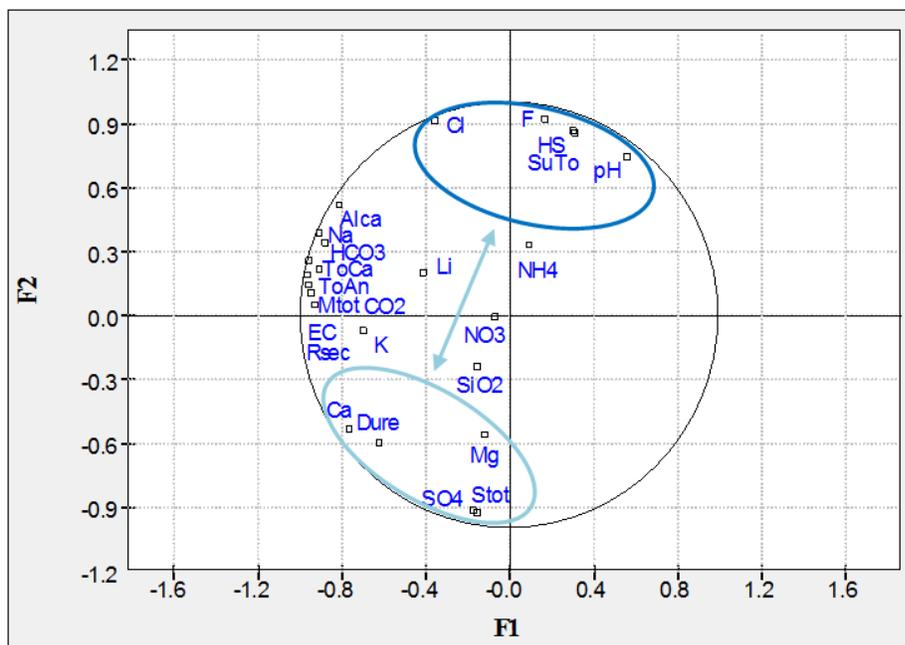
Do conjunto dos catiões, o sódio é o que apresenta a concentração mais elevada, pelo que um aumento desta implica um aumento da concentração da variável total de catiões (correlação positiva entre **Na** e **ToCa**).

Sendo o valor da mineralização total dado pelo somatório dos valores do total de aniões, total de catiões e concentração em sílica (as duas primeiras variáveis contribuem de forma muito significativa para este somatório, relativamente à última), um aumento das concentrações das variáveis **ToAn** e **ToCa** implica um aumento do valor da **Mtot** (forte correlação entre **Mtot**, **ToAn** e **ToCa**).

O resíduo seco é a medida que afere a quantidade de minerais existentes numa dada água; ao mesmo tempo, quanto maior for a quantidade de sais dissolvidos, mais elevada é a condutividade elétrica. Assim, um aumento do valor da variável **Mtot** tem como consequência o aumento dos valores das **Rsec** e **EC** (estas três variáveis encontram-se correlacionadas positivamente entre si).

Simultaneamente, o cálcio é o principal responsável pela dureza total de uma água, pelo que um aumento da concentração de **Ca** leva ao aumento do valor de **Dure** (correlação positiva entre **Dure** e **Ca**).

## **Eixo F2**



**Figura 45.** Projecção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F2) (matriz de 24 variáveis por 40 amostras).

- No eixo F2, semi-eixo positivo, verifica-se uma correlação positiva entre as variáveis **pH**, **SuTo** (sulfuração total), **F** (fluoretos), **Cl** (cloretos) e **HS** (hidrogenossulfureto);
- No eixo F2, semi-eixo negativo, constata-se uma correlação positiva entre as variáveis **Dure**, **Stot** (enxofre total), **SO4** (sulfatos), **Mg** (magnésio) e **Ca**;
- Ambos os grupos se projetam em semi-eixos opostos no eixo F2, logo, em evidente correlação negativa.

No semi-eixo positivo encontram-se projetadas as variáveis **pH**, **SuTo**, **HS**, **F** e **Cl**. No capítulo *Caracterização das águas termais*, foi referido que uma água sulfúrea alcalina apresenta um elevado pH, elevadas concentrações de fluoretos e de cloretos, e espécies reduzidas de enxofre (onde o hidrogenossulfureto é a espécie predominante), pelo que a projecção destas variáveis aponta para a assinatura - ou seja, indicia a presença - de uma água sulfúrea alcalina.

Quanto ao semi-eixo negativo, encontram-se representadas as variáveis **Dure**, **Stot**, **SO4**, **Mg** e **Ca**; uma vez que os sulfatos, o magnésio e o cálcio se encontram associados a uma água mais superficial, a sua presença neste semi-eixo permite inferir que se trata de uma água deste tipo.

Consultando a matriz total de dados da captação FS2, constata-se, a partir da data abril de 2013 e até março de 2015, reduções do valor de **pH** e das concentrações de **SuTo**, **HS**, **F** e **Cl**, bem como um aumento das concentrações de **Dure**, **Stot**, **SO4**, **Mg** e **Ca**.

Quanto à espécie hidrogenossulfureto, a sua concentração é a principal responsável pelo valor de sulfuração total; deste modo, uma redução da concentração de **HS** leva a uma redução da concentração de **SuTo** (havendo uma forte correlação positiva entre estas variáveis).

Por outro lado, a espécie sulfato é uma das principais responsáveis pela concentração de enxofre total, pelo que um aumento da concentração de **SO4** conduz a um aumento da concentração de **Stot** (verificando-se, entre estas variáveis, uma forte correlação positiva).

Ao mesmo tempo, existe uma correlação negativa entre os dois grupos de variáveis anteriormente mencionados. No capítulo referido, foi dito que, mediante o valor do pH e do Eh, o enxofre pode ocorrer em solução aquosa em diferentes estados de oxidação. Uma vez que a espécie hidrogenossulfureto constitui a forma predominante de enxofre reduzido e o sulfato corresponde à espécie de enxofre mais oxidada, uma redução da concentração de hidrogenossulfureto e um aumento da concentração de sulfato indiciam que ocorreu uma oxidação nesta água sulfúrea.

Sendo o cálcio e o magnésio responsáveis pela dureza total de uma água, um aumento das concentrações de **Ca** e **Mg** tem como consequência um aumento do valor de **Dure** (correlação positiva entre **Dure**, **Ca** e **Mg**).

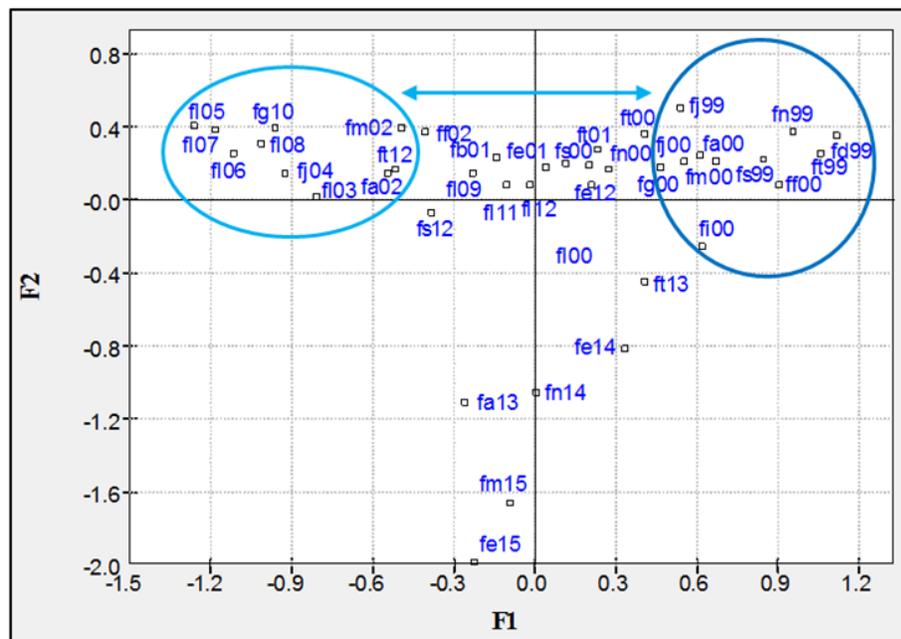
#### **6.2.4.2. Ensaio 1.2. (Amostras, captação FS2)**

No Anexo 19, registaram-se as coordenadas relativas aos dois primeiros eixos fatoriais, aplicando-se às amostras o mesmo critério das coordenadas significativas já usado para as variáveis.

Segundo o procedimento utilizado no que respeita às Figuras 44 e 45, encontram-se representadas nas Figuras 46 e 47 as projeções das coordenadas referentes às amostras, elaborando-se depois de cada projeção as observações correspondentes.

## Primeiro plano fatorial

### Eixo F1



**Figura 46.** Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 24 variáveis por 40 amostras).

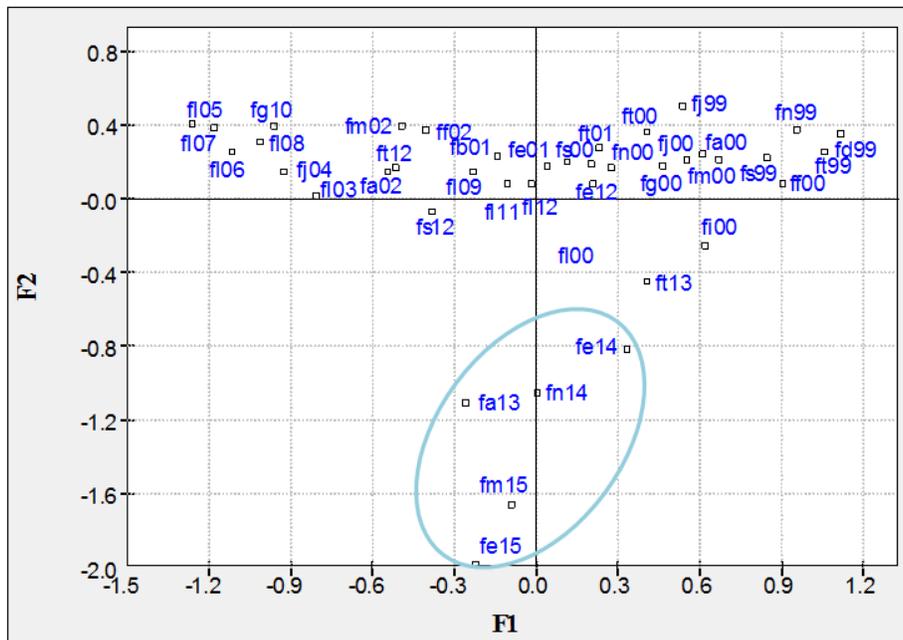
- No eixo F1, semi-eixo positivo, as amostras **fj99**, **fs99**, **ft99**, **fn99**, **fd99**, **ff00**, **fm00**, **fa00**, **fi00** e **fj00** (datas junho, setembro, outubro, novembro e dezembro de 1999; fevereiro, março, abril, maio e junho de 2000) projetam-se em correlação positiva;
- No semi-eixo negativo, são as amostras **fm02**, **fa02**, **fl03**, **fj04**, **fl05**, **fl06**, **fl07**, **fl08**, **fg10** e **ft12** (datas março e abril de 2002; julho de 2003; junho de 2004; julho de 2005, 2006, 2007 e 2008; agosto de 2010; outubro de 2012) que se projetam em correlação positiva;

- Existe uma oposição no eixo F1 entre estes dois grupos, que se encontram, pois, em forte correlação negativa.

No semi-eixo positivo é evidente uma forte correlação positiva entre amostras mais antigas (anos 1999 e 2000), enquanto que no semi-eixo negativo se projetam em forte correlação positiva amostras mais recentes (anos 2002 a 2012).

Por se tratar do mesmo eixo fatorial, a projeção destas amostras reflete a projeção das variáveis no eixo F1, primeiro plano fatorial, da captação FS2 (Figura 44, Ensaio 1.1.). Recorde-se que nessa figura foram encontrados valores ligeiramente mais reduzidos para a variável **pH** e consideravelmente mais elevados para as variáveis **EC, Alca, Dure, CO<sub>2</sub>, Rsec, Mtot, HCO<sub>3</sub>, ToAn, Na, K, Ca e ToCa**.

## Eixo F2



**Figura 47.** Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F2) (matriz de 24 variáveis por 40 amostras).

- Relativamente ao eixo F2, semi-eixo negativo, projetam-se em correlação positiva as amostras **fa13, fe14, fn14, fe15 e fm15**.

No semi-eixo negativo, verifica-se uma correlação positiva entre amostras relativas a datas mais recentes (anos 2013 a 2015).

À semelhança da primeira componente principal, a projeção destas amostras reflete a projeção das variáveis no eixo F2, primeiro plano fatorial, da captação FS2 (Figura 45, Ensaio 1.1.): nessa figura, encontram-se projetadas no semi-eixo positivo as variáveis **pH, SuTo, HS, F e Cl**, e no semi-eixo negativo as variáveis **Dure, Stot, SO4, Mg e Ca**. Tal como já referido, constata-se, a partir da data abril de 2013 (**fa13**) e até março de 2015 (**fm15**), reduções das concentrações das variáveis projetadas neste semi-eixo positivo e aumentos das concentrações das variáveis projetadas no semi-eixo negativo.

Para os Ensaios 2 e 3, foi utilizado o mesmo procedimento já utilizado para o Ensaio 1: nas Figuras 48 e 49 foram projetadas as coordenadas das variáveis referentes ao Ensaio 2, e nas Figuras 52 e 53, as relativas ao Ensaio 3; nas Figuras 50 e 51, foram projetadas as coordenadas das amostras respeitantes ao Ensaio 2, e nas Figuras 54 e 55, as correspondentes ao Ensaio 3.

## **ENSAIO 2 (captação AQ1)**

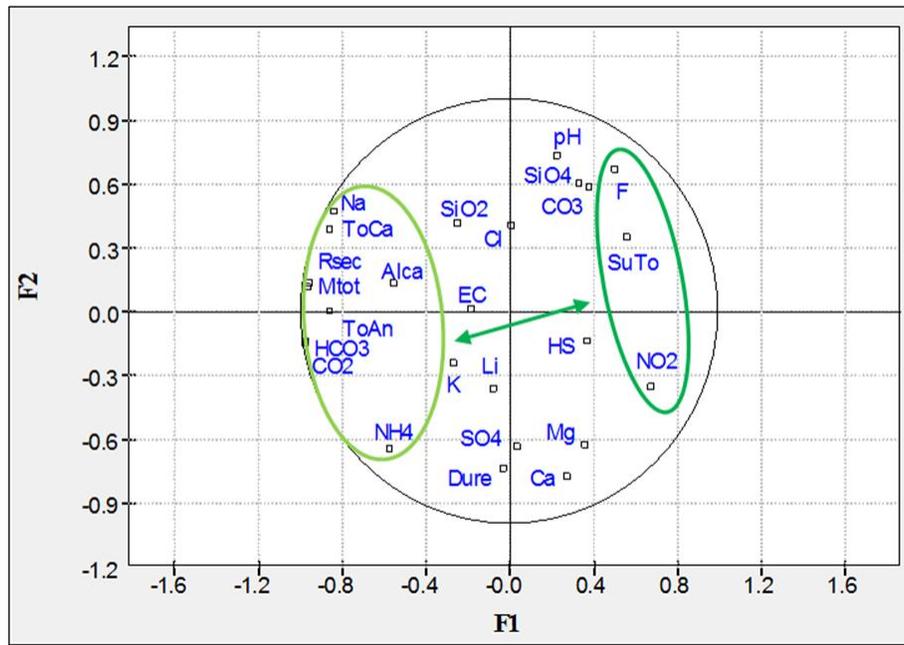
Neste ensaio, constatou-se que os quatro primeiros eixos fatoriais traduziam uma percentagem cumulativa de 76.88% (Anexo 20), superior à que fora definida. No entanto, uma vez que os eixos 3 e 4 evidenciam uma importância relativa respetivamente inferior e muito inferior à dos dois primeiros, optou-se por considerar apenas os eixos 1 e 2.

### **6.2.4.3. Ensaio 2.1. (Variáveis, captação AQ1)**

Encontram-se apresentadas no Anexo 21 as coordenadas das variáveis nos dois primeiros eixos fatoriais.

## Primeiro plano fatorial

### Eixo F1

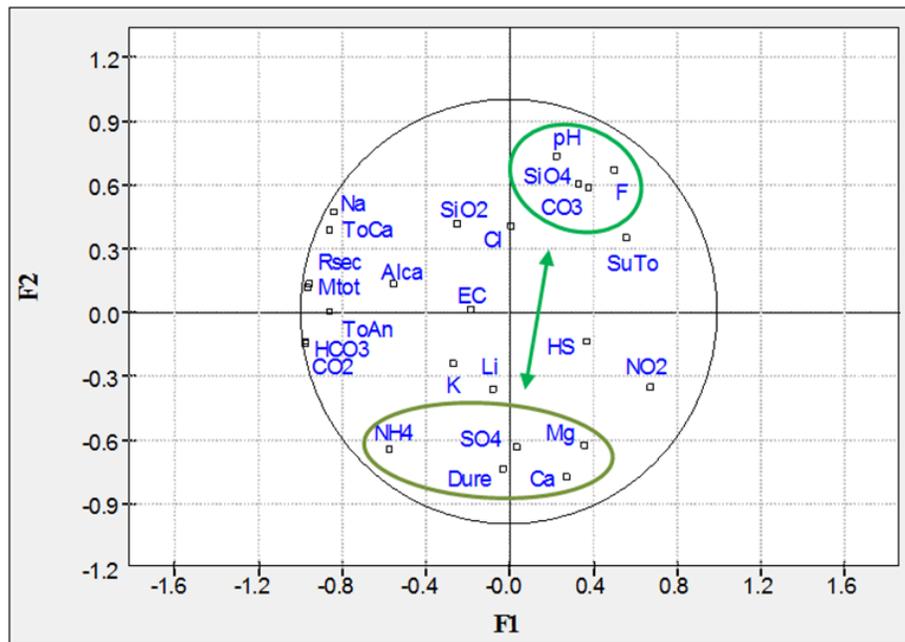


**Figura 48.** Projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 25 variáveis por 19 amostras).

- Observa-se que no eixo F1, semi-eixo positivo, se projetam em correlação positiva as variáveis **SuTo**, **F** e **NO2** (nitritos);
- Quanto ao eixo F1, semi-eixo negativo, projetam-se em correlação positiva as variáveis **Alca**, **CO2**, **Rsec**, **Mtot**, **HCO3**, **ToAn**, **Na**, **NH4** (amónio) e **ToCa**;
- Os dois grupos encontram-se em oposição no eixo F1, logo, existe entre eles uma forte correlação negativa.

Tal como no eixo F1 do Ensaio 1.1., no semi-eixo negativo verifica-se a presença das variáveis **Alca**, **CO2**, **Rsec**, **Mtot**, **HCO3**, **ToAn** e **Na**, **ToCa**.

À semelhança do eixo F2 do referido ensaio, no semi-eixo positivo figuram as variáveis **SuTo** e **F**, o que pode indiciar a presença de uma água sulfúrea alcalina.

**Eixo F2**

**Figura 49.** Projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F2) (matriz de 25 variáveis por 19 amostras).

- Quanto ao eixo F2, semi-eixo positivo, projetam-se em correlação positiva as variáveis **pH**, **F**, **CO3** (carbonato) e **SiO4** (silicato);
- No semi-eixo negativo, são as variáveis **Dure**, **SO4**, **Mg**, **Ca** e **NH4** que se projetam em correlação positiva;
- Existe uma oposição no eixo F2 entre estes dois grupos, que se encontram, por consequência, em forte correlação negativa.

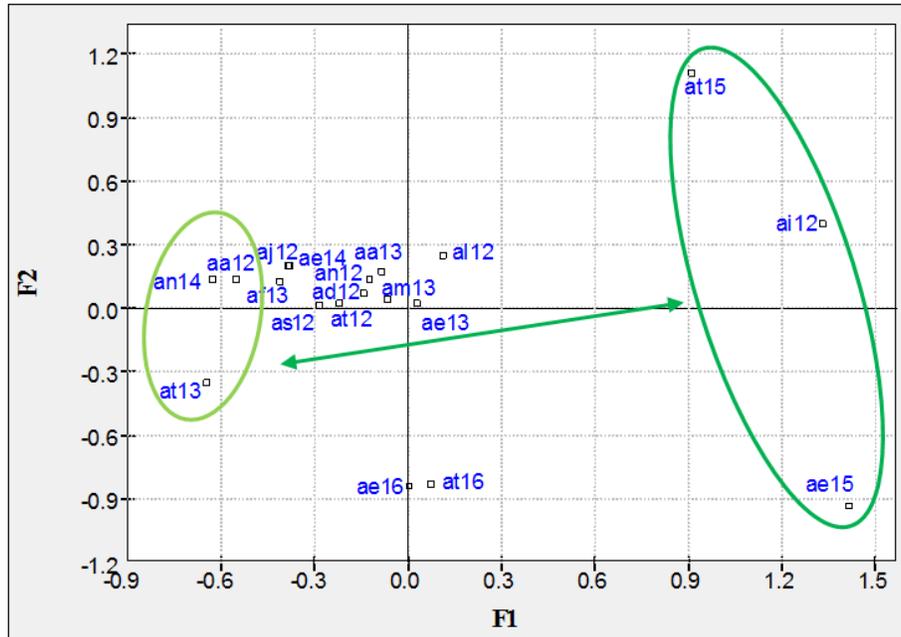
Como acontece no eixo F2 do Ensaio 1.1. (Figura 45), no semi-eixo positivo figuram as variáveis **pH** e **F**, sugerindo provavelmente a presença de uma água sulfúrea alcalina. À semelhança do que se observa no semi-eixo negativo desse eixo, no presente semi-eixo negativo figuram as variáveis **Dure**, **SO4**, **Mg** e **Ca**, sendo os três últimos elementos indicadores de uma água mais superficial.

#### 6.2.4.4. Ensaio 2.2. (Amostras, captação AQ1)

Foi adotado o mesmo procedimento utilizado para as variáveis, registando-se as coordenadas referentes aos dois primeiros eixos fatoriais (Anexo 22).

#### Primeiro plano fatorial

#### Eixo F1



**Figura 50.** Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 25 variáveis por 19 amostras).

- Constata-se que no eixo F1, semi-eixo positivo, se projetam em correlação positiva as amostras **ai12**, **ae15** e **at15**;
- No semi-eixo negativo, projetam-se em correlação positiva as amostras **aa12**, **at13** e **an14**;
- Os dois grupos situam-se em oposição no eixo F1, logo, em correlação negativa evidente.

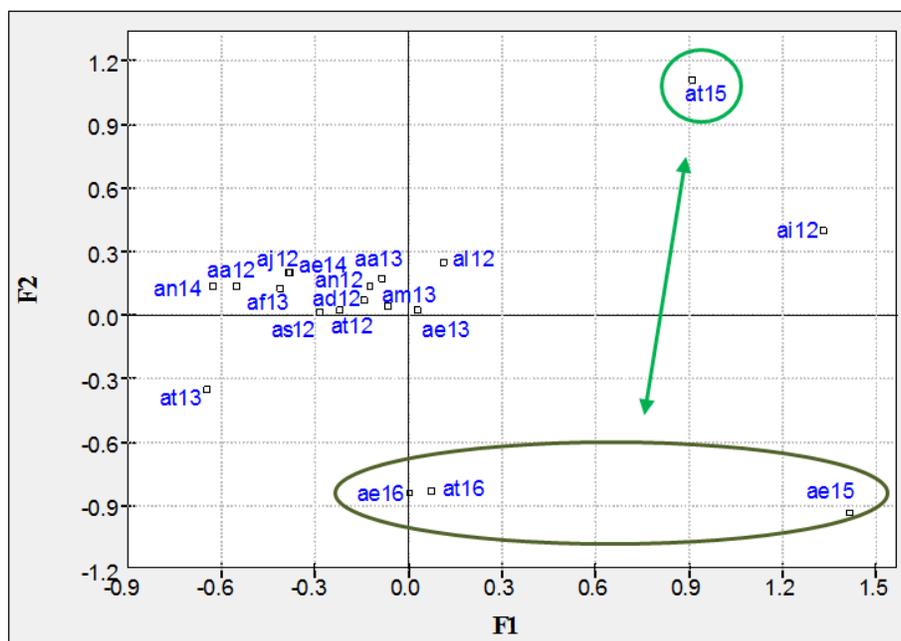
Observando a Figura 52, verifica-se uma clara distinção entre as amostras **at13** e **an14** (mais antigas), e as amostras **ae15** e **at15** (mais recentes); nota-se também uma diferença entre as amostras **aa12** e **ai12**.

A projeção destas amostras reflete a projeção das variáveis no eixo F1 da captação AQ1 (Figura 48, Ensaio 2.1.). Nessa figura, encontram-se projetadas no semi-eixo positivo as variáveis **SuTo**, **F** e **NO2**, e no semi-eixo negativo as variáveis **Alca**, **CO2**, **Rsec**, **Mtot**, **HCO3**, **ToAn**, **Na**, **NH4** e **ToCa**.

Consultando a matriz total de dados relativa à captação AQ1, constatam-se as seguintes variações:

- Para a data maio de 2012 (**ai12**), há reduções significativas de valores referentes às variáveis **Rsec**, **Mtot**, **HCO3**, **ToAn** e **Na**, e valores ligeiramente mais reduzidos para as **Alca**, **CO2**, e **ToCa**, quando comparados com os da data anterior (**aa12**);
- Nas datas janeiro e outubro de 2015 (**ae15** e **at15**), encontram-se variações respeitantes a diversas concentrações, em relação às datas anteriores (**at13** e **an14**); relativamente à primeira data de 2015, constata-se que as concentrações das variáveis **Rsec**, **Mtot**, **HCO3**, **ToAn** e **Na** são muito mais reduzidas, a da **ToCa** é ligeiramente mais reduzida e a da **NO2** é ligeiramente mais elevada; para a segunda data, observam-se concentrações bastante mais elevadas das variáveis **SuTo** e **F**, ligeiramente mais elevada para a **NO2**, muito mais reduzidas para as **HCO3** e **ToAn**, e ligeiramente mais reduzida para a **NH4**.

## Eixo F2



**Figura 51.** Projeção das amostras no primeiro plano factorial (Eixo F2) (matriz de 25 variáveis por 19 amostras).

- No semi-eixo positivo do eixo F2, dá-se a projeção isolada da amostra **at15**;
- No semi-eixo negativo, as amostras **ae15**, **ae16** e **at16** projetam-se em correlação positiva;
- Verifica-se uma forte correlação negativa entre estes dois grupos, devida ao facto de se encontrarem em oposição no eixo F2.

No eixo F1, encontram-se diferenças significativas entre valores referentes às amostras de 2015 e os valores de amostras mais antigas. No presente eixo (F2), verificam-se diferenças consideráveis entre valores relativos à segunda amostra de 2015 (**at15**) e valores da primeira amostra desse ano (**ae15**) e das amostras de 2016 (**ae16** e **at16**).

A projeção destas amostras traduz a projeção das variáveis no eixo F2 (Figura 49, Ensaio 2.1.). São projetadas nessa figura as variáveis **pH**, **F**, **CO3** e **SiO4** no semi-eixo positivo, e as **Dure**, **SO4**, **Mg**, **Ca** e **NH4** no semi-eixo negativo.

Pela consulta da matriz de dados total referente à captação AQ1, observa-se, para as datas janeiro de 2015 e janeiro e outubro de 2016 (amostras **ae15**, **ae16** e **at16**), concentrações mais

reduzidas das variáveis projetadas no semi-eixo positivo, e mais elevadas para as projetadas no semi-eixo negativo; constata-se a situação inversa para a data outubro de 2015 (**at15**).

Relativamente à amostra **ae15**, verificam-se concentrações ligeiramente mais elevadas para as variáveis **Mg** e **Ca**, que, sendo pontuais, não são significativas.

Para a amostra **at15**, os valores mais elevados para as variáveis **pH**, **F**, **CO3** e **SiO4**, e mais reduzidos para as **Dure**, **Mg**, **Ca** e **NH4** são pontuais (distintos dos das amostras **ae15**, **ae16** e **at16**). Constata-se um ligeiro aumento do valor do **pH**, sendo esta variação insignificante. As concentrações ligeiramente mais elevadas das variáveis **CO3** e **SiO4** são desprezáveis.

Quanto às amostras **ae15** e **at15**, nota-se na matriz de dados a existência de cinco valores anómalos e quatro variações ligeiras para a primeira, e de quatro valores anómalos e sete variações ligeiras para a segunda. Assim, infere-se que estas amostras apresentam diferenças relevantes entre si, estabelecendo-se entre elas uma correlação negativa. Ao mesmo tempo, constata-se que a quase totalidade das variações da amostra **at15** estabilizaram nas amostras de 2016, pelo que se verifica uma correlação negativa entre aquela e o grupo de amostras **ae16** e **at16** (correlacionadas positivamente entre si).

Para as datas janeiro e outubro de 2016 (**ae16** e **at16**), as mais recentes da matriz de dados, as concentrações muito elevadas das variáveis **Dure** e **SO4** são anómalas.

### **ENSAIO 3 (ACP Total)**

Este Ensaio diz respeito às captações FS2 e AQ1, consideradas em conjunto (ACP Total), tendo-se adotado o procedimento anterior. Seguindo o critério definido à partida, foram apenas considerados os dois primeiros eixos fatoriais, correspondentes a uma percentagem cumulativa de 71.80% (Anexo 23).

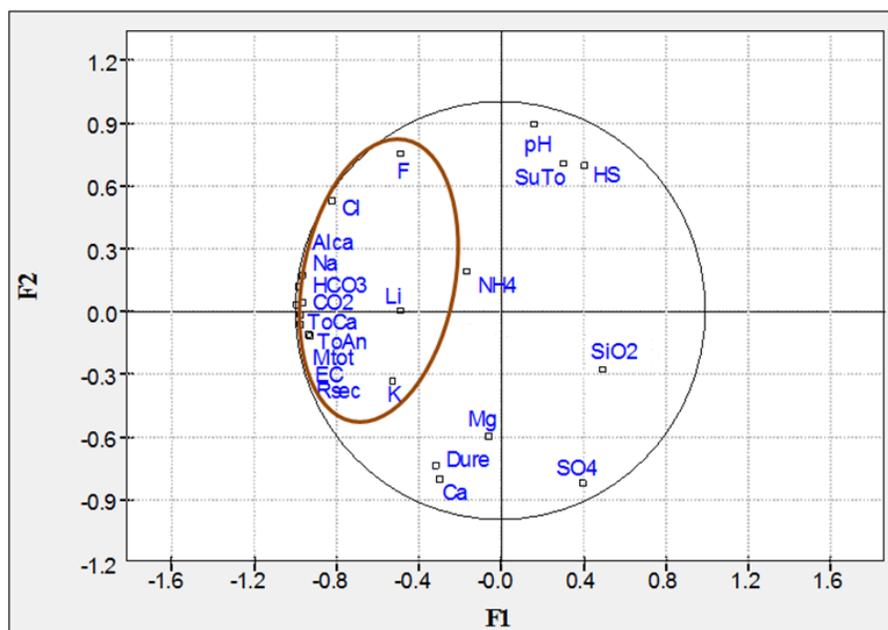
Tal como nos Ensaio 1 e 2, sendo essa percentagem superior à previamente definida, assumiram-se esses eixos como os mais importantes, logo, apresentam-se unicamente as projeções que lhes dizem respeito.

### 6.2.4.5. Ensaio 3.1. (Variáveis, ACP Total)

No Anexo 24, são apresentadas as coordenadas das variáveis referentes aos dois primeiros eixos fatoriais.

#### Primeiro plano fatorial

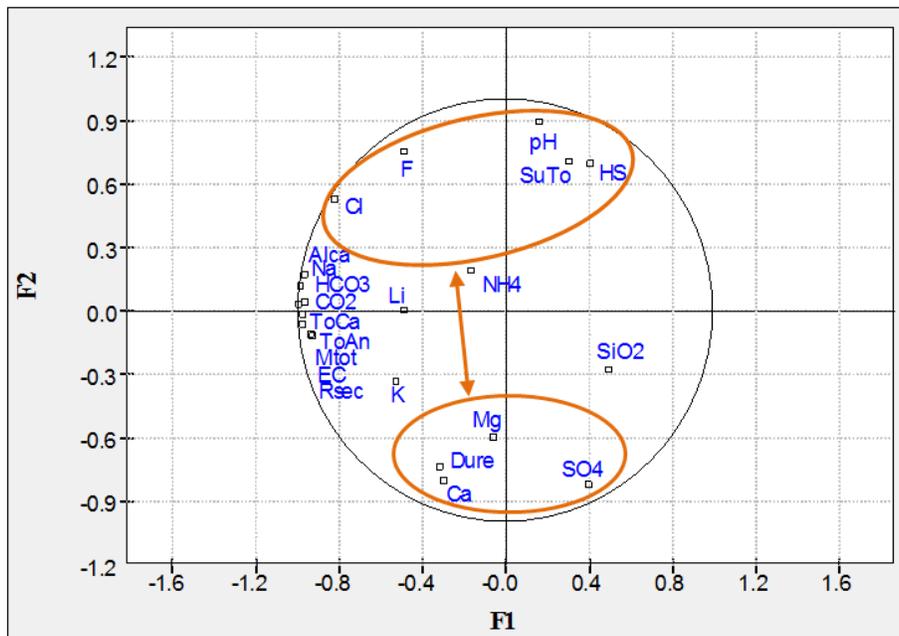
#### Eixo F1



**Figura 52.** Projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 22 variáveis por 59 amostras).

- No eixo F1, semi-eixo negativo, projetam-se em forte correlação positiva as variáveis **EC, Alca, CO2, Rsec, Mtot, F, Cl, HCO3, ToAn, Li (lítio), Na, K e ToCa.**

O presente eixo traduz a projeção das variáveis no eixo F1 dos Ensaio 1.1. e 2.1. (captações FS2 e AQ1, respetivamente). Deste modo, à semelhança das Figuras 44 e 48, também se verifica uma correlação positiva entre as variáveis **Alca, CO2, Rsec, Mtot, HCO3, ToAn, Na e ToCa** no semi-eixo negativo do eixo F1.

**Eixo F2**

**Figura 53.** Projeção das variáveis no primeiro plano fatorial (Eixo F2)  
(matriz de 22 variáveis por 59 amostras).

- Quanto ao semi-eixo positivo, projetam-se em correlação positiva as variáveis **pH**, **SuTo**, **F**, **Cl** e **HS**;
- No semi-eixo negativo, projetam-se em correlação positiva as variáveis **Dure**, **SO4**, **Mg** e **Ca**;
- Os dois grupos assinalados encontram-se em oposição ao longo do eixo F2 e, portanto, em forte correlação negativa.

Tal como o eixo F1, o presente eixo reflete a projeção das variáveis no eixo F2 dos Ensaios 1.1. e 2.1. . Neste eixo, constata-se a projeção das mesmas variáveis relativamente à projeção das do mesmo eixo do Ensaio 1.1. (Figura 45), com uma exceção: dado que foi apenas considerada para a captação FS2, a variável **Stot** não figura no semi-eixo negativo.

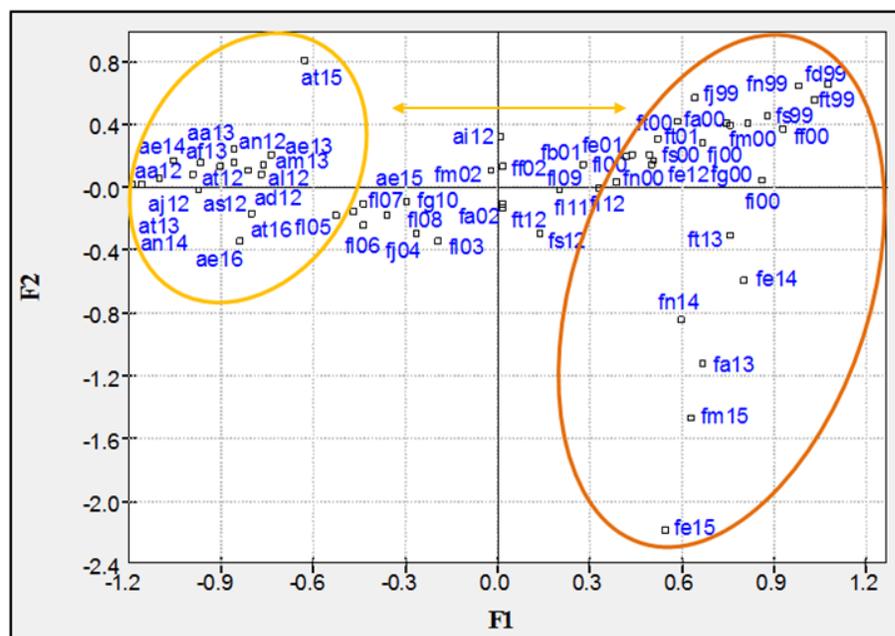
Como acontece no eixo F2 do Ensaio 2.1. (Figura 49), também se verifica a projeção das variáveis **pH** e **F** no semi-eixo positivo e das variáveis **Dure**, **SO4**, **Mg** e **Ca** no semi-eixo negativo.

### 6.2.4.6. Ensaio 3.2. (Amostras, ACP Total)

Utilizando-se o mesmo procedimento adotado para as variáveis, foram registadas as coordenadas relativas aos dois primeiros eixos fatoriais (Anexo 25). As amostras **fl00**, **fe01**, **ff02**, **fm02**, **fa02**, **fl03**, **fj04**, **fl06**, **fl07**, **fl08**, **fl09**, **fg10**, **fl11**, **fl12**, **fs12**, **ft12** e **ai12** não apresentaram nenhuma correlação com os respetivos eixos, pelo que não se elaboraram para elas quaisquer observações.

### Primeiro plano fatorial

#### Eixo F1



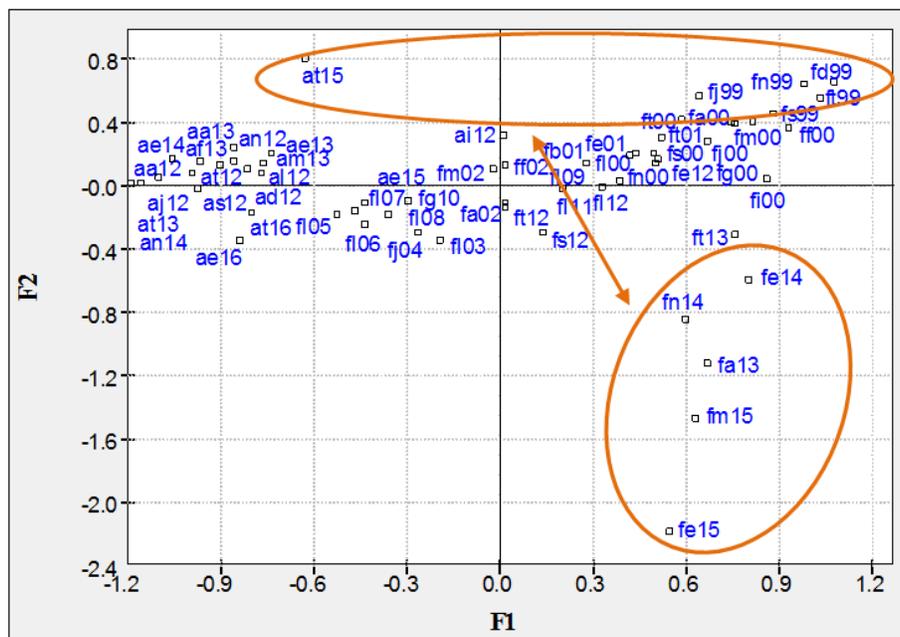
**Figura 54.** Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F1) (matriz de 22 variáveis por 59 amostras).

- No semi-eixo positivo (F1), projetam-se em correlação positiva as amostras **fj99**, **fs99**, **ft99**, **fn99**, **fd99**, **ff00**, **fm00**, **fa00**, **fi00**, **fj00**, **fg00**, **fn00**, **fs00**, **ft00**, **ft01**, **fe12**, **fa13**, **ft13**, **fe14**, **fn14**, **fe15** e **fm15**;

- No semi-eixo negativo, são as amostras **aa12, aj12, al12, as12, at12, an12, ad12, ae13, af13, am13, aa13, at13, ae14, an14, at15, ae16 e at16** que se projetam em correlação positiva;
- Estes dois grupos encontram-se em oposição ao longo do eixo F1, estabelecendo-se, pois, entre eles uma forte correlação negativa.

No semi-eixo positivo do eixo F1 encontram-se projetadas as amostras referentes à captação FS2 (**fj99 a fm15**), enquanto que no semi-eixo negativo do mesmo eixo se encontram representadas as correspondentes à captação AQ1 (**aa12 a at16**).

## Eixo F2



**Figura 55.** Projeção das amostras no primeiro plano fatorial (Eixo F2) (matriz de 22 variáveis por 59 amostras).

- No semi-eixo positivo (F2) projetam-se em correlação positiva as amostras **fj99, ft99, fn99, fd99 e at15**;
- No semi-eixo negativo projetam-se em correlação positiva as amostras **fa13, fe14, fn14, fe15 e fm15**;
- Os dois grupos indicados encontram-se em oposição ao longo do eixo F2 e, portanto, em forte correlação negativa.

No semi-eixo positivo constata-se a projeção de amostras mais antigas relativas à captação FS2 (ano 1999), projetando-se no semi-eixo negativo amostras mais recentes da mesma captação (anos 2013-2015). Neste, dá-se a projeção das mesmas amostras projetadas no mesmo semi-eixo do eixo F2 do Ensaio 1.2. (Figura 47).

As variações no eixo F2 do Ensaio 3.1. (Figura 53), referentes às variáveis **F**, **SuTo** e **Dure**, ocorreram para a amostra **at15**, a única relativa à captação AQ1 presente neste eixo. Esta amostra está projetada no semi-eixo positivo, encontrando-se as amostras **fe15** e **fm15** (do mesmo ano e referentes à captação FS2) projetadas no semi-eixo negativo; conclui-se assim que existem diferenças significativas entre as concentrações de ambas as captações.

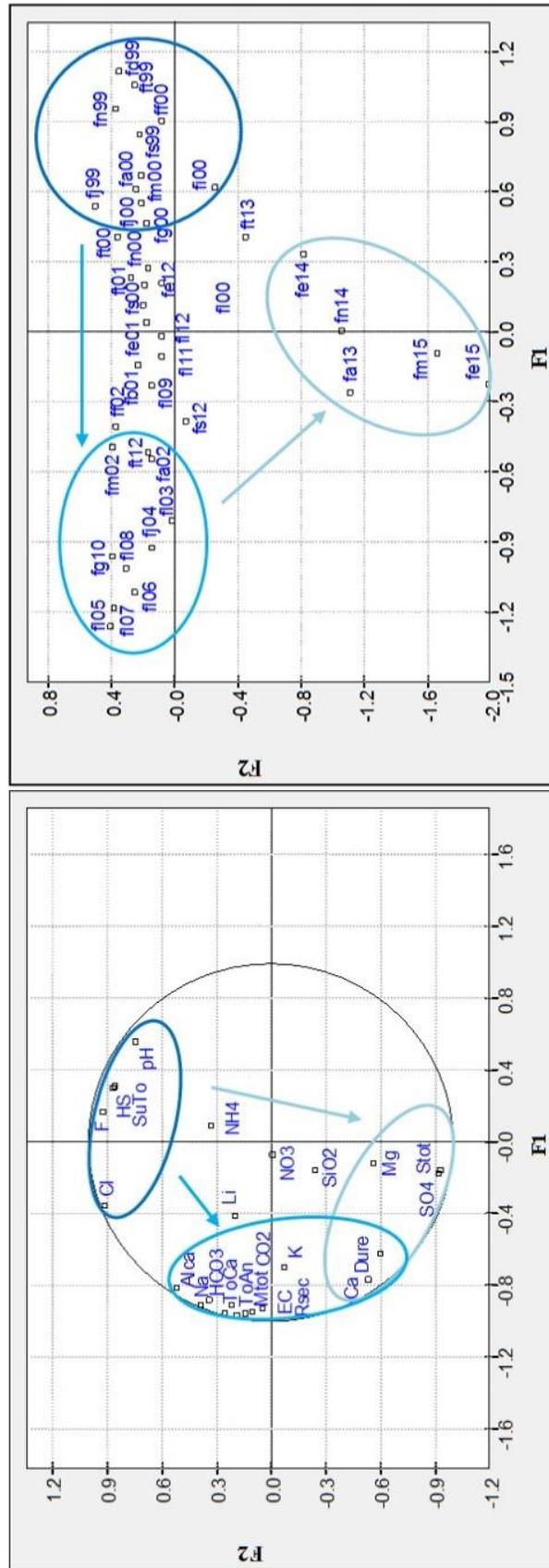
#### **6.2.5. Discussão dos resultados**

Em primeiro lugar, foi analisado o primeiro plano fatorial relativo às variáveis e amostras, inicialmente para a captação FS2, de seguida para a captação AQ1 e por fim para a combinação de ambas (ACP Total) (Figuras 56, 57 e 58).

Foi depois avançada uma hipótese a fim de tentar explicar o fenómeno em estudo, tendo sido elaborado, para esse efeito, um esquema adaptado do modelo hidrogeológico do aquífero.

#### **Primeiro plano fatorial**

##### **Captação FS2**



**Figura 56.** Projeção das variáveis e amostras no primeiro plano fatorial, eixos F1/F2 (captção FS2) (matriz de 24 variáveis por 40 amostras).

O grupo de amostras relativo aos anos de 1999 e 2000 (**fj99** a **fj00**) corresponde ao grupo de variáveis **pH**, **SuTo**, **HS**, **F** e **Cl**, as quais representam características hidrogeoquímicas próprias de uma água sulfúrea alcalina. Assim, é evidente neste período uma elevada estabilidade da água da captação.

O grupo de amostras mais recentes da década de 2000 (**fm02** a **ft12**) corresponde ao grupo de variáveis **EC**, **Alca**, **Dure**, **CO<sub>2</sub>**, **Rsec**, **Mtot**, **HCO<sub>3</sub>**, **ToAn**, **Na**, **K**, **Ca** e **ToCa**, o qual contém elementos típicos de uma água superficial. Neste período, verificou-se uma redução do valor do pH e um aumento das concentrações dos elementos do presente grupo.

No capítulo *Hidroquímica*, foi já dito que Canto (2001), face à intensa pluviosidade registada durante os quatro meses finais do processo de colheita de amostras (ou seja, durante os meses de setembro a dezembro de 2000), refere que ocorreu uma mistura com águas pluviais, facilitada pelo tipo de bombagem efetuada. Após a realização de trabalhos de impermeabilização e a partir de duas análises químicas realizadas em outubro de 2001, a autora constatou que o problema persistia.

O pH de emergência indica o nível de ataque à rocha, logo, quanto mais elevado for o seu valor, mais próxima está a solução emergente das características de solução profunda (Calado, 2001). Comparativamente à água sulfúrea, as águas superficiais apresentam um pH mais ácido; deste modo, uma mistura de águas termais com águas pluviais conduziu à diminuição do pH da água da captação.

Segundo Canto (2001), o fenómeno de mistura levou a um enriquecimento em iões alcalinos, o que justifica o aumento observado das concentrações de sódio e potássio.

Quanto ao CO<sub>2</sub> total, bicarbonato e cálcio, admite-se que, ou as águas pluviais se encontram enriquecidas nesses elementos, ou, sendo o seu pH mais ácido, pode ter ocorrido um ataque químico à rocha que tenha provocado a sua meteorização, com a conseqüente libertação de elementos característicos das rochas graníticas para a água da captação; verificam-se, então, aumentos das respetivas concentrações.

Em 1999, o caudal de bombagem desta captação era superior a 5 l/s, tendo sido reduzido para 2 l/s em 2001, de forma a minimizar a situação de mistura.

Assim, o contraste entre os dois grupos de amostras mencionados permite inferir que os parâmetros físico-químicos globais e as concentrações de aniões e de catiões da água de FS2 variaram ao longo do tempo, sendo que as variações se começaram a fazer sentir a partir de março de 2002 (amostra **fm02**), estendendo-se até outubro de 2012 (amostra **ft12**).

O grupo de amostras da presente década (amostras **fa13** a **fm15**) corresponde ao grupo de variáveis **Dure**, **Stot**, **SO4**, **Mg** e **Ca**, correspondendo as três últimas variáveis a elementos químicos característicos de uma água superficial.

Verificou-se neste período uma redução do valor do pH e das concentrações das variáveis **SuTo**, **HS**, **F** e **Cl**, e um aumento das concentrações das **Dure**, **Stot**, **SO4**, **Mg** e **Ca**. Visto que as águas superficiais apresentam um pH mais ácido, já foi dito que uma mistura de águas faria diminuir o pH da água da captação.

A partir da leitura do Quadro 4 (tabela da autoria de Hem (1985)), inserido no subcapítulo *Hidrologia*, pode inferir-se que a mistura desta água sulfúrea com águas superficiais, neste caso provenientes do Coa, levaria ao fenómeno de diluição; ou seja, a sua mistura com águas do rio, menos mineralizadas, provocaria uma redução das concentrações de diversos elementos. De acordo com esse quadro, e comparativamente à água sulfúrea estudada, as águas de um rio apresentam concentrações muito reduzidas em fluoretos e cloretos, verificando-se então uma redução das concentrações destes elementos na água da captação.

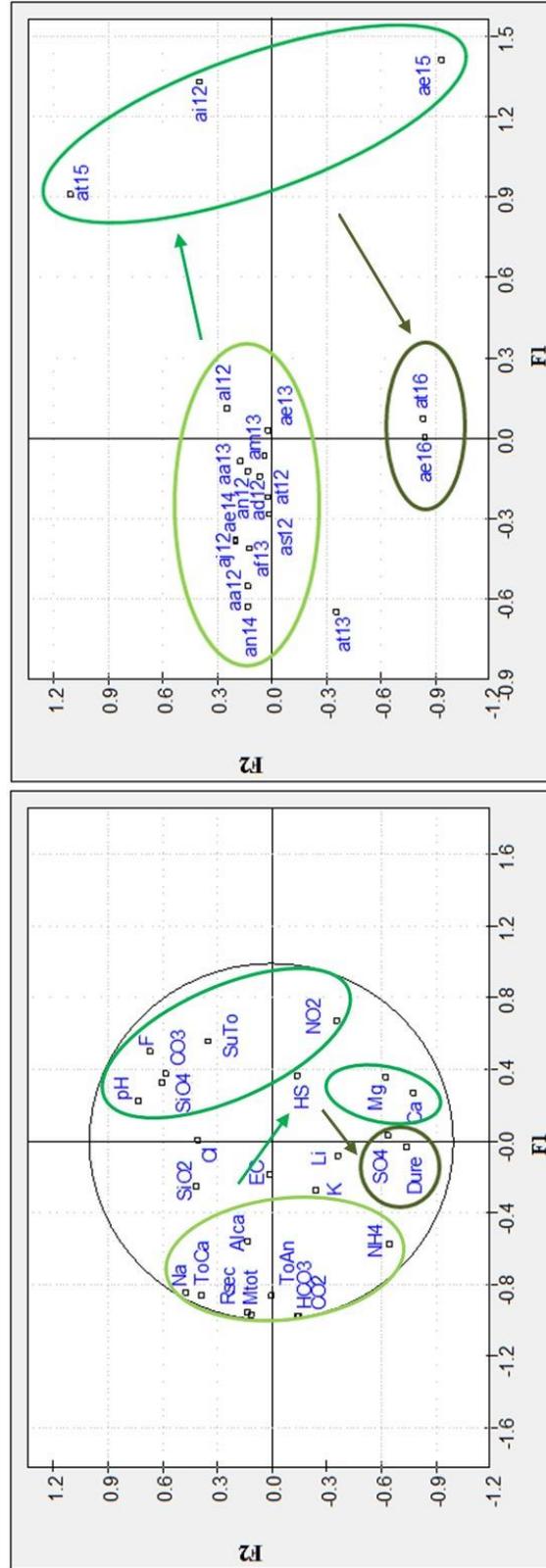
Como já mencionado no capítulo *Hidroquímica*, Canto (2001) refere que a mistura da água de FS2 com águas superficiais, carregadas em oxigénio, levou à oxidação do hidrogenossulfureto, provocando uma redução da sua concentração e, por consequência, da concentração de sulfuração total (paralelamente, o fenómeno da diluição também contribuiu para esta redução). As águas superficiais encontram-se igualmente carregadas em sulfatos, levando a um aumento da concentração de sulfato e, por conseguinte, da concentração de enxofre total. No subcapítulo *Captações existentes*, foi mencionada a existência de zonas oxidadas nas tubagens da captação FS2, bem como a presença de óxidos de enxofre nessas tubagens. Deste modo, as considerações apresentadas por Canto (2001) e Guedes (2015) explicam as correlações previamente referidas.

Ainda de acordo com o Quadro 4, um rio apresenta, em média, concentrações de cálcio e magnésio mais elevadas do que as que se encontram numa água sulfúrea; assim, uma mistura da água da captação FS2 com água proveniente do rio Coa levaria a um enriquecimento nestes elementos. Por sua vez, tal como referido no mesmo subcapítulo, Morais (2012) atribui a existência de teores mais elevados de magnésio, entre outros fatores, à mistura com águas de recarga, que apresentam conteúdos superiores deste elemento, aumentando a sua concentração.

Por isso, a partir de abril de 2013 e até março de 2015, devido à provável mistura da água de FS2 com águas do rio Coa, verificou-se a perda de características sulfúreas específicas da água da captação.

Uma vez que as variações observadas no plano fatorial F1/F2 são constantes ao longo do tempo, constata-se que o padrão hidrogeoquímico da água começou a alterar-se de modo progressivo. Por consequência, este plano mostra uma evolução hidrogeoquímica completa da água, desde 1999 até 2015.

### **Captação AQ1**



**Figura 57.** Projeção das variáveis e amostras no primeiro plano fatorial, eixos F1/F2 (captção AQ1) (matriz de 25 variáveis por 19 amostras).

As primeiras 15 análises químicas presentes na matriz total de dados desta captação foram realizadas no LNEG (amostras **aa12** a **an14**). Desse grupo de amostras, a **ai12** é a única que apresenta diversos valores anómalos e outros com variações ligeiras (reduções de valores referentes às variáveis **Alca**, **CO2**, **Rsec**, **Mtot**, **HCO3**, **ToAn**, **Na** e **ToCa**). Visto que todas estas variações se fizeram sentir para uma única data (tendo estabilizado na seguinte, **aj12**), infere-se que as análises efetuadas por este laboratório são muito coerentes entre si.

Quanto às duas amostras de 2015 (**ae15** e **at15**), e à semelhança do caso da amostra **ai12**, algumas variações das suas concentrações são acentuadas e outras, ligeiras, todas elas pontuais, tendo estabilizado para as datas seguintes (**ae16** e **at16**); portanto, conclui-se que alguns dos seus valores são anómalos, apresentando outras variações ligeiras. A título exemplificativo, encontra-se registado um aumento muito significativo da concentração de sulfuração total, não acompanhado de um aumento da concentração de hidrogenossulfureto, o qual é o anião dominante relativamente às formas de enxofre reduzido; uma vez que esta situação é impossível, confirma-se que o valor mais elevado da variável **SuTo** é anómalo.

O SAGILAB foi apenas responsável pelas duas análises datadas de 2015, as quais contêm diversos valores anómalos e outros com variações pouco relevantes (de forma geral, há aumentos das concentrações de **pH**, **F**, **SuTo**, **CO3**, **SiO4**, **Mg**, **Ca** e **NO2**, e reduções das concentrações de **Alca**, **CO2**, **Rsec**, **Mtot**, **HCO3**, **ToAn**, **Na**, **NH4** e **ToCa**). Assim, as amostras deste laboratório revelam bastantes incongruências relativamente às restantes.

O laboratório IAREN foi somente responsável pelas duas análises de 2016; como os valores anómalos se verificam apenas para duas variáveis (**Dure** e **SO4**), essas incongruências não se afiguram significativas.

Deste modo, é possível que as incoerências se devam a diferentes métodos de amostragem utilizados pelos três laboratórios atrás mencionados. Não se registando qualquer padrão, deduz-se que não se verifica qualquer fenómeno observável nesta captação. Contrariamente ao que sucede em FS2, a situação indicia uma elevada estabilidade química da água de AQ1, confirmando o que foi concluído por Santos (2013) e referido no capítulo *Hidroquímica*.



Podem encontrar-se no semi-eixo positivo do eixo F1 as amostras relativas à captação FS2 e no semi-eixo negativo desse eixo, as amostras referentes à AQ1. Assim, é notória uma clara separação entre as amostras de ambas as captações, indiciando este plano fatorial que as concentrações das características físico-químicas das respetivas águas são muito distintas entre si.

Quanto a este eixo, quer o grupo de amostras **fm02** a **ft12** da captação FS2, quer o grupo, previamente referido, de amostras da captação AQ1 correspondem ao grupo de variáveis **EC, Alca, CO<sub>2</sub>, Rsec, Mtot, F, Cl, HCO<sub>3</sub>, ToAn, Na** e **ToCa**. No grupo de amostras de FS2, verificam-se concentrações mais elevadas destas variáveis, ao que tudo indica por causa do fenómeno de mistura da sua água com águas pluviais; relativamente à captação AQ1, estas concentrações são mais reduzidas, devido à presença de vários valores anómalos.

Consultando a matriz de dados total, observa-se igualmente um ligeiro aumento da concentração de potássio e lítio na água de FS2, pelo que se constata a projeção destas variáveis no semi-eixo negativo. Como já referido a propósito da projeção das variáveis e amostras no primeiro plano fatorial para esta captação (Figura 56), o fenómeno de mistura da sua água com águas pluviais levou a um enriquecimento em iões alcalinos, como por exemplo o sódio, o potássio e o lítio (correlação positiva entre as variáveis **Na, K** e **Li**); à semelhança do potássio, o lítio é também bastante comum em solos graníticos, pelo que se considera que este aumento está relacionado com a meteorização da rocha, decorrente da dita mistura, ocorrendo a libertação deste elemento para a água de FS2. Devido à mistura, esta água apresenta concentrações mais reduzidas de fluoretos e cloretos, pelo que se constata a projeção das variáveis **F** e **Cl** no semi-eixo negativo.

No entanto, dado que são progressivas, as variações identificadas na água de FS2 têm muito mais relevo comparativamente às da água de AQ1, visto que as variações desta última se devem à presença de valores anómalos e a flutuações de valores normais que se verificam ao longo do tempo.

Quanto ao eixo F2, uma vez que o presente ensaio diz respeito aos dados de ambas as captações e que esta situação é praticamente igual à observada para o eixo F2 da captação FS2 (Figura 47: projeção das variáveis **pH, SuTo, F, Cl** e **HS** no semi-eixo positivo e das

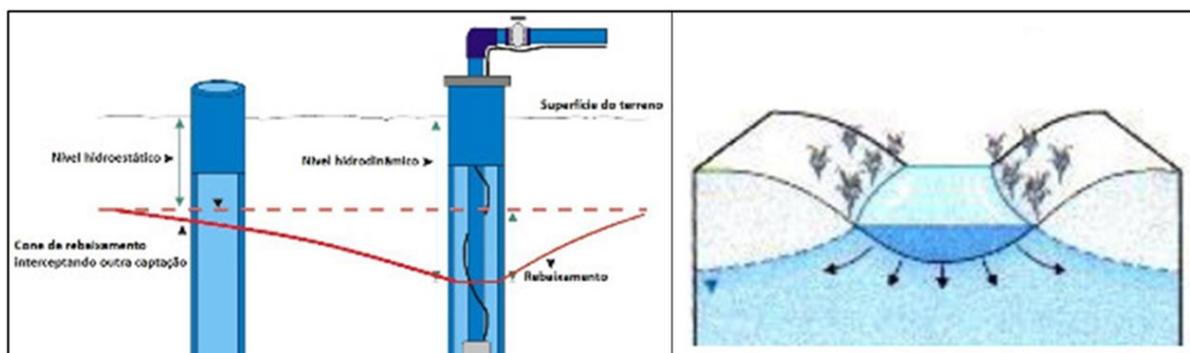
variáveis **Dure**, **SO<sub>4</sub>**, **Mg** e **Ca**, no semi-eixo negativo; Figura 49: projeção das amostras **fa13**, **fe14**, **fn14**, **fe15** e **fm15** no semi-eixo negativo), comprova-se que as variações observadas na água desta captação são muito mais relevantes do que as observadas em AQ1.

Ainda relativamente a este eixo, constata-se a projeção das amostras **fj99**, **ft99**, **fn99** e **fd99** no semi-eixo positivo. Mediante o que foi referido anteriormente, a correlação negativa entre os dois grupos de amostras da captação FS2 permite inferir que, em 1999, as concentrações da sua água eram estáveis, e que a partir de abril de 2013 se verificou a perda das suas características hidrogeológicas.

#### 6.2.6. Hipótese colocada para a problemática em estudo

A partir da análise de todos os elementos recolhidos, parece pertinente colocar a hipótese que se segue: bombeamentos da água da captação AQ1 terão provocado um rebaixamento excessivo do nível hidrodinâmico da água da FS2 (de -17.05m para -38.75m, que se considera ser o valor mínimo lido pela sonda). Deste modo, para restabelecer o equilíbrio hidrodinâmico, a água proveniente do rio Coa, percolando através da rede de diaclases local, terá atingido a que é captada pelo furo FS2, verificando-se assim uma mistura de águas.

Na Figura 59, encontra-se representado um exemplo do rebaixamento do nível piezométrico de uma captação, afetando o nível de outra captação; a mesma figura mostra ainda um exemplo de recarga de um aquífero por parte de um rio.



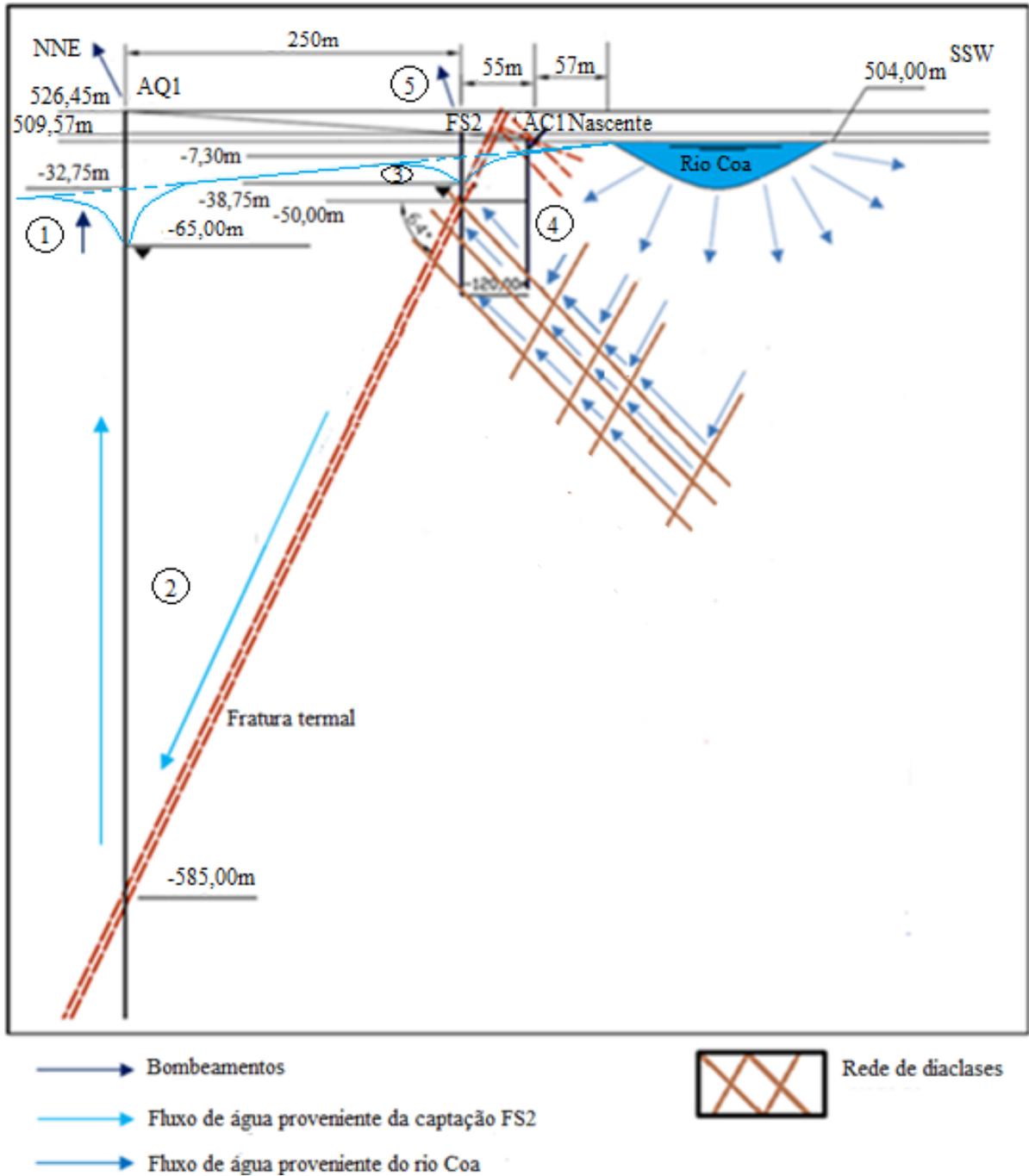
**Figura 59.** Interferência do rebaixamento do nível piezométrico de uma captação (à esq.) e recarga de um aquífero por parte de um rio (à dir.)  
(imagens adap. do *site* Teófilo Freitas, Lda, 2017 e de Tucci e Cabral, 2003).

Deduz-se que, quanto maior o rebaixamento do nível, mais a influência do rio se terá feito sentir na água de FS2, tendo como consequência a diluição dos aniões e catiões desta água, ou seja, a redução das concentrações de elementos característicos de uma água sulfúrea alcalina; e ainda um aumento das concentrações de elementos próprios de uma água superficial, neste caso proveniente do rio Coa.

### **Esquema representativo da hipótese colocada**

A fim de representar graficamente a hipótese equacionada para dar resposta à problemática desta dissertação, foi elaborado o esquema que se segue (Figura 60), adaptado do modelo hidrogeológico concebido para o aquífero mineral em estudo.

Este esquema pretende mostrar as diversas fases do processo de mistura de águas, envolvendo as águas sulfúreas das captações AQ1 e FS2, e água superficial proveniente do rio Coa.



**Figura 60.** Esquema representativo da hipótese colocada para a resolução do problema, a partir do modelo hidrogeológico, sem escala (adap. de Cortez, 2013).

As etapas representadas são as seguintes:

1. Rebaixamento do nível piezométrico da captação AQ1 (de -32.75m, nível hidrostático, para -65.00m, nível hidrodinâmico), causado por bombeamentos efetuados a partir de abril de 2013, alterando o equilíbrio hidrodinâmico local;
2. Passagem da água da captação FS2 para a AQ1 através da fratura central termal, orientada a NNE-SSW;
3. Rebaixamento do nível piezométrico da captação FS2, de -17.05m para -38.75m, causado, não só pelo início da época termal, mas sobretudo pelos bombeamentos na captação AQ1 (uma vez que o nível máximo de exploração de FS2 é de -30.85m, é possível considerar que ocorreu um rebaixamento excessivo);
4. De modo a estabelecer um novo equilíbrio hidrodinâmico, a interação água superficial/água subterrânea modifica-se: a água do rio Coa passa a percolar através da rede de diaclases<sup>2</sup> local, recarregando o aquífero (a principal família de diaclases é perpendicular à fratura termal, encontrando-se orientada a WNW-ESE);
5. A água agora captada em FS2 resulta da mistura entre a água sulfúrea e água superficial proveniente do Coa. Durante os meses mais chuvosos, uma parte da água da recarga poderá ser proveniente da precipitação.

## **7. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS**

### **7.1. Conclusões**

Diversas evidências, referenciadas por outros estudos, apontam para a ocorrência de um fenómeno de mistura da água sulfúrea da captação FS2 com águas superficiais, como por exemplo:

1. As referências de Canto (2001 e 2002) ao facto de ter havido nos anos 2000-2001 uma mistura com águas pluviais, facilitada pela circunstância de o furo ter sido aberto próximo de uma fratura de descompressão, situação que se manteve após os trabalhos de impermeabilização realizados (donde se conclui que a proteção da captação foi insuficiente);

---

<sup>2</sup> Um dos tipos de armadilhas hidrogeológicas representadas na Figura 4.

2. A existência de soldaduras oxidadas no furo e a presença de óxidos de enxofre, assinaladas por Guedes (2015);
3. Uma redução dos valores dos parâmetros temperatura e condutividade elétrica, igualmente registada por Guedes (2015).

O balanço hídrico regional efetuado, relativo a um período de 30 anos, revelou que a precipitação foi, geralmente, pouco abundante na zona estudada, que pelas suas características pode ser considerada relativamente árida.

O estudo da precipitação mensal para a cidade de Pinhel (1999-2015) aponta também para quantidades normalmente reduzidas, que terão tido, contudo, alguma influência no fenómeno de perda de sulfuração observado, particularmente em outubro e dezembro de 2013 (em que se registaram aumentos, pouco significativos, de precipitação). No entanto, é de frisar que essa perda já começara a fazer-se sentir, de forma progressiva, alguns meses antes (em abril de 2013), mantendo-se em meses de estiagem.

Assim, mediante os resultados do balanço hídrico regional e do estudo da precipitação mensal, pode inferir-se que este parâmetro teve pouca influência no fenómeno de perda de sulfuração, não sendo o principal fator responsável pela sua ocorrência.

Colocou-se então a hipótese de a abertura da nova captação AQ1 ter tido influência na captação FS2. Assim, a partir de abril de 2013 e coincidindo praticamente com o início da época termal (em maio), bombeamentos da água no furo AQ1 terão levado ao rebaixamento excessivo do nível piezométrico de FS2. Como consequência e a fim de restabelecer o equilíbrio hidrodinâmico, terá ocorrido uma interação rio-aquífero, resultando numa recarga da água da captação por parte do Coa, que se encontra a apenas 112 metros de distância e apresenta um caudal elevado durante o inverno (pois tem uma época de abundância quando a precipitação é elevada). É de notar que as águas do rio são pouco mineralizadas e se encontram carregadas em oxigénio.

Decorrente desta mistura de águas, terá então ocorrido um fenómeno de diluição, levando à redução da concentração de alguns elementos, entre os quais o hidrogenossulfureto, principal espécie responsável pela concentração de sulfuração total. Aliada a esse fenómeno, ter-se-á

verificado também a oxidação daquele elemento, levando à redução da respetiva concentração e, por consequência, da concentração da sulfuração total.

Utilizando métodos da estatística multivariada, foi possível examinar as análises químicas efetuadas, em diversos momentos, às águas das captações existentes em Almeida. Os estatísticos básicos possibilitaram a deteção de diversos valores anómalos, uns que permitiram posteriormente encontrar padrões passíveis de explicar certos fenómenos, outros que poderão corresponder a erros de medição ou a diferentes métodos de amostragem, não estando relacionados com a ocorrência de qualquer fenómeno.

Relativamente aos fenómenos apontados, descobriram-se padrões que confirmaram o que havia sido sugerido por Canto (2001 e 2002), ou seja, a mistura da água de FS2 com águas pluviais (anos 2000-2001), levando a uma redução das concentrações de hidrogenossulfureto e, por conseguinte, da sulfuração total.

A análise do plano fatorial respeitante a esta captação permitiu inferir que, a partir de março de 2002, se começaram a fazer sentir de forma mais significativa os efeitos da precipitação ocorrida sobre a água da captação. A partir do ano de 2013, constatou-se uma mistura dessa água com águas pluviais apenas em quantidades reduzidas, colocando-se a hipótese de ocorrer uma mistura com águas de uma outra proveniência, isto é, de as águas do rio Coa constituírem o principal fator responsável pela perda de sulfuração em FS2.

Por outro lado, o estudo do plano fatorial relativo à captação AQ1 evidenciou a existência de diversos valores anómalos e de variações ligeiras de outros valores, não se verificando nenhum fenómeno observável, pelo que se concluiu, corroborando a opinião de Santos (2013), que a água desta captação apresenta uma elevada estabilidade química.

Entretanto, a análise do plano fatorial referente à ACP Total mostrou que o eixo F2 do Ensaio 3 era muito semelhante ao mesmo eixo do Ensaio 2 (captação FS2). Sendo progressivas, as variações observadas nesta captação são muito mais relevantes do que as de AQ1, que provêm de valores anómalos e de variações ligeiras, todas pontuais.

Depreende-se então que o isolamento da captação AQ1 se revelou eficaz, ao contrário do que sucedeu com o da FS2; note-se que o isolamento desta foi efetuado até uma profundidade de

53m, tendo Guedes (2015) colocado a hipótese de a água superficial ter entrado no furo através dos tubos ralos (aos 60m). Fica assim demonstrada a importância de se proceder ao isolamento a uma profundidade adequada, de forma a evitar este tipo de situações.

Acresce ainda que as águas subterrâneas com qualidade, apropriadas para uso humano, são cada vez mais escassas no planeta, pelo que se torna absolutamente essencial uma boa gestão da sua exploração.

## **7.2. Perspetivas futuras**

No âmbito deste trabalho, foram levantadas questões e colocadas algumas hipóteses que, dada a escassez de tempo para a sua realização, não puderam ser devidamente confirmadas.

Sugere-se assim a elaboração futura de um estudo aprofundado da fraturação do maciço, bem como um controlo do caudal do rio Coa, em diferentes pontos do seu curso, a montante e a jusante da área de concessão termal, de modo a verificar possíveis perdas de caudal deste rio. A realização do estudo decorreria em períodos de estiagem, de forma a reduzir as variáveis que o pudessem influenciar.

Seria também desejável efetuar colheitas de águas do rio e da precipitação, para obtenção de amostras que permitissem desenvolver a modelação hidrogeoquímica do sistema.

Assim, seria possível responder de um modo mais eficaz às interrogações acerca de uma eventual mistura da água mineral da captação FS2 com águas pluviais e/ou águas provenientes de recarga lateral do rio Coa.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- Almeida, C., Mendonça, J. J. L., Jesus, M. R. e Gomes, A. J., (2000) – *Sistemas Aquíferos de Portugal Continental*. Centro de Geologia da Fac. Ciências Univ. Lisboa, Instituto da Água, Vol. I: 1-133.
- Barreto, A. B. C., (2010) – *Avaliação de Recarga e de Sustentabilidade de Recursos Hídricos Subterrâneos de uma Micro-bacia usando Modelagem Numérica*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 201 pp.
- Brochet, P. e Gerbier, N., (1974) – *L'evapotranspiration. Aspect agro-météorologique, evaluation pratique de l'evapotranspiration potentielle*. S. M. M. Climatologie, Paris Ed. (édition revue et complétée).
- Calado, C. e Almeida, C., (1993) – *Geoquímica do flúor em águas minerais da zona Centro-Ibérica*. In IX Semana de Geoquímica de Língua Portuguesa e II Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Memórias Nº 3 da Universidade do Porto, Ed. F. Noronha, M. Marques e P. Nogueira, Porto, 319-323.
- Calado, C., (2001) – *A ocorrência de água sulfúrea alcalina no maciço hespérico: quadro hidrogeológico e quimiogénese*. Tese de Doutorado, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 462 pp.
- Canto, M. J., (2001) – *Estudo físico-químico completo da água do furo FS2 das Termas da Fonte Santa (Almeida)*. Instituto Geológico e Mineiro, Porto, 10 pp.
- Canto, M. J., (2002) – *Apreciação do comportamento químico da água do furo FS2 das Termas de Almeida após os trabalhos de beneficiação da captação*. Instituto Geológico e Mineiro, Porto, 3 pp.
- Carvalho, J., (2006) – *Prospecção e pesquisa de recursos hídricos subterrâneos no Maciço Antigo Português: linhas metodológicas*. Tese de Doutorado,

Departamento de Geociências, Faculdade de Ciências da Universidade de Aveiro, 292 pp.

- Carvalho, M. R. e Almeida, C., (1989) – *HIDSPEC, um programa de especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha*. Geociências, Revista da Universidade de Aveiro, Vol. 4 (2): 1-22.
- Carvalho, M. R., Cruz, J. V., Almeida, C. e Silva, M. O., (1990) – *Hidrogeoquímica das águas dos granitos hercínicos das Beiras*. Geolis, Revista da Secção de Geologia Ec. e Aplicada, Vol. IV (1,2): 229-248.
- Cavalheiro, A. A. T., (2008) – *Apontamentos da Disciplina de Hidrogeologia*. Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 147 pp.
- Chatterjee, S., Hadi, A. S. e Price, B., (2000) – *Regression analysis by exemple*. 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc, 359 pp. ISBN: 0-471-31946-5.
- Cortez, J. A. S., (2012) – *Noções elementares de Hidrogeologia*. Cap. V do livro *Águas Minerais Naturais e de Nascente da Região Centro*. Coordenador José A. Simões Cortez, Ed. Mare Liberum, FEDRAVE, Aveiro, pp: 93-105. ISBN: 978-972-8046-17-0.
- Cortez, J. A. S., (2013) – *Fonte Santa de Almeida: Aquífero Hidromineral HM-3 Plano de exploração – 1<sup>a</sup> Revisão*, 22 pp.
- Davis, J. C., (1973) – *Statistics and data analysis in geology*. 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., 646 pp. ISBN-13: 978-0471198956.
- Dias, R., Rocha, R. B., Kullberg, J. C., Ribeiro, A. e Fonseca, M. A., (2014) – *Os ciclos de Wilson numa perspectiva da CPLP: um contributo para o ensino da Geologia nos países lusófonos*. Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Comunicações Geológicas 101, Especial III, 1251-1253.

- Faure, G., (1998) – *Principles and applications of geochemistry*. 2<sup>nd</sup> Ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 625 pp. ISBN: 0-02-336450-5.
- Fernandes, L. F. P., (2011) – *Balanço hídrico na bacia experimental do rio Fervença*. Escola Superior de Educação, Instituto Politécnico de Bragança, 16 pp.
- Fernando, A. M. M. P., (2014) – *Análise fatorial para variáveis ordinais*. Dissertação de Mestrado em Modelação, Análise de Dados e Sistemas de Apoio à Decisão. Faculdade de Economia da Universidade do Porto, 99 pp.
- Ferreira, A., (2000) – *Dados geoquímicos de base de sedimentos fluviais de amostragem de baixa densidade de Portugal Continental: estudo de factores de variação regional*. Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 234 pp.
- Ferreira, M. R. N., (2013) – *Evolução hidrogeoquímica das águas sulfúreas de Entre-os-Rios: avaliação preliminar*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Geotécnica. Departamento de Geotécnica, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 128 pp.
- Fetter, C. W., (2001) – *Applied Hydrogeology*. 4<sup>th</sup> Ed., Prentice Hall, New Jersey, 598 pp. ISBN: 0-13-088239-9.
- Fiúza, A., (2003) – *Aquisição e Análise de Dados. Texto pedagógico para uma disciplina do 3º ano de Engenharia de Minas e Geo-Ambiente*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 143 pp.
- Gama, A., Smit, H., Berliner, A., Figueiredo, F., Gaspar, P., Garzón, J., Maia, M. J., Marques, H. S. e Cosme, J., (2010) – *Plano de Gestão: Área Protegida Privada Faia Brava 2009-2019*. Associação Transumância e Natureza, 218 pp.
- Góis, J., (1993) – *Técnicas Geomatemáticas Aplicadas ao Tratamento de Dados da Prospecção Sísmica de Petróleos*. Dissertação de Mestrado, Departamento de

Engenharia de Minas, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, 149 pp.

- Góis, J., (2002) – *Contribuição dos Modelos Estocásticos para o Estudo da Climatologia Urbana*. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia de Minas, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 685 pp.
- Gonçalves, L. L. F., (2016) – *Caracterização e Exploração do sistema hidromineral sulfúreo das Caldas de Carlão*. Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 128 pp.
- Guedes, J., (2010) – *Execução de Um Furo de Captação Profundo na Fonte Santa em Almeida: Furo AQ1*. AQUALIS - Captações-Hidrogeologia e Sondagens Lda, 7 pp.
- Guedes, J., (2015) – *Realização de diagrfias de condutividade e temperatura e inspeção com câmara de vídeo do furo FS2 nas Termas da Fonte Santa – Almeida*. GEOTEC, Estudos geotécnicos e hidrogeológicos, 5 pp.
- Hem, J. D., (1985) – ‘*Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*’. Water Supply Paper 2254, 3<sup>rd</sup> Ed., US Geological Survey, Washington D.C., 263 pp.
- Horst, P., (1965) – *Factor Analysis of Data Matrices*. New York: Holt, Rinehart & Winston, Inc. ISBN-13: 9780030502507.
- Jolliffe, I. T., (2002) – *Principal Component Analysis*. 2<sup>nd</sup> Ed., Springer-Verlag, New York, 487 pp. ISBN: 0-387-95442-2.
- Jorge, M. A. G., (2009) – *Geomorfometria da bacia hidrográfica do rio Côa*. Instituto de Geografia e de Ordenamento do Território, Universidade de Lisboa, 53 pp.

- Lamas, R., Pereira, A. e Neves, L., (2015) – *Avaliação do potencial de exalação em gás radão e atividade em 226Ra em rochas graníticas hercínicas de uma sondagem profunda (Almeida - Portugal Central)*. Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Comunicações Geológicas 102, Especial I, 77-80.
- Landim, P. M. B., (2002) – *Análise estatística de dados geológicos multivariados*. Laboratório de Geomatématica, Departamento de Geologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 128 pp.
- Lima, A., (2011) – *Origens do fluido e da mineralização das águas sulfúreas*. Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos, Universidade do Minho. pp: 30-46. ISBN: 978-989-97402-0-4.
- Martins Carvalho, J., (1979) – *Estudo Hidrogeológico do Aquífero Mineral de Almeida*. Sondagens e Fundações A. Cavaco, Lda, 22 pp.
- Mateus, A. e Noronha, F., (2010) – *Sistemas mineralizantes epigenéticos na Zona Centro-Ibérica; expressão da estruturação orogénica meso- a tardi-varisca*. In Geologia Aplicada, Geologia e Recursos geológicos, Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e sua História, Vol. II (I): 47-57.
- Meirifuros, (1999) – *Relatório Final – Captação de água sulfúrea, Termas da Fonte Santa de Almeida*. Meirifuros, Furos e Sondagens de Meirinhas, LDA, 5 pp.
- Miranda, M. M., Lamas, R., Pereira, A. J. S. C., Ferreira, N. e Neves, L. J. P. F., (2015) – *Potencial térmico das rochas granitoides aflorantes na Zona Centro-Ibérica (Portugal)*. Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Comunicações Geológicas 102, Especial I, 133-136.
- Morais, M., (2012) – *Sistemas hidrominerais nos terrenos graníticos da Zona Centro-Ibérica em Portugal Central: Perspectivas químicas, isotópicas e genéticas sobre as*

*águas sulfúreas*. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Geológica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 290 pp.

- Pedro, J. M. C. (2004) – *Estudo geológico e geoquímico das sequências ofiolíticas internas da Zona de Ossa-Morena (Portugal)*. Tese de Doutoramento, Departamento de Geociências, Universidade de Évora, 225 pp.
- Ramos, C., (2005) – *Programa de Hidrogeografia*. Linha de Investigação em Dinâmica Litoral e Fluvial, DILIF – 3, Centro de Estudos Geográficos, U.L., Lisboa, 122 pp. ISBN: 972-636-159-1.
- Ribeiro, A., Antunes, M. T., Ferreira, M. P., Rocha, R. B., Soares, A. F., Zbyszewski, G., Moitinho de Almeida, F., Carvalho, D. e Monteiro, J. H., (1979) – *Introduction à la géologie générale du Portugal*. Serviços Geológicos de Portugal, 114 pp.
- Rodrigues, C., Guimarães, R. C. e Moreira, M., (2010) – *Apontamentos para as aulas de Hidrologia*. Departamento de Engenharia Rural, Universidade de Évora, 143 pp.
- Rodrigues, J., (2008) – *Estrutura do Arco da Serra de Santa Comba - Serra da Garraia: Parautoctone de Trás-os-Montes*. Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 308 pp.
- Rodrigues, J. e Pereira, E., (2009) – *Geologia II: Notas orientadoras do curso*. Licenciatura em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 97 pp.
- Santo, R. E., (2012) – *Utilização da Análise em Componentes Principais na compressão de imagens digitais*. Revista Einstein, Vol. 10 (2): 135-139.
- Santos, R., (2013) – *Estudo para licenciamento da captação AQ-1 de água mineral (Fonte Santa) – Termas de Almeida*. Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Porto, 9 pp.

- Singhal, B. B. S. e Gupta, R. P., (2010) – *Applied Hydrogeology of Fractured Rocks*. 2<sup>nd</sup> Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 400 pp. ISBN: 978-90-481-8798-0.
- Sousa, A. J. e Pereira, H. G., (1989) – *Sistema ANDAD. Manual do utilizador*, CVRM – IST – UTL, Lisboa, 45 pp.
- Spiegel, M. R., (1977) – *Estatística*. Coleção Schaum, Ed. McGraw-Hill do Brasil, SP, 580 pp.
- Teixeira, C., Medeiros, A. C., Pilar, L., Lopes, J. T., Rocha, A. T., (1959) – Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000. *Notícia explicativa da Folha 18-B (Almeida)*, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 20 pp.
- Teixeira, F., (2012) – *O Termalismo na Região Centro*. Cap. XIII do livro *Águas Minerais Naturais e de Nascente da Região Centro*. Coordenador José A. Simões Cortez, Ed. Mare Liberum, FEDRAVE, Aveiro, pp: 263-300. ISBN: 978-972-8046-17-0.
- Teixeira, F., (2017) – *O Termalismo na Região Norte*. Cap. IV do livro *Águas Minerais Naturais e de Nascente da Região Norte*. Coordenador José A. Simões Cortez, Ed. Mare Liberum, FEDRAVE, Aveiro, pp: 157-193. ISBN: 978-972-8046-28-6.
- Teixeira, J. C., (2011) – *Gestão integrada de Concessões de Recursos Hidrominerais*. MediaPrimer - Tecnologias e Sistemas Multimédia, Lda, 18 pp.
- Tucci, C. E. M. e Cabral, J. J. S. P., (2003) – *Qualidade da Água Subterrânea*. Documento final. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, pp: 12-13.
- Valle Aguado, B., Azevedo, M. R., Schaltegger, U., Martínez Catalán, J., Nolan, J., (2005) – *U-Pb zircon and monazite geochronology of Variscan magmatism related to*

*syn-convergence extension in Central Northern Portugal*. Revista Lithos, Vol. 82 (1-2): 169-184.

- Vieira, R., (2010) – *Aplitopegmatitos com elementos raros da região entre Almendra (V. N. de Foz-Côa) e Barca D'Alva (Figueira de Castelo Rodrigo)*. Campo Aplitopegmatítico da Fregeneda-Almendra. Tese de Doutoramento, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 246 pp.
- Wojtowicz, J. A., (2001) – *The Carbonate System in Swimming Pool Water*. Journal of the Swimming Pool and Spa Industry, Vol. 4 (1): 54–59.

## Legislação

- D. R. n.º84 – Série I – de 02/05/2016 – Portaria n.º 119/2016. Fixa o perímetro de proteção da água mineral natural a que corresponde o número HM-03 de cadastro e a denominação de Fonte Santa de Almeida e revoga a Portaria n.º 239/2015, de 12 de agosto.
- Lei n.º 54/2015, de 22 de junho: Bases do regime jurídico da revelação e do aproveitamento dos recursos geológicos existentes no território nacional, incluindo os localizados no espaço marítimo nacional.

## Referências Web

- APA (2014), Agência Portuguesa do Ambiente. Disponível em: [https://www.apambiente.pt/\\_zdata/Politicass/Agua/PlaneamentoGestao/PGRH/2016-2021/PTRH3/PGRH3\\_Parte1.pdf](https://www.apambiente.pt/_zdata/Politicass/Agua/PlaneamentoGestao/PGRH/2016-2021/PTRH3/PGRH3_Parte1.pdf). Acesso em 26 de agosto de 2017.
- APA (2017), Agência Portuguesa do Ambiente. Disponível em: <https://rea.apambiente.pt/node/201>. Acesso em 9 de setembro de 2017.

- APIAM (2014), Associação Portuguesa dos Industriais de Águas Minerais Naturais e de Nascente. Disponível em: <http://www.apiam.pt/newsletter/conteudo.aspx?id=133>. Acesso em 8 de agosto de 2017.
- CPRM (2010), Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Ciclo-Hidrologico-1376.html>. Acesso em 28 de agosto de 2017.
- Dantas, V. (2017) – *Ciclo do enxofre*. Disponível em: <http://knoow.net/ciencterravida/biologia/ciclo-do-enxofre/>. Acesso em 31 de agosto de 2017.
- Google Sites (2010). Disponível em: <https://sites.google.com>. Acesso em 28 de junho de 2017.
- IGM (2001), Instituto Geológico e Mineiro. *Água Subterrânea: Conhecer para Preservar o Futuro*. Versão Online no site do LNEG: [http://www.lneg.pt/CienciaParaTodos/edicoes\\_online/diversos/agua\\_subterranea](http://www.lneg.pt/CienciaParaTodos/edicoes_online/diversos/agua_subterranea). Acesso em 29 de agosto de 2017.
- INE (2015), Instituto Nacional de Estatística. Disponível em: [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=277104685&PUBLICACOESmodo=2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=277104685&PUBLICACOESmodo=2). Acesso em 24 de março de 2017.
- INETI (2007), Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação. *As Aventuras e Desventuras de uma Pequena Gota de Água*. Versão Online no site do LNEG: [http://www.lneg.pt/CienciaParaTodos/edicoes\\_online/diversos/guiao\\_gota\\_agua/texto](http://www.lneg.pt/CienciaParaTodos/edicoes_online/diversos/guiao_gota_agua/texto). Acesso em 31 de agosto de 2017.

- Meteoblue.com (2017). Disponível em:  
[https://www.meteoblue.com/pt/tempo/previsao/modelclimate/almeida\\_portugal\\_2743054](https://www.meteoblue.com/pt/tempo/previsao/modelclimate/almeida_portugal_2743054). Acesso em 6 de agosto de 2017.
- O Novo Aquilégio (2002), Instituto de Ciências Sociais da Universidade de Lisboa. Disponível em: [http://www.aguas.ics.ul.pt/guarda\\_fsalmeida.html](http://www.aguas.ics.ul.pt/guarda_fsalmeida.html). Acesso em 27 de fevereiro de 2017.
- Observatório Histórico e Geográfico (2016). Disponível em:  
<http://obshistoricogeo.blogspot.pt/2016/02/ciclo-hidrologico-ou-da-agua-omovimento.html>. Acesso em 01 de setembro de 2017.
- SNIAmb (s.d.), Sistema Nacional de Informação de Ambiente. Disponível em:  
<http://sniamb.apambiente.pt/atlas/>. Acesso em 3 de setembro de 2017.
- SNIRH (1995a), Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos. Disponível em:  
[http://snirh.pt/index.php?idMain=1&idItem=1.5&idSubtem=ANUARIO\\_BACIA&ba cCOD=12](http://snirh.pt/index.php?idMain=1&idItem=1.5&idSubtem=ANUARIO_BACIA&ba cCOD=12). Acesso em 10 de junho de 2017.
- SNIRH (1995b), Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos. Disponível em: <http://snirh.apambiente.pt/index.php?idMain=1&idItem=1.1>. Acesso a 25 de setembro de 2017.
- Sustentabilidade (s.d.). Disponível em: <https://sustentabilidade.blog/>. Acesso em 5 de julho de 2017.
- Teófilo Freitas, Lda (2017). Disponível em: <http://teofilofreitas.com/trabalhos-tecnicos/>. Acesso em 17 de setembro de 2017.
- Terras de Portugal (2010). Disponível em: <http://terrasdeportugal.wikidot.com/>. Acesso em 20 de junho de 2017

## **ANEXOS**



## ANEXOS

### Sequência de cálculos para obtenção da Evapotranspiração Potencial

Através da aplicação do conjunto de fórmulas que se seguem, foram obtidos os valores da ETP. Em primeiro lugar, calculou-se o índice de calor mensal ( $i$ ) para um dado mês, sendo  $T$  a temperatura média desse mês:

$$i = \left(\frac{T}{5}\right)^{1.514} \quad (Eq.58)$$

Devido ao facto de, em alguns locais, a temperatura média ser condicionada por temperaturas inferiores ao ponto de congelamento, Thornthwaite decidiu desenvolver o índice de calor anual ( $I$ ), sendo este equivalente à soma dos 12 índices mensais ( $i$ ). Assim, calculou-se de seguida o valor desse índice:

$$I = \sum_1^{12} i \quad (Eq.59)$$

Obteve-se depois  $a$ , que representa uma função cúbica de  $I$ :

$$a = 0.675 * 10^{-6} * I^3 - 0.771 * 10^{-4} * I^2 + 1.792 * 10^{-2} * I + 0.492 \quad (Eq.60)$$

Em função da latitude da região em estudo, foi igualmente necessário determinar o coeficiente de correção ( $F(\lambda)$ ) para cada mês, podendo este ser obtido através do Anexo 1. Almeida apresenta as seguintes coordenadas: 40° 44' N 6° 54' O; assim, como a sua latitude é de 40°N, os valores considerados para ( $F(\lambda)$ ) correspondem à 40ª linha da primeira coluna (Lat. N.) deste anexo.

Correction Coefficient $F(\lambda)$ Depending on the Latitude and the Month <sup>a</sup>												
Lat. N.	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
0	1.04	0.94	1.04	1.01	1.04	1.01	1.04	1.04	1.01	1.04	1.01	1.04
5	1.02	0.93	1.03	1.02	1.06	1.03	1.06	1.05	1.01	1.03	0.99	1.02
10	1.00	0.91	1.03	1.03	1.08	1.06	1.08	1.07	1.02	1.02	0.98	0.99
15	0.97	0.91	1.03	1.04	1.11	1.08	1.12	1.08	1.02	1.01	0.95	0.97
20	0.95	0.90	1.03	1.05	1.13	1.11	1.14	1.11	1.02	1.00	0.93	0.94
25	0.93	0.89	1.03	1.06	1.15	1.14	1.17	1.12	1.02	0.99	0.91	0.91
26	0.92	0.88	1.03	1.06	1.15	1.15	1.17	1.12	1.02	0.99	0.91	0.91
27	0.92	0.88	1.03	1.07	1.16	1.15	1.18	1.13	1.02	0.99	0.90	0.90
28	0.91	0.88	1.03	1.07	1.16	1.16	1.18	1.13	1.02	0.98	0.90	0.90
29	0.91	0.87	1.03	1.07	1.17	1.16	1.19	1.13	1.03	0.98	0.90	0.89
30	0.90	0.87	1.03	1.08	1.18	1.17	1.20	1.14	1.03	0.98	0.89	0.88
31	0.90	0.87	1.03	1.08	1.18	1.18	1.20	1.14	1.03	0.98	0.89	0.88
32	0.89	0.86	1.03	1.08	1.19	1.19	1.21	1.15	1.03	0.98	0.88	0.87
33	0.88	0.86	1.03	1.09	1.19	1.20	1.22	1.15	1.03	0.97	0.88	0.86
34	0.88	0.85	1.03	1.09	1.20	1.20	1.22	1.16	1.03	0.97	0.87	0.86
35	0.87	0.85	1.03	1.09	1.21	1.21	1.23	1.16	1.03	0.97	0.86	0.85
36	0.87	0.85	1.03	1.10	1.21	1.22	1.24	1.16	1.03	0.97	0.86	0.84
37	0.86	0.84	1.03	1.10	1.22	1.23	1.25	1.17	1.03	0.97	0.85	0.83
38	0.85	0.84	1.03	1.10	1.23	1.24	1.25	1.17	1.04	0.96	0.84	0.83
39	0.85	0.84	1.03	1.11	1.23	1.24	1.26	1.18	1.04	0.96	0.84	0.82
40	0.84	0.83	1.03	1.11	1.24	1.25	1.27	1.18	1.04	0.96	0.83	0.81
41	0.83	0.83	1.03	1.11	1.25	1.26	1.27	1.19	1.04	0.96	0.82	0.80
42	0.82	0.83	1.03	1.12	1.26	1.27	1.28	1.19	1.04	0.95	0.82	0.79
43	0.81	0.82	1.02	1.12	1.26	1.28	1.29	1.20	1.04	0.95	0.81	0.77
44	0.81	0.82	1.02	1.13	1.27	1.29	1.30	1.20	1.04	0.95	0.80	0.76
45	0.80	0.81	1.02	1.13	1.28	1.29	1.31	1.21	1.04	0.94	0.79	0.75
46	0.79	0.81	1.02	1.13	1.29	1.31	1.32	1.22	1.04	0.94	0.79	0.74
47	0.77	0.80	1.02	1.14	1.30	1.32	1.33	1.22	1.04	0.93	0.78	0.73
48	0.76	0.80	1.02	1.14	1.31	1.33	1.34	1.23	1.05	0.93	0.77	0.72
49	0.75	0.79	1.02	1.14	1.32	1.34	1.35	1.24	1.05	0.93	0.76	0.71
50	0.74	0.78	1.02	1.15	1.33	1.36	1.37	1.25	1.06	0.92	0.76	0.70

**Anexo 1.** Coeficiente de correção ( $F(\lambda)$ ) (imagem retirada de Brochet e Gerbier, 1974).

A ETP foi finalmente obtida através da fórmula que se segue, criada por Thornthwaite em 1948:

$$ETP = 16 * F(\lambda) * \left(10 * \frac{T}{I}\right)^a \quad (Eq.61)$$

## Segunda matriz de correlação, referente à variável Resíduo seco

Datas	Parâmetros Físico-químicos Globais										Aniões							Catiões						
	pH	EC	Alca	Dure	SiO2	CO2	Rsec	Mtot	Stot	SuTo	F	Cl	HCO3	HS	SO4	NO3	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa
fe01	8,88	463.00	30.60	13.00	43.40	2.85	330.00	408.00	0.25	16.70	14.60	36.90	167.00	2.80	15.70	0.53	244.13	0.43	113.00	2.10	0.21	4.60	0.13	120.47
fl03	8.22	547.00	35.00	15.00	41.00	3.08	350.00	499.35	0.27	10.00	14.70	41.90	201.00	1.60	19.20	0.14	278.54	0.38	121.00	2.40	0.27	5.60	0.16	129.81
ff04	8.05	553.00	35.60	16.00	40.60	3.53	357.00	461.76	0.22	12.50	14.90	43.70	215.00	2.10	13.60	0.17	289.47	0.38	123.00	2.30	0.27	5.60	0.14	131.69
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
ft13	8.15	406.00	29.30	13.00	37.70	3.04	289.00	379.39	0.19	8.60	12.70	29.40	181.00	1.30	9.80	0.71	234.91	0.27	100.00	1.80	0.21	4.50	0.00	106.78
fe14	8.22	412.00	29.50	14.00	39.10	2.81	300.00	383.19	0.39	5.50	11.30	23.90	167.00	1.00	32.80	0.73	236.73	0.31	100.00	1.80	0.25	5.00	0.00	107.36
fn14	8.22	432.00	27.50	13.00	41.60	2.70	326.00	406.23	0.60	2.70	10.40	19.10	160.00	0.33	55.70	0.50	246.03	0.35	111.00	2.30	0.23	4.60	0.12	118.60

Anexo 2. Segunda matriz input (variável Rsec, captação FS2).

		Spearman																							
		pH	EC	Alca	Dure	SiO2	CO2	Rsec	Mtot	Stot	SuTo	F	Cl	HCO3	HS	SO4	NO3	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa
Pearson	pH	1.00	0.18	0.27	-0.28	0.17	0.05	-0.06	-0.09	-0.39	0.59	0.47	0.28	0.03	0.60	-0.37	0.05	0.05	0.37	0.20	-0.02	-0.28	-0.20	0.30	0.18
	EC	0.02	1.00	0.87	0.58	0.50	0.81	0.76	0.85	-0.61	0.54	0.66	0.87	0.85	0.53	-0.59	-0.34	0.89	0.80	0.93	0.80	0.68	0.64	0.82	0.92
	Alca	0.14	0.87	1.00	0.46	0.34	0.90	0.68	0.79	-0.70	0.39	-0.73	0.95	0.93	0.37	-0.68	-0.16	0.91	0.73	0.94	0.72	0.57	0.53	0.81	0.95
	Dure	-0.41	0.57	0.47	1.00	0.62	0.58	0.82	0.73	-0.27	0.02	0.28	0.42	0.59	0.04	-0.27	-0.25	0.69	0.38	0.54	0.72	0.89	0.98	0.32	0.58
	SiO2	-0.47	-0.09	-0.32	0.42	1.00	0.31	0.79	0.57	-0.22	0.28	0.21	0.35	0.29	0.28	-0.20	-0.12	0.49	0.56	0.51	0.64	0.62	0.67	0.48	0.51
	CO2	-0.06	0.83	0.89	0.60	-0.18	1.00	0.71	0.76	-0.75	0.36	0.69	0.85	0.98	0.35	-0.73	-0.10	0.93	0.60	0.88	0.66	0.63	0.61	0.69	0.89
	Rsec	-0.18	0.80	0.66	0.76	0.41	0.67	1.00	0.90	-0.40	0.19	0.41	0.66	0.73	0.19	-0.37	-0.28	0.86	0.62	0.80	0.82	0.86	0.86	0.67	0.80
	Mtot	-0.21	0.85	0.77	0.72	0.21	0.71	0.91	1.00	-0.37	0.19	0.46	0.76	0.83	0.19	-0.35	-0.40	0.91	0.67	0.87	0.86	0.80	0.79	0.76	0.87
	Stot	-0.41	-0.51	-0.67	-0.02	0.52	-0.65	-0.11	-0.24	1.00	-0.49	-0.66	-0.74	-0.69	-0.45	1.00	-0.12	0.59	-0.45	-0.64	-0.42	-0.32	-0.29	-0.56	-0.62
	SuTo	0.51	0.52	0.44	0.10	-0.14	0.45	0.29	0.27	-0.74	1.00	0.53	0.48	0.33	0.99	-0.47	-0.10	0.30	0.65	0.46	0.16	0.09	0.04	0.45	0.43
	F	0.48	0.65	0.75	0.12	-0.45	0.68	0.35	0.46	-0.88	0.76	1.00	0.60	0.66	0.53	-0.63	-0.20	0.65	0.53	0.64	0.34	0.22	0.34	0.57	0.66
	Cl	0.29	0.83	0.92	0.32	-0.33	0.84	0.58	0.68	-0.83	0.68	0.89	1.00	0.87	0.45	-0.71	-0.19	0.86	0.74	0.92	0.71	0.58	0.45	0.83	0.90
	HCO3	-0.08	0.85	0.93	0.58	-0.22	0.98	0.67	0.78	-0.66	0.43	0.71	0.86	1.00	0.32	-0.67	-0.19	0.95	0.63	0.91	0.70	0.65	0.63	0.71	0.91
	HS	0.52	0.51	0.42	0.09	-0.17	0.43	0.26	0.24	-0.73	0.99	0.75	0.67	0.41	1.00	-0.43	-0.13	0.30	0.65	0.44	0.15	0.09	0.07	0.41	0.41
	SO4	-0.42	-0.51	-0.66	-0.02	0.52	-0.65	-0.11	-0.24	1.00	-0.74	-0.88	-0.83	-0.66	-0.74	1.00	-0.14	-0.57	-0.42	-0.61	-0.41	-0.31	-0.28	-0.50	-0.59
	NO3	0.13	-0.56	-0.41	-0.31	-0.28	-0.43	-0.64	-0.67	0.26	-0.45	-0.49	-0.53	-0.49	-0.43	0.25	1.00	-0.27	-0.01	-0.14	-0.19	-0.36	-0.24	-0.21	-0.14
ToAn	-0.09	0.90	0.92	0.66	-0.07	0.92	0.84	0.90	-0.47	0.37	0.64	0.83	0.95	0.35	-0.46	-0.58	1.00	0.67	0.94	0.82	0.76	0.74	0.77	0.96	
Li	0.56	0.75	0.65	0.28	-0.25	0.53	0.59	0.57	-0.42	0.64	0.67	0.69	0.53	0.64	-0.43	-0.37	0.64	1.00	0.83	0.67	0.39	0.44	0.69	0.82	
Na	0.13	0.95	0.90	0.52	-0.17	0.84	0.82	0.85	-0.48	0.47	0.67	0.85	0.86	0.45	-0.48	-0.56	0.94	0.81	1.00	0.84	0.65	0.60	0.87	0.99	
K	-0.10	0.76	0.64	0.75	0.14	0.63	0.86	0.85	-0.08	0.17	0.32	0.54	0.64	0.15	-0.08	-0.49	0.81	0.62	0.82	1.00	0.77	0.76	0.71	0.85	
Mg	-0.46	0.62	0.46	0.91	0.46	0.54	0.78	0.73	0.02	0.14	0.07	0.34	0.54	0.13	0.02	-0.43	0.65	0.24	0.53	0.73	1.00	0.88	0.49	0.67	
Ca	-0.37	0.64	0.53	0.98	0.42	0.65	0.82	0.79	-0.07	0.15	0.20	0.39	0.64	0.15	-0.07	-0.41	0.72	0.34	0.59	0.77	0.92	1.00	0.40	0.64	
NH4	0.23	0.73	0.60	0.30	0.05	0.51	0.75	0.73	-0.29	0.53	0.59	0.67	0.55	0.50	-0.29	-0.79	0.70	0.75	0.81	0.73	0.39	0.38	1.00	0.85	
ToCa	0.10	0.95	0.90	0.57	-0.12	0.84	0.85	0.87	-0.46	0.46	0.65	0.84	0.86	0.44	-0.46	-0.56	0.95	0.80	1.00	0.85	0.58	0.64	0.81	1.00	

Anexo 3. Segunda matriz de correlação (variável Rsec, captação FS2).

## Sequência de cálculos para obtenção dos valores previstos da variável Alcalinidade

Datas	Parâmetros Globais							Aniões						Catiões							
	pH	Alca	Dure	SiO2	Mtot	Stot	SuTo	F	Cl	HCO3	HS	SO4	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa	
ft99	8.79	27.50	8.50	39.70	346.00	0.12	18.10	16.00	36.60	138.00	3.00	3.10	203.02	0.35	97.50	1.90	0.14	3.20	0.19	103.28	
ft00	8.73	29.50	11.00	41.80	388.00	0.14	18.10	16.00	39.80	161.00	3.00	5.10	231.29	0.39	108.00	1.90	0.18	4.20	0.24	114.91	
fe01	8.88	30.60	13.00	43.40	408.00	0.25	16.70	14.60	36.90	167.00	2.80	15.70	244.13	0.43	113.00	2.10	0.21	4.60	0.13	120.47	
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
fn14	8.22	27.50	13.00	41.60	406.23	0.60	2.70	10.40	19.10	160.00	0.33	55.70	246.03	0.35	111.00	2.30	0.23	4.60	0.12	118.60	
fe15	7.60	25.98	32.10	40.00	380.96	0.63	2.00	10.00	16.00	129.00	0.05	59.00	224.55	0.39	100.00	2.20	4.90	8.80	0.12	116.41	
fm15	7.80	25.98	17.00	37.00	378.77	0.81	2.00	8.30	15.00	128.00	0.05	80.00	232.05	0.40	100.00	2.60	0.00	6.60	0.12	109.72	

Anexo 4. Primeira matriz *input* (variável Alca, captação FS2).

		Spearman																			
		pH	Alca	Dure	SiO2	Mtot	Stot	SuTo	F	Cl	HCO3	HS	SO4	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa
Pearson	pH	1,00	0,24	-0,57	0,12	-0,08	-0,65	0,81	0,72	0,34	-0,03	0,81	-0,66	-0,09	0,04	0,08	-0,21	-0,47	-0,64	0,27	0,01
	Alca	0,24	1,00	0,22	0,43	0,81	-0,50	0,32	0,51	0,94	0,88	0,33	-0,48	0,85	0,35	0,90	0,45	0,38	0,16	0,40	0,86
	Dure	-0,70	-0,08	1,00	0,31	0,44	0,24	-0,40	-0,27	0,15	0,31	-0,37	0,25	0,43	0,39	0,32	0,69	0,65	0,92	-0,05	0,41
	SiO2	-0,26	-0,16	0,11	1,00	0,70	-0,19	0,18	0,11	0,47	0,49	0,22	-0,17	0,57	0,49	0,64	0,34	0,63	0,41	0,53	0,64
	Mtot	-0,15	0,79	0,14	0,28	1,00	-0,16	0,05	0,18	0,73	0,89	0,07	-0,13	0,94	0,39	0,91	0,57	0,66	0,46	0,42	0,89
	Stot	-0,71	-0,62	0,50	0,22	-0,25	1,00	-0,76	-0,82	-0,64	-0,34	-0,74	1,00	-0,21	-0,09	-0,29	-0,03	0,12	0,35	-0,46	-0,22
	SuTo	0,80	0,43	-0,49	-0,12	0,12	-0,85	1,00	0,79	0,48	0,12	0,99	-0,76	0,01	0,15	0,20	-0,11	-0,29	-0,51	0,38	0,13
	F	0,77	0,63	-0,44	-0,24	0,26	-0,92	0,89	1,00	0,57	0,27	0,77	-0,82	0,18	0,04	0,27	0,00	-0,26	-0,42	0,34	0,21
	Cl	0,55	0,88	-0,33	-0,16	0,59	-0,87	0,76	0,88	1,00	0,78	0,48	-0,62	0,73	0,40	0,83	0,40	0,33	0,07	0,52	0,78
	HCO3	0,10	0,90	-0,12	0,00	0,85	-0,59	0,34	0,51	0,78	1,00	0,14	-0,31	0,96	0,31	0,90	0,44	0,56	0,33	0,36	0,86
	HS	0,80	0,44	-0,52	-0,08	0,13	-0,86	1,00	0,89	0,77	0,37	1,00	-0,74	0,04	0,18	0,21	-0,09	-0,26	-0,47	0,37	0,15
	SO4	-0,72	-0,63	0,50	0,22	-0,25	1,00	-0,85	-0,93	-0,87	-0,59	-0,86	1,00	-0,18	-0,07	-0,26	0,00	0,13	0,36	-0,42	-0,19
	ToAn	-0,10	0,87	0,10	0,07	0,94	-0,33	0,15	0,31	0,66	0,94	0,17	-0,33	1,00	0,35	0,93	0,59	0,59	0,45	0,34	0,90
	Li	0,10	0,37	0,24	-0,23	0,37	-0,02	0,19	0,16	0,32	0,22	0,18	-0,03	0,39	1,00	0,54	0,48	0,36	0,52	0,58	0,60
	Na	0,12	0,91	0,01	-0,02	0,89	-0,45	0,34	0,48	0,78	0,89	0,35	-0,45	0,94	0,55	1,00	0,55	0,54	0,35	0,49	0,98
	K	-0,26	0,39	0,39	0,07	0,57	0,23	-0,12	-0,07	0,17	0,33	-0,14	0,23	0,56	0,46	0,53	1,00	0,34	0,60	0,20	0,60
	Mg	-0,52	-0,29	0,86	-0,03	-0,17	0,39	-0,43	-0,38	-0,40	-0,34	-0,45	0,39	-0,21	0,15	-0,23	0,00	1,00	0,74	0,29	0,62
Ca	-0,78	0,05	0,91	0,21	0,36	0,53	-0,54	-0,50	-0,27	0,07	-0,55	0,52	0,31	0,38	0,19	0,50	0,68	1,00	0,11	0,45	
NH4	0,09	0,20	-0,06	0,07	0,32	-0,14	0,22	0,18	0,31	0,18	0,21	-0,14	0,26	0,66	0,40	0,14	0,04	0,14	1,00	0,49	
ToCa	-0,03	0,87	0,20	0,00	0,90	-0,33	0,22	0,37	0,69	0,84	0,23	-0,34	0,93	0,61	0,98	0,60	-0,05	0,37	0,41	1,00	

Anexo 5. Primeira matriz de correlação (variável Alca, captação FS2).

Datas	Parâmetros Globais										Aniões							Catiões						
	pH	EC	Alca	Dure	SiO2	CO2	Rsec	Mtot	Stot	SuTo	F	Cl	HCO3	HS	SO4	NO3	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa
fe01	8.88	463.00	30.60	13.00	43.40	2.85	330.00	408.00	0.25	16.70	14.60	36.90	167.00	2.80	15.70	0.53	244.13	0.43	113.00	2.10	0.21	4.60	0.13	120.47
fl03	8.22	547.00	35.00	15.00	41.00	3.08	350.00	499.35	0.27	10.00	14.70	41.90	201.00	1.60	19.20	0.14	278.54	0.38	121.00	2.40	0.27	5.60	0.16	129.81
fj04	8.05	553.00	35.60	16.00	40.60	3.53	357.00	461.76	0.22	12.50	14.90	43.70	215.00	2.10	13.60	0.17	289.47	0.38	123.00	2.30	0.27	5.60	0.14	131.69
ft13	8.15	406.00	29.30	13.00	37.70	3.04	289.00	379.39	0.19	8.60	12.70	29.40	181.00	1.30	9.80	0.71	234.91	0.27	100.00	1.80	0.21	4.50	0.00	106.78
fe14	8.22	412.00	29.50	14.00	39.10	2.81	300.00	383.19	0.39	5.50	11.30	23.90	167.00	1.00	32.80	0.73	236.73	0.31	100.00	1.80	0.25	5.00	0.00	107.36
fn14	8.22	432.00	27.50	13.00	41.60	2.70	326.00	406.23	0.60	2.70	10.40	19.10	160.00	0.33	55.70	0.50	246.03	0.35	111.00	2.30	0.23	4.60	0.12	118.60

Anexo 6. Segunda matriz input (variável Alca, captação FS2).

		Spearman																							
		pH	EC	Alca	Dure	SiO2	CO2	Rsec	Mtot	Stot	SuTo	F	Cl	HCO3	HS	SO4	NO3	ToAn	Li	Na	K	Mg	Ca	NH4	ToCa
Pearson	pH	1,00	0,18	0,27	-0,28	0,17	0,05	-0,06	-0,09	-0,39	0,59	0,47	0,28	0,03	0,60	-0,37	0,05	0,05	0,37	0,20	-0,02	-0,28	-0,20	0,30	0,18
	EC	0,02	1,00	0,87	0,58	0,50	0,81	0,76	0,85	-0,61	0,54	0,66	0,87	0,85	0,53	-0,59	-0,34	0,89	0,80	0,93	0,80	0,68	0,64	0,82	0,92
	Alca	0,14	0,87	1,00	0,46	0,34	0,90	0,68	0,79	-0,70	0,39	0,73	0,95	0,93	0,37	-0,68	-0,16	0,91	0,73	0,94	0,72	0,57	0,53	0,81	0,95
	Dure	-0,41	0,57	0,47	1,00	0,62	0,58	0,82	0,73	-0,27	0,02	0,28	0,42	0,59	0,04	-0,27	-0,25	0,69	0,38	0,54	0,72	0,89	0,98	0,32	0,58
	SiO2	-0,47	-0,09	-0,32	0,42	1,00	0,31	0,79	0,57	-0,22	0,28	0,21	0,35	0,29	0,28	-0,20	-0,12	0,49	0,56	0,51	0,64	0,62	0,67	0,48	0,51
	CO2	-0,06	0,83	0,89	0,60	-0,18	1,00	0,71	0,76	-0,75	0,36	0,69	0,85	0,98	0,35	-0,73	-0,10	0,93	0,60	0,88	0,66	0,63	0,61	0,69	0,89
	Rsec	-0,18	0,80	0,66	0,76	0,41	0,67	1,00	0,90	-0,40	0,19	0,41	0,66	0,73	0,19	-0,37	-0,28	0,86	0,62	0,80	0,82	0,86	0,86	0,67	0,80
	Mtot	-0,21	0,85	0,77	0,72	0,21	0,71	0,91	1,00	-0,37	0,19	0,46	0,76	0,83	0,19	-0,35	-0,40	0,91	0,67	0,87	0,86	0,80	0,79	0,76	0,87
	Stot	-0,41	-0,51	-0,67	-0,02	0,52	-0,65	-0,11	-0,24	1,00	-0,49	-0,65	-0,74	-0,69	-0,45	1,00	-0,12	-0,59	-0,45	-0,64	-0,42	-0,32	-0,29	-0,56	-0,62
	SuTo	0,51	0,52	0,44	0,10	-0,14	0,45	0,29	0,27	-0,74	1,00	0,53	0,48	0,33	0,99	-0,47	-0,10	0,30	0,65	0,46	0,16	0,09	0,04	0,45	0,43
	F	0,48	0,65	0,75	0,12	-0,45	0,68	0,35	0,46	-0,88	0,76	1,00	0,60	0,66	0,53	-0,63	-0,20	0,65	0,53	0,64	0,34	0,22	0,34	0,57	0,66
	Cl	0,29	0,83	0,92	0,32	-0,33	0,84	0,58	0,68	-0,83	0,68	0,89	1,00	0,87	0,45	-0,71	-0,19	0,86	0,74	0,92	0,71	0,58	0,45	0,83	0,90
	HCO3	-0,08	0,85	0,93	0,58	-0,22	0,98	0,67	0,78	-0,66	0,43	0,71	0,86	1,00	0,32	-0,67	-0,19	0,95	0,63	0,91	0,70	0,65	0,63	0,71	0,91
	HS	0,52	0,51	0,42	0,09	-0,17	0,43	0,26	0,24	-0,73	0,99	0,75	0,67	0,41	1,00	-0,43	-0,13	0,30	0,65	0,44	0,15	0,09	0,07	0,41	0,41
	SO4	-0,42	-0,51	-0,66	-0,02	0,52	-0,65	-0,11	-0,24	1,00	-0,74	-0,88	-0,83	-0,66	-0,74	1,00	-0,14	-0,57	-0,42	-0,61	-0,41	-0,31	-0,28	-0,50	-0,59
	NO3	0,13	-0,56	-0,41	-0,31	-0,28	-0,43	-0,64	-0,67	0,26	-0,45	-0,49	-0,53	-0,49	-0,43	0,25	1,00	-0,27	-0,01	-0,14	-0,19	-0,36	-0,24	-0,21	-0,14
	ToAn	-0,09	0,90	0,92	0,66	-0,07	0,92	0,84	0,90	-0,47	0,37	0,64	0,83	0,95	0,35	-0,46	-0,58	1,00	0,67	0,94	0,82	0,76	0,74	0,77	0,96
	Li	0,56	0,75	0,65	0,28	-0,25	0,53	0,59	0,57	-0,42	0,64	0,67	0,69	0,53	0,64	-0,43	-0,37	0,64	1,00	0,83	0,67	0,39	0,44	0,69	0,82
	Na	0,13	0,95	0,90	0,52	-0,17	0,84	0,82	0,85	-0,48	0,47	0,67	0,85	0,86	0,45	-0,48	-0,56	0,94	0,81	1,00	0,84	0,65	0,60	0,87	0,99
	K	-0,10	0,76	0,64	0,75	0,14	0,63	0,86	0,85	-0,08	0,17	0,32	0,54	0,64	0,15	-0,08	-0,49	0,81	0,62	0,82	1,00	0,77	0,76	0,71	0,85
Mg	-0,46	0,62	0,46	0,91	0,46	0,54	0,78	0,73	0,02	0,14	0,07	0,34	0,54	0,13	0,02	-0,43	0,65	0,24	0,53	0,73	1,00	0,88	0,49	0,67	
Ca	-0,37	0,64	0,53	0,98	0,42	0,65	0,82	0,79	-0,07	0,15	0,20	0,39	0,64	0,15	-0,07	-0,41	0,72	0,34	0,59	0,77	0,92	1,00	0,40	0,64	
NH4	0,23	0,73	0,60	0,30	0,05	0,51	0,75	0,73	-0,29	0,53	0,59	0,67	0,55	0,50	-0,29	-0,79	0,70	0,75	0,81	0,73	0,39	0,38	1,00	0,85	
ToCa	0,10	0,95	0,90	0,57	-0,12	0,84	0,85	0,87	-0,46	0,46	0,65	0,84	0,86	0,44	-0,46	-0,56	0,95	0,80	1,00	0,85	0,58	0,64	0,81	1,00	

Anexo 7. Segunda matriz de correlação (variável Alca, captação FS2).

	Cálculo dos parâmetros de regressão (a, b e c)							
	Alcalinidade observada	Cloretos	Total Aniões					
Datas	x1	x2	x3	x1*x2	x1*x3	x2*x3	x2 <sup>2</sup>	x3 <sup>2</sup>
fe01	30.60	36.90	244.13	1129.14	7470.38	9008.40	1361.61	59599.46
fi03	35.00	41.90	278.54	1466.50	9748.90	11670.83	1755.61	77584.53
fj04	35.60	43.70	289.47	1555.72	10305.13	12649.84	1909.69	83792.88
...	...	...	...	...	...	...	...	...
ft13	29.30	29.40	234.91	861.42	6882.86	6906.35	864.36	55182.71
fe14	29.50	23.90	236.73	705.05	6983.54	5657.85	571.21	56041.09
fn14	27.50	19.10	246.03	525.25	6765.83	4699.17	364.81	60530.76
<b>Somatório (Σ)</b>	601.50	887.40	4805.13	22820.86	11187304.41	184364.22	27058.02	1290857.82
<b>n</b>	18							

**Anexo 8.** Cálculo dos parâmetros de regressão (a,b e c) (variável **Alca**, captação FS2).

Equações e Determinante D			
$\sum X2^2$	1338.90	$\sum X2*X3$	2730.29
$\sum X3^2$	8120.36	D	3417860.43

**Anexo 9.** Equações e Determinante D (variável **Alca**, captação FS2).

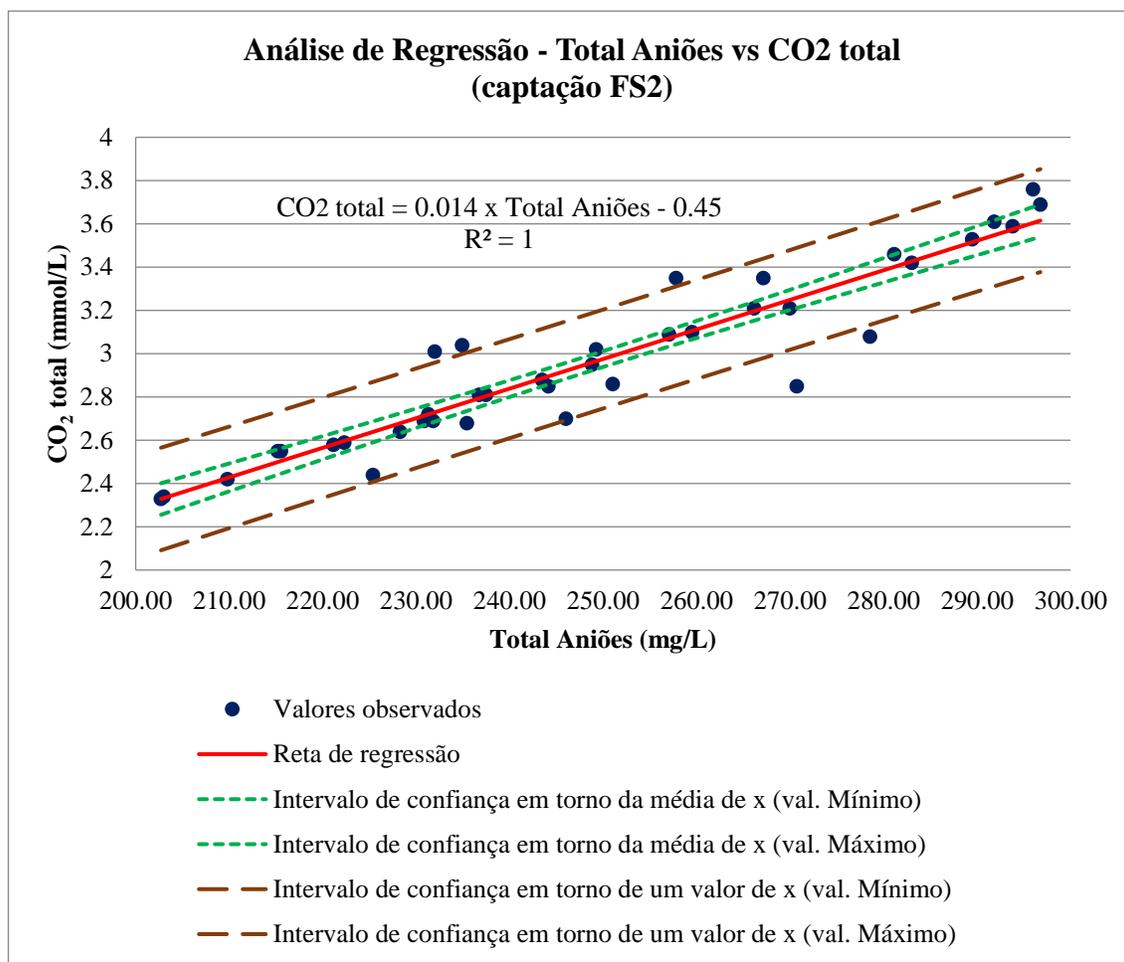
Parâmetros do gráfico						
Alcalinidade observada	Cloretos	Total Aniões	Alcalinidade Prevista	Limites de Confiança para a Estimativa da Regressão		Quadrados do Erro
x1	x2	x3	x1'	Valor Mínimo	Valor Máximo	(x1-x1') <sup>2</sup>
26.80	23.00	251.03	28.49	27.35	29.64	2.87
27.50	19.10	246.03	27.29	25.91	28.66	0.04
29.30	29.40	234.91	28.40	27.48	29.32	0.81
...	...	...	...	...	...	...
37.00	45.10	295.98	36.74	35.87	37.61	0.07
37.20	45.80	296.76	36.94	36.07	37.82	0.07
39.00	47.90	293.81	37.11	36.31	37.91	3.57
<b>Somatório(Σ)/n</b>						0.91

**Anexo 10.** Parâmetros do gráfico da análise de regressão (variável **Alca**, captação FS2)

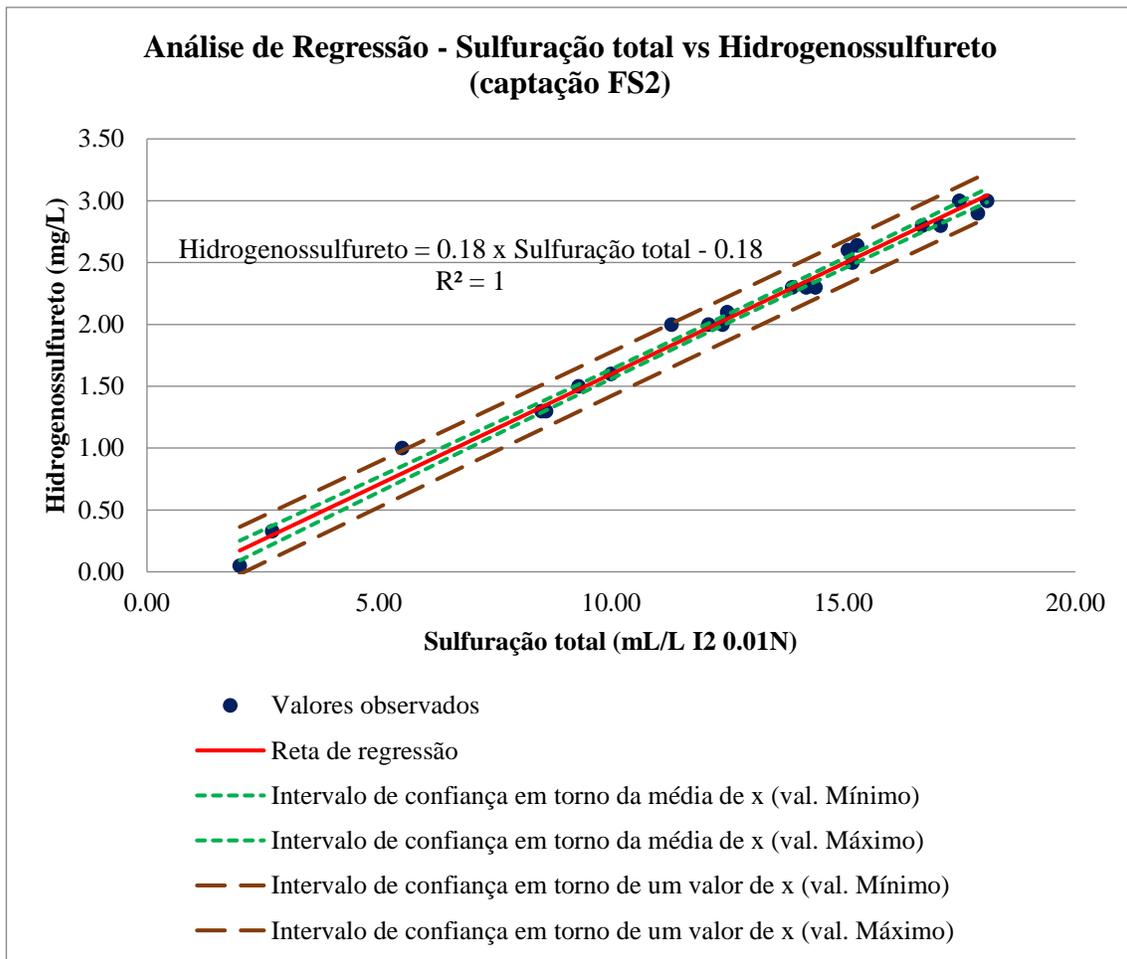
<b>Datas</b>	<b>Cloretos</b>	<b>Total Aniões</b>	<b>Alcalinidade observada</b>	<b>Alcalinidade prevista</b>
fj99	40.80	222.31	---	29.60
fs99	37.60	215.21	---	28.36
ft99	36.60	203.02	27.50	27.12
...	...	...	...	...
fn14	19.10	246.03	27.50	27.29
fe15	16.00	224.55	25.98	24.84
fm15	15.00	232.05	25.98	25.28

**Anexo 11.** Valores previstos e observados para a variável **Alca**, captação FS2.

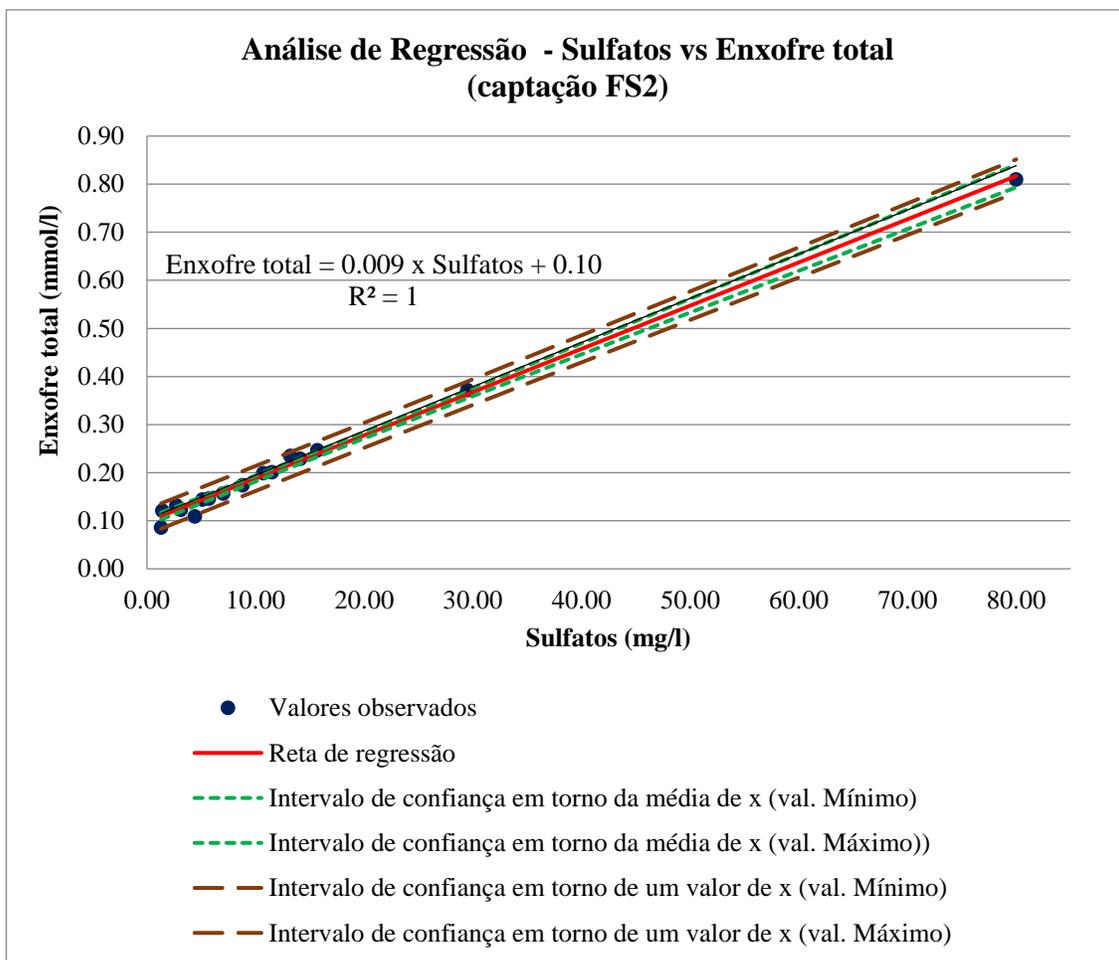
## Gráficos da Análise de regressão (monovariável)



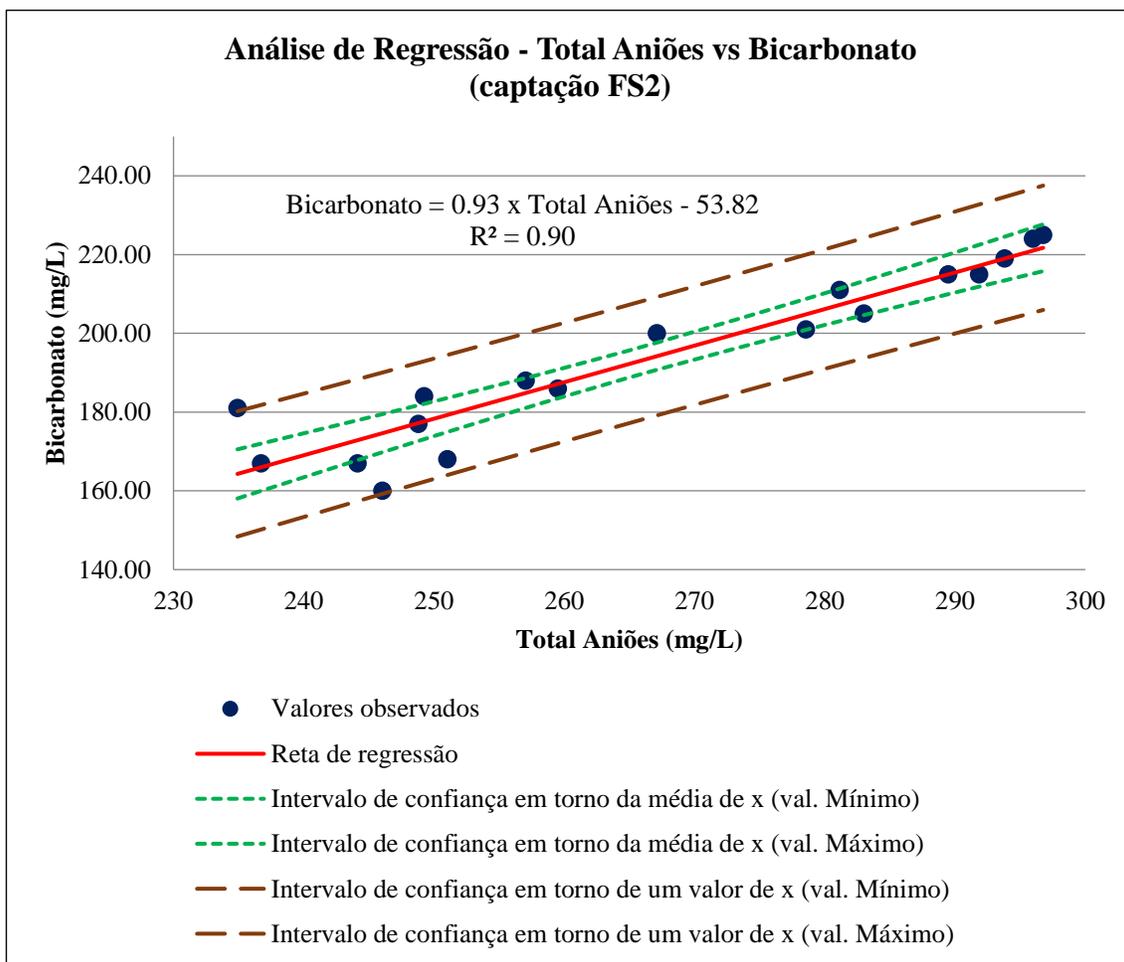
**Anexo 12.** Análise de Regressão – Total Aniões vs CO<sub>2</sub> total, captação FS2.



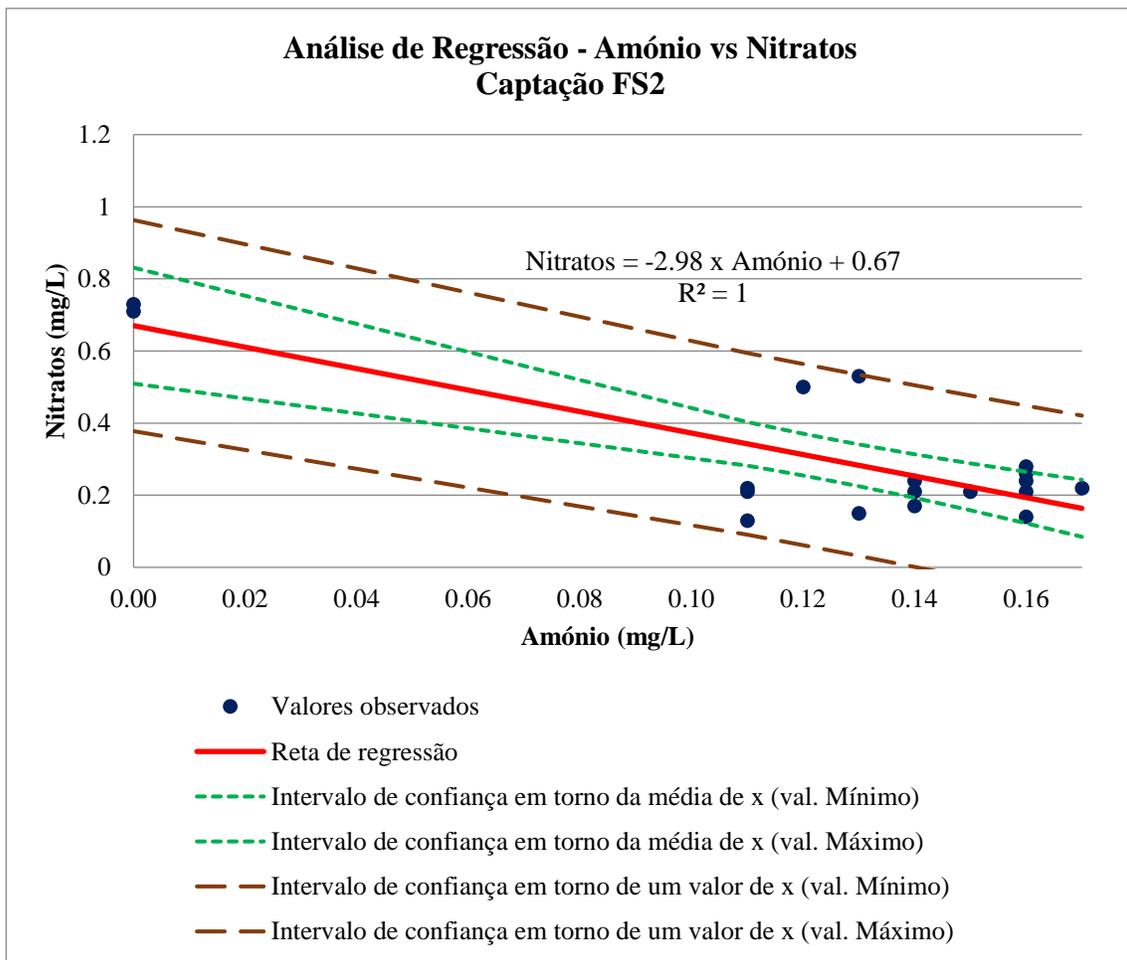
**Anexo 13.** Análise de Regressão – Sulfuração total vs Hidrogenossulfureto, captação FS2.



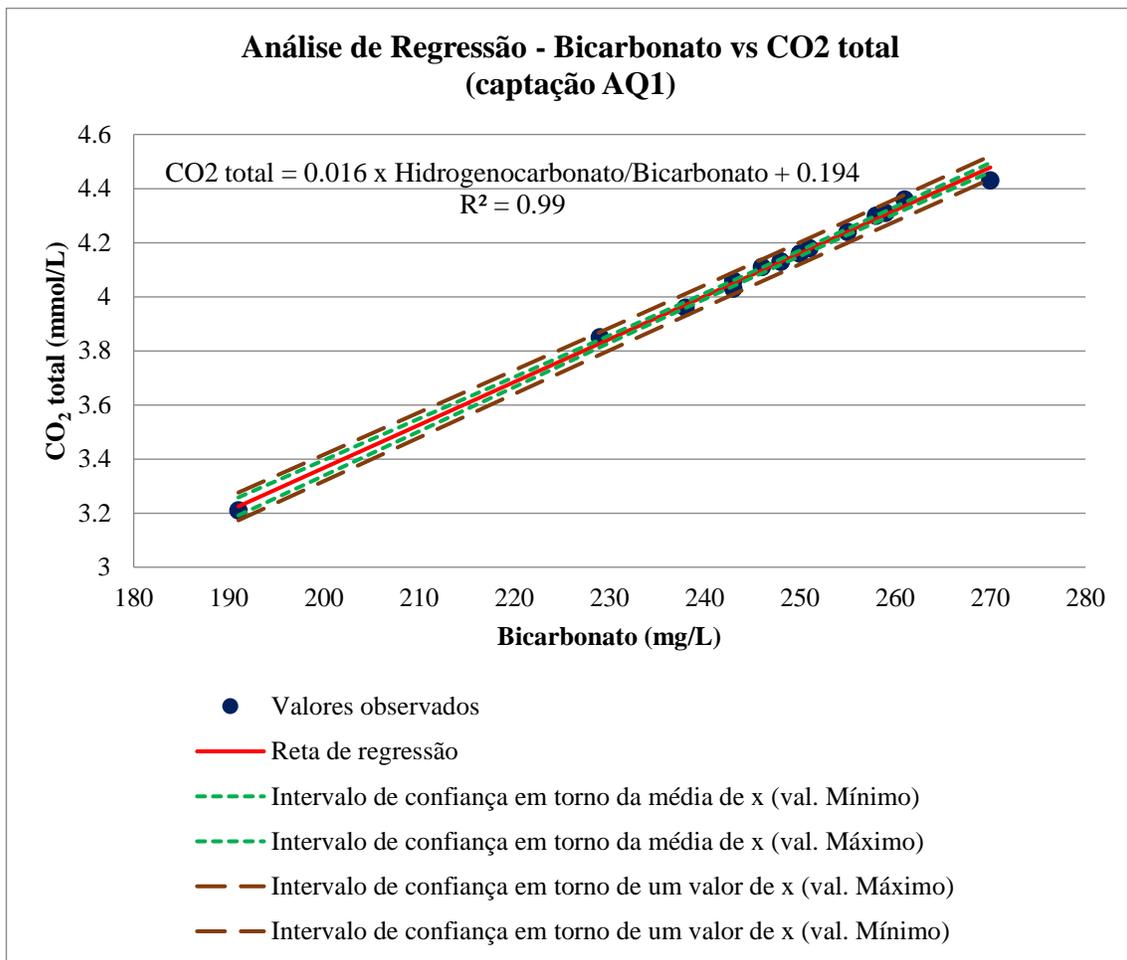
**Anexo 14.** Análise de Regressão – Sulfatos vs Enxofre total, captação FS2.



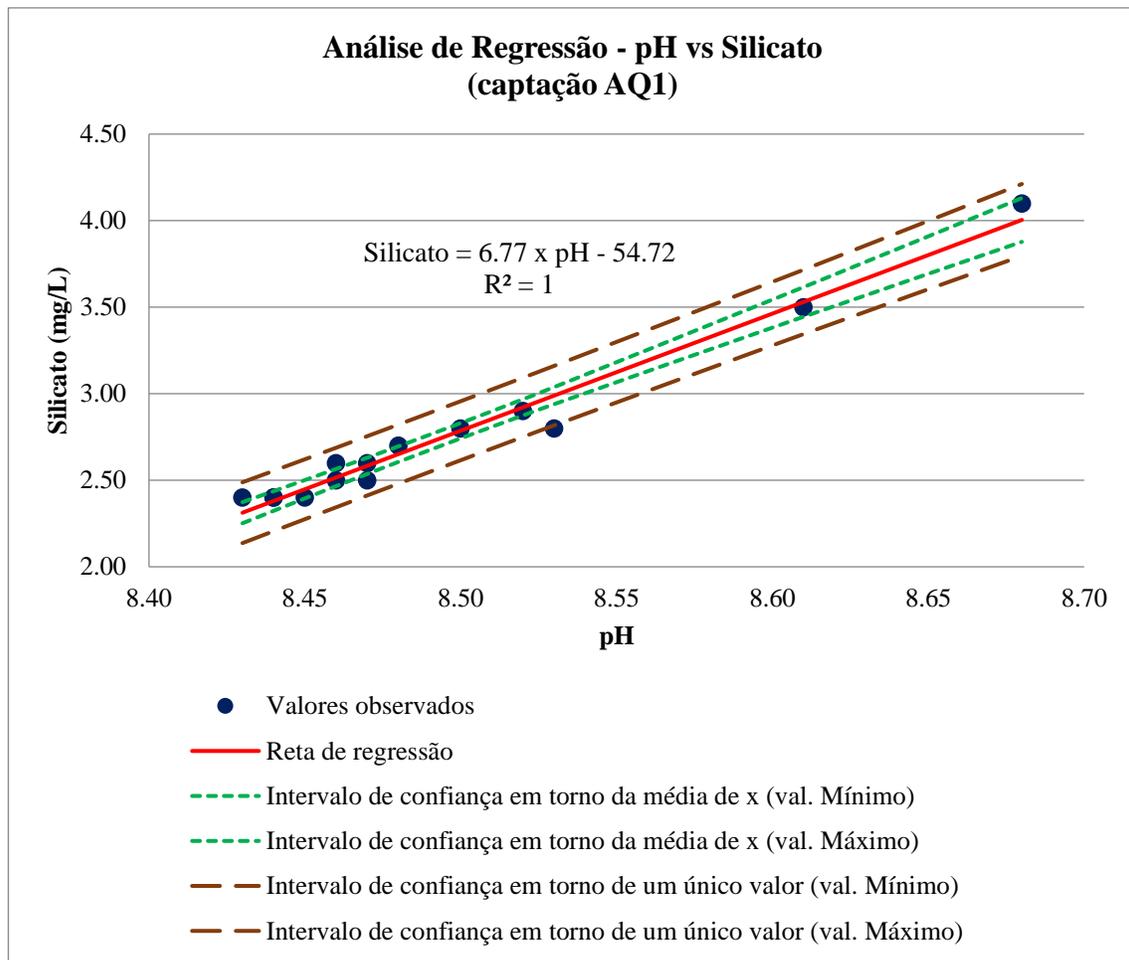
**Anexo 15.** Análise de Regressão – Total Aniões vs Bicarbonato, captação FS2.



**Anexo 16.** Análise de Regressão – Amónio vs Nitratos, captação FS2.



**Anexo 17.** Análise de Regressão – Bicarbonato vs CO2 total, captação AQ1.



**Anexo 18.** Análise de Regressão – pH vs Silicato, captação AQ1.

## Coordenadas das amostras do Ensaio 1 (captação FS2)

Amostras	Eixos Fatoriais	
	1	2
fj99	<b>0.54</b>	<b>0.49</b>
fs99	<b>0.85</b>	0.22
ft99	<b>1.06</b>	0.25
fn99	<b>0.96</b>	0.37
fd99	<b>1.12</b>	0.34
ff00	<b>0.91</b>	0.08
fm00	<b>0.67</b>	0.21
fa00	<b>0.61</b>	0.23
fi00	<b>0.62</b>	-0.26
fj00	<b>0.55</b>	0.20
fl00	0.12	0.19
fg00	0.47	0.17
fs00	0.20	0.19
ft00	0.41	0.36
fn00	0.27	0.16
fe01	0.04	0.17
ft01	0.23	0.27
fb01	-0.14	0.23
ff02	-0.41	0.37
fm02	<b>-0.49</b>	0.39
fa02	<b>-0.51</b>	0.17
fl03	<b>-0.81</b>	0.01
fj04	<b>-0.92</b>	0.14
fl05	<b>-1.26</b>	0.40
fl06	<b>-1.11</b>	0.25
fl07	<b>-1.18</b>	0.38
fl08	<b>-1.01</b>	0.30
fl09	-0.22	0.14
fg10	<b>-0.96</b>	0.39
fl11	-0.11	0.07
fe12	-0.22	0.07
fl12	-0.02	0.07
fs12	-0.38	-0.08
ft12	<b>-0.54</b>	0.14
fa13	-0.26	<b>-1.11</b>
ft13	0.41	-0.45
fe14	0.33	<b>-0.82</b>
fn14	0.01	<b>-1.06</b>
fe15	-0.22	<b>-1.99</b>
fm15	-0.09	<b>-1.66</b>

**Anexo 19.** Coordenadas das amostras, Ensaio 1.2., captação FS2.

## Valores próprios e percentagem da variância; coordenadas das variáveis e amostras do Ensaio 2 (captação AQ1)

Eixos Fatoriais	Valores Próprios	% Exp	% Acum
1	8.38	33.54	33.54
2	5.30	21.20	54.73
3	3.56	14.25	68.98
4	1.97	7.90	76.88
5	1.79	7.14	84.02
6	1.10	4.40	88.42
7	0.85	3.39	91.81

**Anexo 20.** Valores próprios e percentagem da variância explicada por cada um dos eixos fatoriais, captação AQ1 (matriz de 19 linhas por 25 colunas).

Variáveis	Eixos Fatoriais		
	1	2	3
pH	0.22	<b>0.73</b>	
EC	-0.18	0.01	
Alca	<b>-0.56</b>	0.13	
Dure	-0.03	<b>-0.74</b>	
SiO2	-0.25	0.41	
CO2	<b>-0.97</b>	-0.14	
Rsec	<b>-0.95</b>	0.13	
Mtot	<b>-0.97</b>	0.11	
SuTo	<b>0.56</b>	0.35	
F	<b>0.50</b>	<b>0.66</b>	
Cl	0.01	0.40	<b>0.86</b>
HCO3	<b>-0.97</b>	-0.15	
CO3	0.38	<b>0.58</b>	
HS	0.37	-0.14	
SO4	0.04	<b>-0.63</b>	<b>-0.52</b>
SiO	0.33	<b>0.60</b>	<b>-0.50</b>
NO2	<b>0.67</b>	-0.35	<b>0.60</b>
ToAn	<b>-0.85</b>	0.00	
Li	-0.08	-0.37	
Na	<b>-0.84</b>	0.47	
K	-0.27	-0.24	
Mg	0.36	<b>-0.63</b>	<b>0.58</b>
Ca	0.27	<b>-0.78</b>	
NH4	<b>-0.57</b>	<b>-0.65</b>	
ToCa	<b>-0.86</b>	0.39	

**Anexo 21.** Coordenadas das variáveis, Ensaio 2.1., captação AQ1.

Amostras	Eixos Fatoriais	
	1	2
aa12	<b>-0.55</b>	0.13
ai12	<b>1.33</b>	0.39
aj12	-0.39	0.19
al12	0.11	0.25
as12	-0.28	0.01
at12	-0.22	0.02
an12	-0.12	0.13
ad12	-0.14	0.07
ae13	0.03	0.02
af13	-0.41	0.12
am13	-0.06	0.04
aa13	-0.08	0.17
at13	<b>-0.64</b>	-0.36
ae14	-0.38	0.20
an14	<b>-0.62</b>	0.13
ae15	<b>1.42</b>	<b>-0.94</b>
at15	<b>0.91</b>	<b>1.11</b>
ae16	0.00	<b>-0.84</b>
at16	0.08	<b>-0.84</b>

**Anexo 22.** Coordenadas das amostras, Ensaio 2.2., captação AQ1.

## Valores próprios e percentagem da variância; coordenadas das variáveis e amostras do Ensaio 3 (ACP Total)

Eixos Fatoriais	Valores Próprios	% Exp	% Acum
1	10.66	48.45	48.45
2	5.14	23.35	71.80
3	1.50	6.82	78.62
4	1.17	5.33	83.95
5	1.00	4.55	88.50
6	0.69	3.13	91.63
7	0.51	2.30	93.93

**Anexo 23.** Valores próprios e percentagem da variância explicada por cada um dos eixos fatoriais, ACP Total (matriz de 59 linhas por 22 colunas).

Variáveis	Eixos Fatoriais	
	1	2
pH	0.16	<b>0.89</b>
EC	<b>-0.93</b>	-0.12
Alca	<b>-0.96</b>	0.17
Dure	-0.32	<b>-0.74</b>
SiO2	0.49	-0.28
CO2	<b>-0.97</b>	-0.02
Rsec	<b>-0.93</b>	-0.11
Mtot	<b>-0.97</b>	-0.06
SuTo	0.30	<b>0.70</b>
F	<b>-0.48</b>	<b>0.75</b>
Cl	<b>-0.82</b>	<b>0.52</b>
HCO3	<b>-0.96</b>	0.04
HS	0.41	<b>0.69</b>
SO4	0.40	<b>-0.82</b>
ToAn	<b>-0.97</b>	-0.02
Li	<b>-0.49</b>	0.00
Na	<b>-0.98</b>	0.11
K	<b>-0.52</b>	-0.33
Mg	-0.06	<b>-0.60</b>
Ca	-0.29	<b>-0.81</b>
NH4	-0.16	0.19
ToCa	<b>-0.99</b>	0.03

**Anexo 24.** Coordenadas das variáveis, Ensaio 3.1., ACP Total.

Captação	Amostras	Eixos Fatoriais	
		1	2
FS2	fj99	<b>0.65</b>	<b>0.56</b>
	fs99	<b>0.88</b>	0.45
	ft99	<b>1.03</b>	<b>0.55</b>
	fn99	<b>0.98</b>	<b>0.64</b>
	fd99	<b>1.08</b>	<b>0.64</b>
	ff00	<b>0.93</b>	0.36
	fm00	<b>0.81</b>	0.40
	fa00	<b>0.75</b>	0.40
	fi00	<b>0.86</b>	0.04
	fj00	<b>0.76</b>	0.38
	fi00		
	fg00	<b>0.67</b>	0.28
	fs00	<b>0.50</b>	0.20
	ft00	<b>0.58</b>	0.42
	fn00	<b>0.51</b>	0.16
	fe01		
	ft01	<b>0.52</b>	0.29
	fb01		
	ff02		
	fm02		
	fa02		
	fi03		
	fj04		
	fi05	<b>-0.52</b>	-0.18
	fi06		
	fi07		
	fi08		
	fi09		
	fg10		
	fi11		
	fe12	<b>0.50</b>	0.14
	fi12		
fs12			
ft12			
fa13	<b>0.67</b>	<b>-1.12</b>	
ft13	<b>0.76</b>	-0.31	
fe14	<b>0.80</b>	<b>-0.60</b>	
fn14	<b>0.60</b>	<b>-0.85</b>	
fe15	<b>0.55</b>	<b>-2.18</b>	
fml5	<b>0.63</b>	<b>-1.47</b>	
AQ1	aa12	<b>-1.16</b>	0.01
	ai12		
	aj12	<b>-0.99</b>	0.08
	al12	<b>-0.77</b>	0.08
	as12	<b>-0.97</b>	-0.02
	at12	<b>-0.90</b>	0.13
	an12	<b>-0.86</b>	0.15
	ad12	<b>-0.81</b>	0.10
	ae13	<b>-0.73</b>	0.20
	af13	<b>-0.97</b>	0.15
	am13	<b>-0.76</b>	0.14
	aa13	<b>-0.85</b>	0.24
	at13	<b>-1.10</b>	0.05
	ae14	<b>-1.05</b>	0.16
	an14	<b>-1.19</b>	0.02
	ae15	-0.43	
at15	<b>-0.63</b>	<b>0.80</b>	
ae16	<b>-0.84</b>	-0.34	
at16	<b>-0.80</b>	-0.18	

**Anexo 25.** Coordenadas das amostras, Ensaio 3.2., ACP Total.