

# CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS MINERAIS NATURAIS E DE NASCENTE DE PORTUGAL SEGUNDO AS SUAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Carla LOURENÇO

*Geóloga, Divisão de Recursos Hidrogeológicos e Geotérmicos do Instituto Geológico e Mineiro, Rua Almirante Barroso, 38, 1050-025 Lisboa, carla.lourenco@igm.pt*

Luís RIBEIRO

*Engº de Minas (IST), Professor Auxiliar (IST) CVRM – Centro de Geosistemas do Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, nrrib@alfa.ist.utl.pt*

## RESUMO

As águas minerais naturais possuem características que as distinguem das outras águas subterrâneas, como sejam os níveis de estabilidade dos parâmetros físico-químicos que as caracterizam.

Este tipo específico de recurso não possui limites recomendáveis ou admissíveis para a grande maioria dos parâmetros físico-químicos. Apenas para alguns constituintes das águas minerais naturais (na grande maioria iões vestigiários) são estabelecidos limites de concentração, de acordo com a Directiva 2003/40/CE da Comissão, de 16 de Maio.

No caso das águas de nascente (bem como para as águas de consumo humano), os limites de concentração dos parâmetros físico-químicos encontram-se definidos no Decreto-Lei nº 243/2001, de 5 de Setembro.

A grande maioria das águas portuguesas engarrafadas (minerais naturais e de nascente) são hipossalinas, correspondendo a mais de 75% do total das águas, reflectindo deste modo o gosto dos portugueses por este tipo de águas.

Nesta comunicação descrevem-se as estruturas de inter-relação existentes entre os principais parâmetros e os diferentes tipos de água e é proposta uma classificação dessas águas com base nas similitudes e oposições entre elas e construída a partir de águas-padrão com perfis físico-químicos diametralmente opostos.

Para esse efeito serão utilizados métodos da análise multivariada de dados nomeadamente a Análise em Componentes Principais e a Classificação Ascendente Hierárquica.

**Palavras-chave:** Águas minerais, Análise em Componentes Principais, Classificação Ascendente Hierárquica,

## 1 INTRODUÇÃO

“Portugal, proporcionalmente à sua superfície e à sua população é um dos países mais ricos do mundo no que concerne à sua variedade e número das suas nascentes de águas minerais” {LEPIERRE (1930)}.

Existem 3 tipos de águas engarrafadas portuguesas: as águas minerais naturais, as águas de nascente e as águas de consumo humano. Nesta comunicação apenas serão abordadas as águas minerais naturais e as águas de nascente, que são tuteladas e controladas pelo Instituto Geológico e Mineiro (IGM).

Ambas estão enquadradas pelo D.L. 90/90, de 16 de Março; no entanto, uma Água Mineral Natural integra-se no domínio público do Estado, ao contrário das Águas de Nascente, que são objecto de propriedade privada, pelo que os seus diplomas específicos são diferentes.

Uma água mineral natural pode ser definida como:

Água considerada de com de que podem eventualmente resultar ou simplesmente	bacteriologicamente própria circulação subterrânea particularidades físico-químicas estáveis na origem dentro da gama de flutuações naturais propriedades terapêuticas efeitos favoráveis à saúde
---	---

As águas de nascente são, de igual modo, perfeitamente naturais, de circulação subterrânea, bacteriologicamente próprias, podendo, no entanto, apresentar uma certa variabilidade química sazonal, motivada por tempos de circulação no sub-solo relativamente curtos.

Nos países mais industrializados verifica-se uma tendência progressiva da substituição das águas da rede pública por águas de nascente, pelo que a concentração de certos constituintes orgânicos e metálicos, considerados indesejáveis ou mesmo tóxicos para o organismo humano, não pode ultrapassar os Valores Máximos Admissíveis (VMA), definidos no Decreto-Lei nº 243/2001, de 5 de Setembro.

As águas minerais naturais, reconhecidas como águas de excepção, não se encontram actualmente sujeitas a VMA, existindo apenas alguns valores guia (na grande maioria iões vestigiários), estabelecidos de acordo com a Directiva 2003/40/CE da Comissão, de 16 de Maio.

Embora a natureza não “produza” duas águas naturais com igual composição química, é, no entanto, possível o seu agrupamento por classes ou tipos, tendo como base algumas semelhanças que existem entre algumas delas.

Grande parte das águas minerais naturais e de nascente portuguesas é hipossalina, ao contrário da maioria existente nos restantes Países Comunitários, o que reveste o gosto dos portugueses por este tipo de águas.

As águas minerais naturais contribuíram, em 2002, com cerca de 143 milhões de euros para a economia nacional enquanto que as águas de nascente contribuíram com 53 milhões de euros, como demonstra a estatística da produção anual.

## 2 LOCALIZAÇÃO E CONTROLO GEOLÓGICO-ESTRUTURAL

Em Portugal Continental são actualmente comercializadas 32 águas engarrafadas, 19 das quais qualificadas como Água Mineral Natural e as restantes como Água de Nascente.

Localizam-se predominantemente na zona norte e centro do Maciço Hespérico (ver Figura 1), estando a sua distribuição relacionada com grandes acidentes tectónicos, nomeadamente a

falha de Penacova-Régua-Verin, a falha da Vilariga e a falha do rio Minho. Ocorrem em terrenos onde predominam os granitos porfiróides, de grão médio a grosseiro e emergem normalmente no cruzamento entre as grandes falhas regionais e suas conjugadas, dado que é geralmente neste locais que se criam as condições mais adequadas para a ascensão dos fluidos provenientes de zonas profundas da crosta, exibindo à superfície alterações mais ou menos acentuadas.

Nas Orlas Meso-Cenozóicas Ocidental e Meridional, onde ocorrem formações geológicas basicamente sedimentares, estão mais associadas as águas fracamente mineralizadas, estreitamente relacionadas com falhas activas ou diapiros salinos, verificando-se, na maioria dos casos, a concorrência de ambos.

### 3 ASPECTOS DE CARÁCTER QUÍMICO DAS ÁGUAS MINERAIS NATURAIS E DE NASCENTE

A composição química que uma água exhibe no produto engarrafado deve ser considerada como o resultado de um conjunto de modificações ocorridas no fluido original, que dependem de vários factores, como por exemplo o percurso percorrido pela água, as alterações de pH devidas à desgaseificação do sistema, etc.

Do ponto de vista hidroquímico (Quadro 1), verifica-se que:

- As águas que ocorrem no Maciço Hespérico são, predominantemente hipossalinas e gasocarbónicas;
- As águas que ocorrem nas Orlas Meso-Cenozóicas Ocidental e Meridional são, de um modo geral, fracamente mineralizadas, bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas cálcico-magnesianas e cloretadas sódicas.

Quadro 1 – Tipos hidroquímicos das águas engarrafadas

TIPO HIDROQUÍMICO	VALORES DE MINERALIZAÇÃO TOTAL (mg/l)
Hipossalinas	<100
Fracamente mineralizadas	entre 100 e 1000
Mesossalinas	entre 1000 e 1500
Hipersalinas	>1500

Cerca de 78% das águas minerais naturais e de nascente engarrafadas são, do ponto de vista hidroquímico, hipossalinas, conforme se pode observar no Quadro 2, cujos valores se referem à estatística da produção anual de 2002. São águas que resultam da circulação das águas pluviais em formações geológicas predominantemente graníticas e que possuem, como característica dominante, uma quantidade muito reduzida de sais dissolvidos. De uma forma geral apresentam como catião dominante o sódio, associado ao bicarbonato ou ao cloreto, e valores de sílica superiores a 25% da mineralização total.

Quadro 2 – Águas minerais naturais e de nascente engarrafadas em 2002, por tipo químico

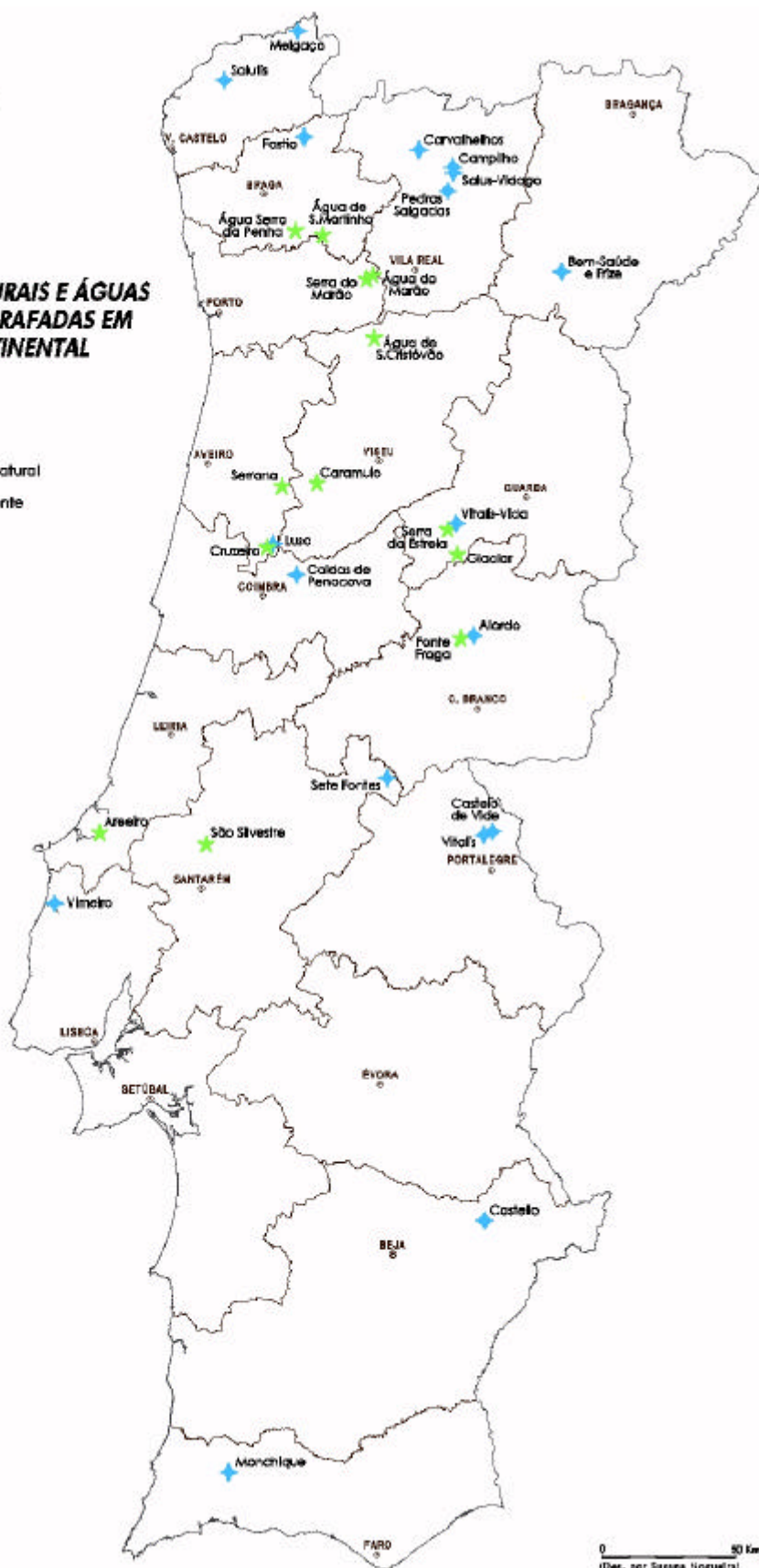
TIPO QUÍMICO	VOLUME	
	Litros	%
HIPOSSALINAS	650.250.750	77.7
FRACAMENTE MINERALIZADAS	109.873.533	13.1
GASOCARBÓNICAS	43.134.964	5.2
GASEIFICADAS	33.795.251	4.0
TOTAL	837.054.498	100



INSTITUTO GEOLÓGICO E MINEIRO  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
DIREÇÃO DE SERVIÇOS DE GESTÃO  
DE RECURSOS GEOLÓGICOS

### ÁGUAS MINERAIS NATURAIS E ÁGUAS DE NASCENTE ENGARRAFADAS EM PORTUGAL CONTINENTAL

- ◆ - Água Mineral Natural
- ★ - Água de Nascente



Fonte: IGM/2003

Figura 1 Localização das águas minerais naturais e de nascente

Projectando as águas num diagrama de Piper, verifica-se que estas águas engarrafadas são predominantemente bicarbonatadas sódicas (ver Figura 2).

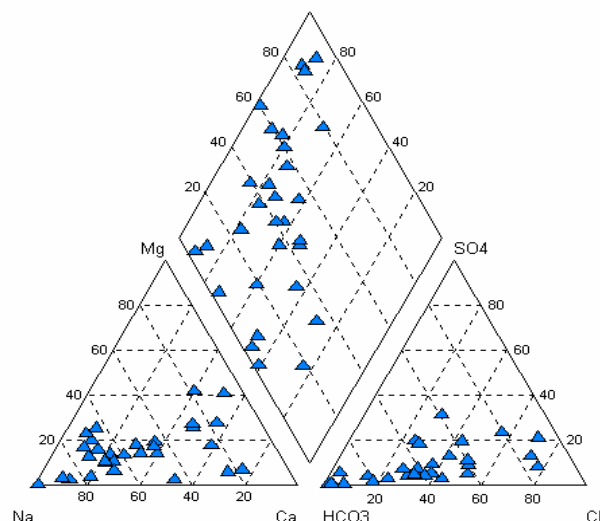


Figura 2 – Diagrama de Piper para as águas minerais naturais e de nascente portuguesas

#### 4 DADOS ANALÍTICOS REFERENTES ÀS ÁGUAS CONTEMPLADAS NO ESTUDO

Ao contrário das águas das captações de água mineral natural e de nascente, que estão sujeitas desde 1986 a programas de controlo analítico por parte do IGM, as águas engarrafadas portuguesas não se encontram ao abrigo de qualquer programa de vigilância sistemática. Tal facto levou a APIAM- Associação Portuguesa dos Industriais de Águas Minerais e de Nascente a solicitar ao Laboratório do IGM, ao Departamento de Protecção Radiológica e Segurança Nuclear do Instituto Tecnológico e Nuclear e à Associação para a Inovação Tecnológica e Qualidade, a realização de um estudo para averiguar a qualidade das águas minerais e de nascente engarrafadas, na vertente da química inorgânica (elementos maiores e elementos vestigiários metálicos), e também das componentes orgânica e radiológica. Surge então o estudo “As Águas Engarrafadas de Portugal – Águas Minerais e de Nascente”, elaborado em 2001 [IGM *et al.* (2001)]. Foi adoptada, no estudo em referência, a seguinte metodologia de amostragem no “stock” de testemunhos existentes em cada fábrica de engarrafamento:

- Recolha de amostras de cada um dos 4 trimestres de 2000 e do 1º trimestre de 2001;
- Para cada trimestre referido, escolha de uma data de engarrafamento;
- De cada data de engarrafamento, recolha das embalagens necessárias para perfazer um volume total de 4,5 L (foram excluídas as embalagens de 5L);
- Nos casos em que não se atingiu o volume referido anteriormente, foram colecionadas embalagens das datas de engarrafamento mais próximas, até perfazer o volume pretendido.

As águas contempladas no presente estudo encontram-se mencionadas no Quadro 3 e dizem respeito a águas minerais e de nascente engarrafadas em Portugal Continental em 2003.

A cada água está associada uma análise efectuada ao produto engarrafado em causa ou à última análise físico-química completa efectuada na captação (de uma forma geral datada de 2004 ou de 2003).

Quadro 3 Águas minerais naturais e de nascente contempladas no estudo

Designação Comercial	Água Mineral Natural		
	Lisa	Gaseificada	Gasocarbónica
ALARDO	•		
BEM-SAÚDE			•
CAMPILHO			•
CASTELLO		•	
CARVALHELHOS		•	
CASTELO DE VIDE		•	
VITALIS-VIDA	•		
FASTIO	•		
FRIZE			•
LUSO	•		
MELGAÇO			•
PEDRAS SALGADAS			•
PENACOVA	•		
SALUS-VIDAGO			•
SETE FONTES	•		
MONCHIQUE	•	•	
SALUTIS	•		
VIMEIRO	•	•	
VITALIS	•		

Designação Comercial	Água de Nascente	
	Lisa	Gaseificada
ÁGUA DO MARÃO	•	
AREIRO		•
CARAMULO	•	
CRUZEIRO	•	•
FONTE DA FRAGA	•	
GLACIAR	•	
PENHA	•	
S. MARTINHO	•	
SÃO SILVESTRE	•	
SÃO CRISTOVÃO	•	
SERRA DA ESTRELA	•	
SERRA DO MARÃO		•
SERRANA	•	

## 5 ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS

As técnicas da Análise Multivariada de Dados têm como objectivo descrever as relações estruturais existentes entre as linhas (indivíduos) e as colunas (variáveis) dum quadro inicial, já que esse tipo de relações não é em geral “perceptível” na matriz inicial de dados brutos. Com uma redução da dimensionalidade do espaço, é possível visualizar semelhanças e oposições existentes entre os objectos sujeitos a análise.

O “output” dos métodos descritivos como aquele que foi utilizado neste trabalho a Análise em Componentes Principais (ACP) são gráficos planos definidos por eixos factoriais passíveis de serem interpretados com base no grau de contribuição que cada um das variáveis teve para a sua construção.

Por sua vez os métodos dito classificativos permitem tendo em conta a similitude entre os indivíduos (ou as variáveis) agregar grupos de indivíduos com características semelhantes ou grupos de propriedades com grau de correlação elevado entre si.

O método classificativo utilizado no presente trabalho, a Classificação Ascendente Hierárquica (CAH), produz como resultado uma estrutura em árvore, o dendograma, que permite visualizar para diferentes distâncias de correlação e níveis crescentes de agregação os grupos de indivíduos (ou variáveis) que possuem características semelhantes.

Podem ser encontradas aplicações destes métodos aos recursos hidrominerais de Portugal Continental em [LOURENÇO e RIBEIRO (1999), RIBEIRO e LOURENÇO (1999) e LOURENÇO (2000)].

## 6 RESULTADOS

O quadro de partida para a aplicação das metodologias atrás descritas consiste numa matriz de 34 linhas (águas minerais naturais e de nascente) por 8 colunas (parâmetros físico-químicos).

Para o cálculo foi utilizado o programa ANDAD desenvolvido pelo CVRM – Centro de Geosistemas do Instituto Superior Técnico [CVRM, (1991)].

Primeiramente foi efectuada uma ACP, de modo a descrever as semelhanças e as oposições existentes entre as diversas águas minerais naturais e de nascente e também entre os principais parâmetros físico-químicos.

O plano factorial que resulta da aplicação da ACP explica no total cerca de 76% da dispersão da matriz inicial de dados (ver quadro 4).

A figura 4 onde estão representados as projecções de todos os elementos da matriz mostra que os iões bicarbonato, sódio, potássio e cálcio se encontram muito correlacionados entre si, contribuindo o par bicarbonato/sódio de uma forma significativa para a construção do eixo 1 (F1) e o descritor sulfato para o eixo 2 (F2).

Quadro 4 Resultado da ACP: edição dos valores próprios e coordenadas das variáveis activas nos 6 eixos factoriais

VAL. PROP	% EXP	% ACU	HISTOGRAMA DOS VALORES							
1	5.35804	53.58	53.58	.....						
2	2.23137	22.31	75.89	.....						
3	1.03345	10.33	86.23	.....						
4	0.68428	6.84	93.07	.....						
5	0.40466	4.05	97.12	.....						
6	0.14886	1.49	98.61	.....						
7	0.11269	1.13	99.73	.....						
COORDENADAS DAS VARIÁVEIS ACTIVAS										
NOME	MEDIA	DES. PADRAO	EIXO 1	EIXO 2	EIXO 3	EIXO 4	EIXO 5	EIXO 6		
Ca	38.594	56.268	0.8418	0.3513	-0.2018	-0.2942	-0.1579	0.0728		
Mg	10.364	13.763	0.7581	0.5294	-0.2493	-0.1371	-0.1719	0.1579		
Na	117.006	205.549	0.9223	-0.2590	0.1050	0.2374	0.0221	-0.0866		
K	7.961	15.644	0.8500	-0.3168	0.0852	0.3728	-0.1302	0.0210		
HCO3	409.700	690.860	0.9635	-0.2223	-0.0633	0.0949	-0.0572	-0.0131		
Cl	37.165	58.805	0.5716	0.6663	0.3347	0.2252	-0.0832	-0.1104		
SO4	15.271	28.622	0.2309	0.7793	0.4763	-0.1767	0.2107	-0.0658		
F	0.351	0.363	0.7910	-0.3242	0.1774	-0.0600	0.4342	0.1891		
NO3	2.816	5.611	-0.0294	0.5774	-0.6778	0.3522	0.2835	-0.0423		
SIO2	20.450	15.895	0.7527	-0.3481	-0.2803	-0.4062	0.0962	-0.2376		

A figura 4, mostra ainda, muito claramente, que as várias águas se agrupam por tipos hidroquímicos, diferenciados. Assim, verifica-se que o eixo 1 (F1) discrimina o grupo das águas hipersalinas (designadamente as águas gasocarbónicas, que são caracterizadas por possuírem valores de CO<sub>2</sub> livre superiores a 500 mg/l) das águas de características hipossalinas.

Associadas ao ião sulfato, temos as águas Vimeiro, Areeiro, que correspondem a águas cuja ocorrência está relacionada com a tectónica diapírica, e a água Castello, que emerge em formações calcárias e xistentas. Por seu lado, as águas que se correlacionam mais com o nitrato são as águas Castelo de Vide e Castello, localizadas no Alentejo; embora os valores de concentração deste parâmetro sejam bastante inferiores ao VMA estabelecido no Decreto-Lei nº 243/2001, de 5 de Setembro.

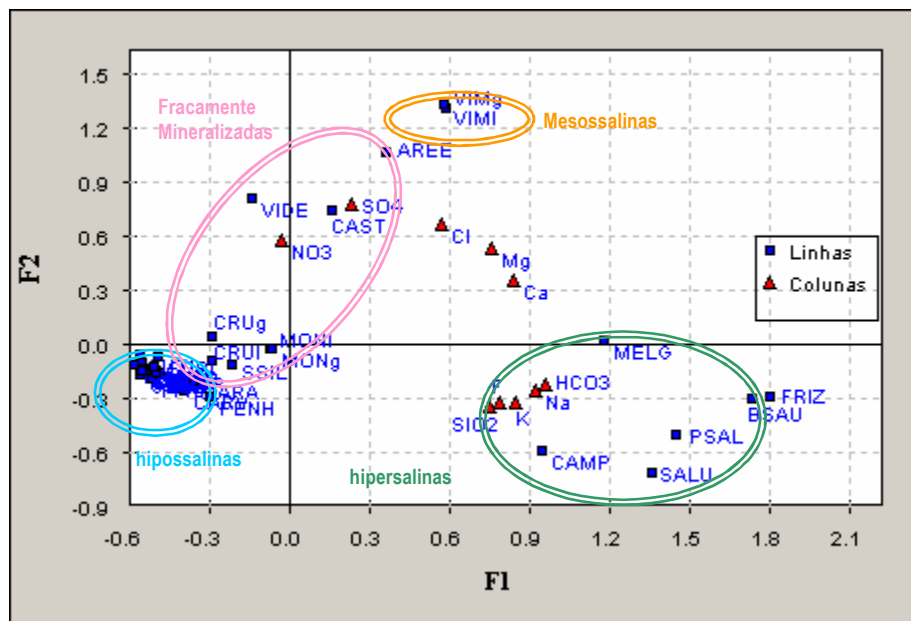


Figura 4 – Resultado da aplicação da ACP – 1º plano factorial

A partir dos resultados da aplicação da ACP foi utilizada uma CAH com o intuito de agrupar as águas de características físico-químicas mais semelhantes. O dendrograma que se obteve (figura 5) permite para um coeficiente de corte de 0.15, individualizar 9 grupos distintos (Quadro 5).

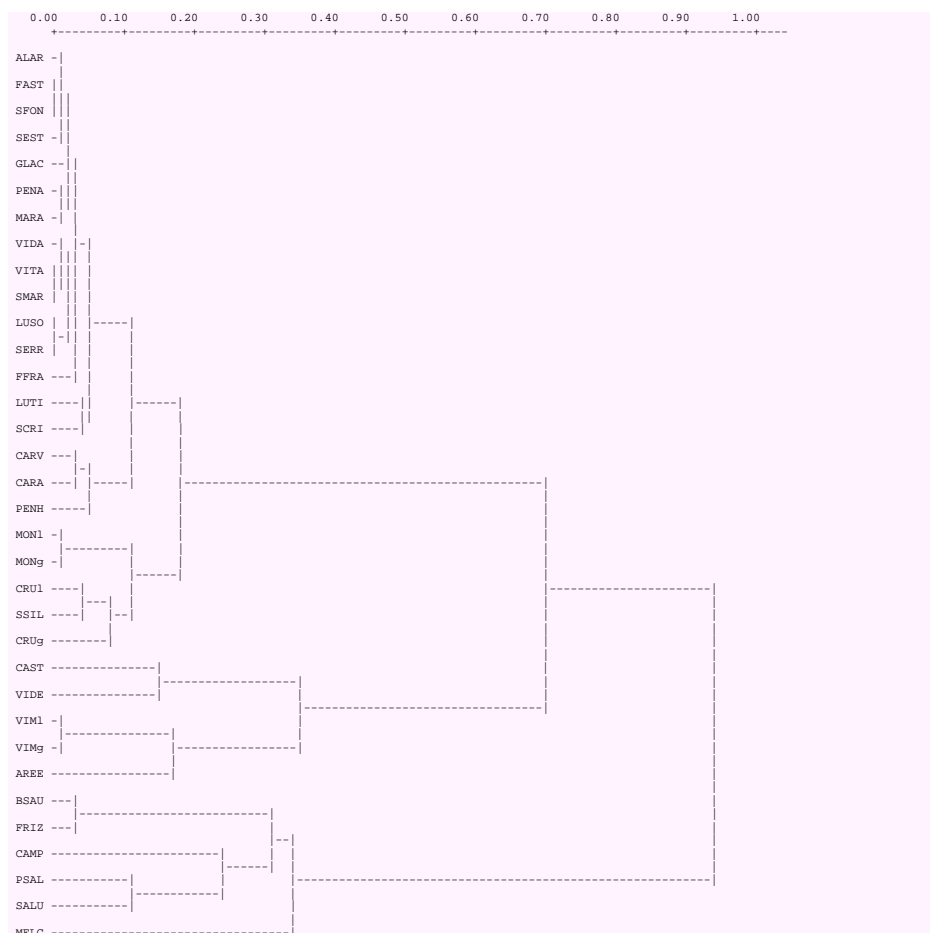


Figura 5 - Dendrograma das águas minerais naturais e de nascente, construído com base nos 2 primeiros factores que resulta da ACP

Quadro 5 - Grupos de águas com características físico- químicas análogas. Agrupamento obtido a partir do dendograma para um coeficiente de corte de 0.15

**grupo 1** – Alardo, Carvalhelhos, Vida, Fastio, Luso, Penacova, Sete Fontes, Salutis, Vitalis, Marão, Caramulo, Fte. Fraga, Glaciar, Penha, S. Cristovão, S. Estrela, S. Marão, Serrana  
**grupo 2** – Monchique (lisa e gaseificada), Cruzeiro (lisa e gaseificada), S. Silvestre  
**grupo 3** – Castello, Castelo de Vide  
**grupo 4** – Vimeiro (lisa e gaseificada)  
**grupo 5** – Areeiro  
**grupo 6** – Bem-Saúde, Frize  
**grupo 7** – Campilho  
**grupo 8** – Pedras Salgadas, Salus-Vidago  
**grupo 9** – Melgaço

Esse quadro mostra que, de um modo geral:

- Todas as águas hipossalinas estão incluídas no grupo 1;
- As águas fracamente mineralizadas e mesossalinas distribuem-se pelos grupos 2, 3, 4 e 5;
- As águas gasocarbónicas formam grupos separados (6, 7, 8 e 9).

A constituição desses grupos indica como estas águas, embora tendo o mesmo perfil hidroquímico, apresentam personalidades muito próprias.

## 7 CONSTRUÇÃO DE UM ÍNDICE DE DISCRIMINAÇÃO - PROPOSTA DE CLASSIFICAÇÃO

O objectivo desta última fase é construir um índice que sintetize de uma forma o mais simples o tipo hidroquímico das várias águas minerais naturais e de nascente.

Baseado nos critérios que estão na génese dos métodos descritivos da análise de dados foi construído um eixo discriminante a partir de três águas fictícias, duas delas de características diametralmente opostas em termos de valores de concentração dos parâmetros físico-químicos em estudo: água 1 – muito hipossalina e água 3 – muito hipersalina. As suas características físico-químicas opostas foram determinadas a partir dos valores mínimos e máximos dos valores observados nos parâmetros físico-químicos do universo das águas minerais nacionais. Para efeitos de cálculo foi igualmente utilizada uma água 2 de características médias

Quadro 5 – Esquema da matriz utilizada para construção do eixo discriminante

Águas Minerais Naturais e de Nascente / parâmetro f.q. (mg/l)	Ca	Mg	Na	K	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	F	NO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Água 1 (dm)	0.4	0.02	2	0.1	0.4	2	0.3	0.06	0.05	6
Água 2 (dme)	30	10	110	7	400	35	15	0.4	4	20
Água 3 B (dM)	225	50	710	60	2320	235	115	1	30	75
Águas	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...										

em que: dm – valor mínimo do parâmetro físico-químico

dme - valor médio do parâmetro físico-químico

dM - valor máximo do parâmetro físico-químico

variáveis activas

variáveis suplementares

O eixo discriminante foi então calculado aplicando uma ACP a uma matriz inicial (quadro 5) que contem todas as águas nacionais mais 3 fictícias. O procedimento consistiu em fazer intervir no cálculo do eixo factorial, unicamente como activas, estas 3 últimas e as restantes como suplementares

Uma vez bem definidas as características deste eixo factorial, construído a partir de 2 pólos diametralmente opostos ( { + } hipersalinas vs { - } hiposalinas ) é possível agora hierarquizar todas as águas minerais naturais e de nascente segundo o seu grau de mineralização (Fig. 6) atribuindo a cada uma delas um índice determinado que é função do seu grau relativo de mineralização

Assim desde a mais hiposalina (Glaciar) até à mais mineralizada (Frize) e de acordo com a interpretação desse eixo todas as restantes águas se irão projectar: as águas hipoossalinas irão posicionar-se do lado negativo enquanto que as gasocarbónicas irão projectar-se do lado positivo.

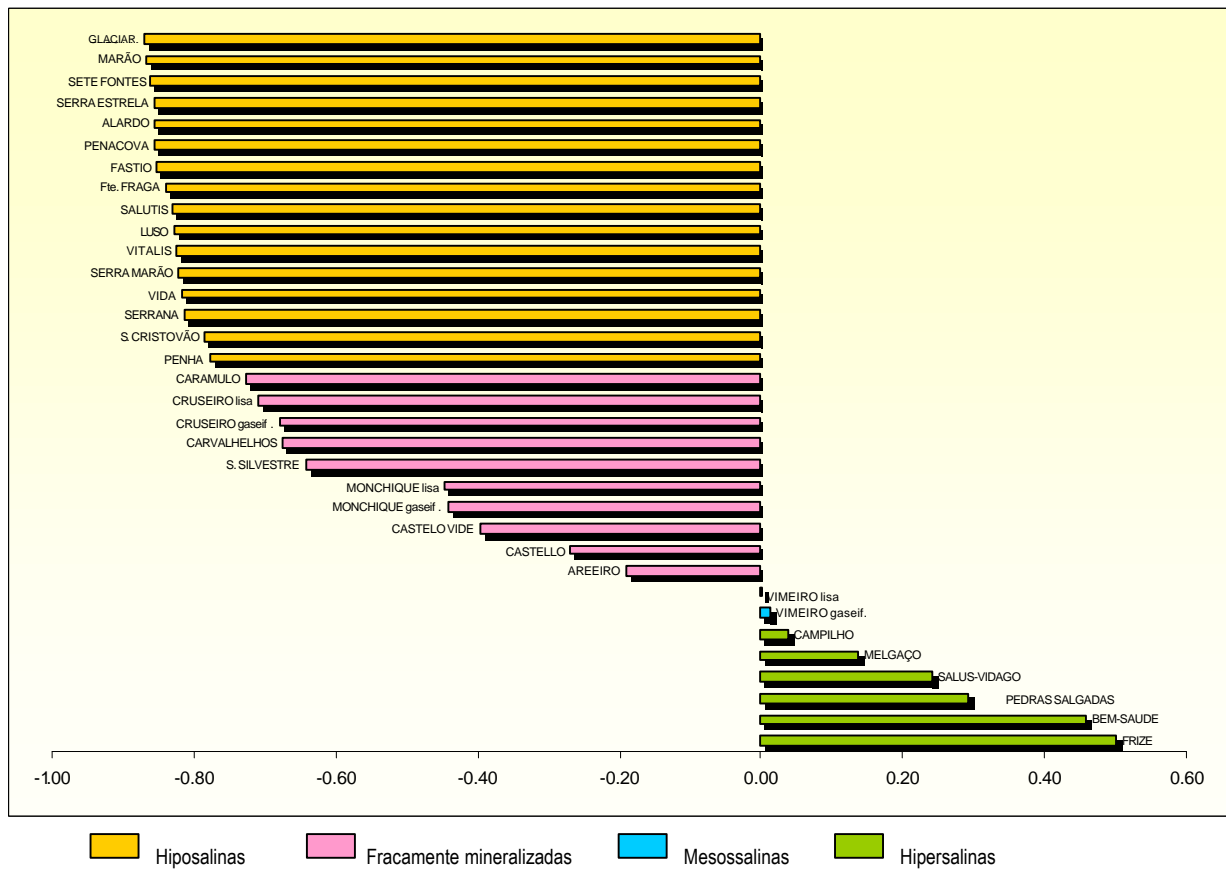


Figura 6 Classificação hierárquica das águas minerais e de nascente de Portugal Continental segundo o seu grau de mineralização

Note-se finalmente que na maior parte das águas engarrafadas, é feito um “mixing” da água das várias captações legalizadas, pelo que o produto final corresponde a uma mistura de valores de parâmetros físico-químicos, cujo intervalo de variação de concentração é, no entanto, muito baixo. As águas extraídas a partir de uma única captação têm como produto engarrafado a água dessa captação, correspondendo o seu perfil físico-químico, no essencial, ao perfil da água na origem.

## 8 CONCLUSÕES

Foram aplicados 2 métodos de análise multivariada de dados, designadamente a Análise em Componentes Principais e a Classificação Ascendente Hierárquica, a alguns parâmetros físico-químicos das águas Minerais Naturais e de Nascente engarrafadas em 2003, com o objectivo de descrever as relações estruturais existentes entre descritores e tipos de águas.

Os resultados mostraram que as águas engarrafadas associam-se por tipo hidroquímico, em grupos perfeitamente individualizados. O par bicarbonato/sódio é determinante na interpretação do 1º eixo factorial que opõe as águas hipossalinas às hipersalinas. Por sua vez o ião sulfato possui um comportamento distinto dos restantes descritores estando associado a águas cuja emergência é condicionada pela tectónica diapírica.

Foi possível construir um índice sintético com base na hierarquização das águas minerais naturais e de nascente a partir de águas-padrão com perfis físico-químicos diametralmente opostos. Esta hierarquização permitiu classificar o universo das águas engarrafadas, desde a mais hiposalina (Glaciar) até à mais mineralizada (Frize).

## BIBLIOGRAFIA

- CVRM – Sistema ANDAD. Manual de utilização 1991  
IGM, DPRSN e AEMITEQ - As Águas Engarrafadas de Portugal – Águas Minerais e de Nascente, 2001  
LEPIERRE Ch. - Chimie et Physico-Chimie des Eaux, IST, 1930  
LOURENÇO, M. C., RIBEIRO, L. Estudo Geomatemático das Águas Gasocarbónicas da Zona de Vidago-Pedras Salgadas. IV Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa , 17p, 1999.  
LOURENÇO, M. C. Modelação estatística das águas gasocarbónicas de Vidago e Pedras Salgadas. Tese de Mestrado em Georrecursos, 145p, 2000.  
RIBEIRO, L., LOURENÇO, M. C. – A study of trend analysis on mineral waters in north of Portugal XXIX Congress Hydrogeology and Land Use Management. IAH, edição em CD-ROM Bratislava, Slovak Republic., 1999