

Instituto Politécnico de Viseu

Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu



AGRADECIMENTOS

À instituição ESTGV pelas instalações que disponibiliza aos alunos e de forma geral a todos os docentes que me acompanharam no meu percurso académico durante anos e que conseqüentemente contribuíram, de alguma forma, para o resultado deste trabalho; agradeço especialmente aos meus orientadores neste trabalho Dr. Pedro Baila Antunes e Dr. Artur Figueirinha, pelo seu apoio e profissionalismo.

Ao projeto G-Terra, que serviu de caso de estudo a este trabalho, disponibilizando dados e resultados analíticos obtidos no âmbito do mesmo.

Aos meus colegas de trabalho agradeço pelo apoio, companheirismo e amizade que sempre estreitaram as nossas relações.

Ao Eng^o Jorge Martins do Departamento de Madeiras a quem recorri e que prontamente se disponibilizou a ajudar-me no tratamento estatístico dos resultados.

Ao Nelson Santos, Técnico no Departamento de Mecânica, pela disponibilidade e profissionalismo com que me executou os suportes adaptáveis ao filtro de sucção.

Ao amigo Oliveira, que se aventurou numa atribulada viagem Lisboa – Viseu usando a A1, com a “minha” conduta de 4 m em cima do tejadilho de um veículo classe A - Oliveira: És um espetáculo!

Aos meus familiares e amigos, pela força que me deram e pela compreensão da minha ausência. Em especial aos meus Pais, por tudo aquilo que sou hoje e pelo seu esforço e dedicação a que se propuseram na minha educação, apesar das dificuldades. Por todo o apoio que sempre me deram e que sei que me vão continuar a dar, estou-lhes eternamente agradecida. Agradeço particularmente ao meu Pai que se desdobrou em tempo para me fazer as estruturas de apoio necessárias ao meu sistema experimental.

Por último, mas inquestionavelmente em primeiro no meu coração, agradeço aos 3 homens da minha vida. Ao meu marido João Paulo por ser o meu melhor amigo, sem o apoio do qual e em múltiplas circunstâncias me seria impossível fazer este trabalho. Aos meus filhos Samuel e Gaspar agradeço simplesmente por existirem, não lhes peço que compreendam a minha reclamada ausência nestes tempos, não têm idade para isso, peço-lhes que no futuro sejam determinados e persistentes naquilo que querem, que nunca desistam - desistir é a última opção e nunca a solução.

... a todos, obrigada!

Elsa

PREFÁCIO

O presente trabalho surgiu na sequência da participação do Departamento de Ambiente da ESTGV, no projeto FCT Diretrizes para a Gestão Integrada da Poluição das Escorrências de Estradas em Portugal (G-Terra). Onde, no âmbito da minha atividade profissional, nos laboratórios do Departamento de Ambiente, integro a equipa de trabalho do projeto e participo principalmente na realização da componente analítica da monitorização de Águas de Escorrência de Estrada (AEE) do ponto de amostragem A25 do projeto.

Após a realização de algumas campanhas de monitorização de AEE, no referido projeto, surgiram algumas situações, decorrentes da realização prática, consideradas como suscetíveis de influenciar a caracterização físico química deste efluente, a qual é ainda muito incipiente em Portugal.

A caracterização das AEE apresenta especificidades associadas à sua produção, decorrentes principalmente da elevada variabilidade temporal e espacial da sua qualidade. A sua caracterização envolve uma série de procedimentos e processos que importa serem cuidados e avaliados no sentido de perceber se estão de acordo com as recomendações teóricas e, conseqüentemente, se são os adequados à obtenção de dados representativos.

Assim, atendendo às referidas especificidades das AEE e dada a possibilidade de avaliar um caso real de monitorização de AEE da importância do projeto G-Terra, optei por fazer o estudo das situações potencialmente críticas na caracterização deste efluente, objetivando sobretudo contribuir para a otimização da mesma.

Viseu, julho de 2011

Elsa Figueiredo

Resumo

As Águas de Escorrência de Estrada (AEE) são fonte comprovada de poluição difusa. O processo de produção deste efluente apresenta, face a outros tipos de efluentes mais comumente caracterizados, algumas especificidades que dificultam a caracterização e consequente monitorização destas águas. Essas dificuldades decorrem, principalmente, da elevada variabilidade da qualidade das AEE ao longo de cada e entre eventos de precipitação, bem como, da elevada diluição dos poluentes em grandes volumes de água.

Para uma adequada caracterização físico-química das AEE importa desenvolver e adaptar metodologias de amostragem, conservação, transporte, armazenamento, análise laboratorial e tratamento de resultados que garantam, no final dos referidos processos, resultados representativos das cargas poluentes e das concentrações dos vários poluentes presentes nestes efluentes.

Neste trabalho são apresentadas as metodologias disponíveis e normalmente utilizadas para a caracterização físico-química de AEE, sempre na perspectiva de expor as vantagens e desvantagens das mesmas, face à representatividade dos resultados.

É feita uma descrição teórica, baseada na bibliografia da matéria, sobre a adequação das várias metodologias de caracterização das AEE. Com base nessa descrição são identificadas, num caso real de caracterização físico-química de AEE, as situações suscetíveis de introduzir erro ou de alguma forma afetar a representatividade nos resultados finais da caracterização efetuada. A metodologia de amostragem utilizada, no caso em estudo, trata de amostragem por equipamento automático de amostras discretas em tempo e volume constantes.

Identificadas as várias situações críticas na caracterização de AEE realizada no caso em estudo e atendendo à viabilidade e pertinência do estudo das mesmas, optou-se por avaliar a influência da posição do filtro de sucção do amostrador automático, no meio a amostrar, sobre o parâmetro Sólidos Suspensos Totais (SST). A pertinência do estudo desta situação prende-se com a importância deste parâmetro na caracterização das AEE bem como da sua inter-relação com outros parâmetros.

A principal conclusão do estudo mostra que a posição do filtro de sucção na amostragem, quando na base da conduta, promove a inflação do parâmetro SST.

Palavras-chave: Águas de Escorrência de Estradas; amostragem; caracterização e controlo analítico; Sólidos Suspensos Totais.

Abstract

Highway Runoff (HR) represents a proved source of diffuse pollution. The effluent producing process have some specificities in comparison with other types of wastewater most commonly characterized. There are some difficulties in characterize and monitoring HR, mainly because of their high variability in quality throughout each and between precipitation events, as well as the high dilution of pollutants in large volumes of water.

In order to make an adequate physicochemical characterization of HR it's important to develop and adapt methodologies for sampling, preservation, transportation, storage, laboratory analysis and results treatment to ensure, at the end of those procedures, representativeness of loads and concentrations results for various pollutants in these effluents.

In this work we describe and discuss the methodologies available and commonly used for the physicochemical characterization of HR, their advantages and disadvantages in terms of representativeness the results.

A theoretical description is made, based on the literature of the subject, about the appropriateness of various methodologies of HR characterization. Based on this description we identified, in a real case of HR physicochemical characterization, several situations that could introduce error or otherwise affect the representativeness of the final results.

In this case study we used an automatic sampling equipment of grab samples in time and constant volume. We also identified several critical situations in the HR characterization that potentially affects the feasibility and desirability of the results.

This evaluation suggested the auto sampler suction strainer position as a critical point of the sampling process. For this reason we evaluated the influence of this fator in the Total Suspended Solids (SST) values. The relevance of this study relates to the importance of this parameter in HR characterization as well as their interrelationship with other parameters.

The results of this work shows that the position of the suction filter affects the SST parameter, increasing those values when it is located in the base of conduct.

Keywords: Highway runoff, sampling, characterization and analytical control, total suspended solids.

ÍNDICE GERAL

PARTE I - ENQUADRAMENTO.....	1
Capítulo 1 INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 2 ESTADO DA ARTE	3
2.1 A Problemática das Águas de Escorrência de Estradas (AEE)	3
2.2 Situação em Portugal.....	4
2.3 Caracterização das AEE	5
2.3.1 Produção de escorrências.....	5
2.3.2 Parâmetros típicos de caracterização das AEE.....	7
PARTE II – MONITORIZAÇÃO CORRENTE DAS AEE.....	9
Capítulo 3 PROGAMAÇÃO E PLANEAMENTO DA MONITORIZAÇÃO.....	9
3.1 Programação da monitorização	9
3.2 Planeamento da Amostragem e Análise	9
Capítulo 4 AMOSTRAGEM	12
4.1 Metodologias de amostragem de AEE	15
4.1.1 Tipos de amostragem.....	15
4.1.2 Técnicas de amostragem.....	16
4.1.3 Método na frequência das recolhas	17
4.2 Equipamentos na amostragem e estação de monitorização	20
4.2.1 Amostrador Automático	20
4.2.2 Medidor de precipitação – Udómetro	22
4.2.3 Medidores de caudal.....	22
4.2.4 Sondas de análise <i>In-Situ</i>	24
4.2.5 Controlo remoto de comunicação.....	25
4.2.6 Sistema de integração - Data Logger.....	25
4.2.7 Estação de monitorização	25
4.3 Preparação da amostragem	26
4.4 Conservação e transporte.....	27

Capítulo 5 ANÁLISES LABORATORIAIS E CONTROLO DE QUALIDADE.....	29
5.1 Preparação da receção das amostras no laboratório	29
5.2 Receção e preparação das amostras.....	29
5.3 Métodos analíticos.....	30
5.4 Controlo de qualidade (da amostragem à análise).....	32
5.4.1 Tipos de controlos de qualidade	32
5.4.2 Frequência dos controlos	35
5.4.3 Avaliação da qualidade dos resultados	36
5.5 Tratamento dos resultados analíticos.....	36
PARTE III – ESTUDO DE CASO – PONTO DE AMOSTRAGEM A25 DO G-TERRA	38
Capítulo 6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA REALIZADA	38
6.1 Planeamento da Amostragem e Análise	38
6.2 Descrição da metodologia	40
6.3 Descrição dos processos realizados, desde a amostragem até à obtenção dos resultados analíticos.....	42
6.3.1 Instalação dos equipamentos no início da campanha	43
6.3.2 Preparação da amostragem	43
6.3.3 Amostragem	44
6.3.4 Recolha das amostras do equipamento após a amostragem	45
6.3.5 Transporte, entrega no laboratório e preservação das amostras	46
6.3.6 Realização das análises.....	47
6.3.7 Validação dos resultados	47
6.3.8 Tratamento dos resultados	48
Capítulo 7 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS PONTOS CRÍTICOS desde a AMOSTRAGEM à ANÁLISE	49
7.1 Número de amostras considerando a representatividade do evento	49
7.2 Posição do filtro de sucção na base da conduta.....	50
7.3 Falta de controlos de qualidade na amostragem	53
7.4 Metodologia na amostragem e pré-tratamento da amostra para a determinação de O&G	54
7.5 Estagnação de água a montante do descarregador.....	55

7.6 Falta de medição automática dos parâmetros <i>in situ</i>	55
7.7 Conservação das amostras durante a recolha e até serem retiradas do equipamento	56
7.8 Elevados Limites de Deteção em determinados parâmetros	57
7.9 Controlos de interferentes de matriz, nas análises.....	58
7.10 Tratamento dos resultados	58
7.11 Resumo de pontos críticos na caracterização das AEE	59
PARTE IV – ESTUDO EXPERIMENTAL – AMOSTRAGEM AUTOMÁTICA DE SST.....	60
Capítulo 8 INTRODUÇÃO.....	60
Capítulo 9 METODOLOGIA.....	62
9.1 Preparação das amostras com sólidos.....	62
9.2 Materiais/equipamentos e operação do sistema.....	63
9.3 Ensaios.....	71
9.4 Determinação dos SST	74
Capítulo 10 TRATAMENTO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	76
10.1 Ensaios com caudal de abastecimento variável.....	78
10.2 Ensaios com caudal de abastecimento constante.....	80
10.3 Ensaios de avaliação da posição do filtro do amostrador automático	82
10.4 Correlação entre resultados das amostragens manual e automática	83
10.5 Tendência dos desvios entre as amostragens em função da concentração de SST.....	86
10.6 Análise Crítica aos ensaios realizados e sugestões de melhoria.....	87
PARTE V – CONCLUSÃO E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS.....	89
Capítulo 11 CONCLUSÃO.....	89
Capítulo 12 DESENVOLVIMENTOS FUTUROS.....	91
PARTE VI - BIBLIOGRAFIA.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4-1 – Componentes de um amostrador automático, com eventuais equipamentos para determinação de caudal (de FHWA, 2003). -----	20
Figura 4-2 Configuração dos recipientes no mostrador automático. a) configurado para um único recipiente de amostra; b) configurado para vários recipientes de amostras. (Fonte: Caltrans, 2003).-----	21
Figura 4-3 - Dispositivos utilizados na medição de caudal. a) Tipo - Calha (Fonte: FHWA, 2001); b) Tipo - Descarregador (Fonte: sitio www.pollardwater.com - consultado em junho de 2011).-----	23
Figura 4-4 – Estação de monitorização automática (Caltrans, 2003). -----	26
Figura 6-1 a) Fotografia da estação de monitorização implantada na A25, perto de Aveiro, no âmbito do projeto G-Terra. b) Esquema da disposição dos equipamentos e acessórios usados nas amostragens realizadas na estação de monitorização.-----	41
Figura 6-2 – Pormenor do posicionamento do filtro de sucção na conduta, vista de cima. (Fonte: fotografia tirada no ponto de amostragem A25, no âmbito das amostragens realizadas no projeto G-Terra). -----	42
Figura 7-1 – Sólidos sedimentados nas valas de AEE a montante da conduta onde são realizadas as amostragens no caso em estudo – A25 perto de Aveiro, no âmbito do projeto G-Terra. a) pormenor dos sólidos sedimentados; b) poço de receção das AEE das valas, a montante da conduta. -----	51
Figura 7-2 – Gráficos de correlação entre os resultados, do parâmetro SST e alguns dos principais parâmetros determinados na caracterização físico-química das AEE (dados obtidos das determinações analíticas realizadas no LCQA das amostras de três campanhas de monitorização do ponto A25 do projeto G-Terra).-----	52
Figura 7-3 – Esquema da localização, nos respetivos processos, dos pontos considerados críticos na caracterização físico-química das AEE realizada no caso em estudo (Adaptado de Figueiredo, 2010).--	59
Figura 9-1 - Esquema da montagem do sistema para a realização dos ensaios de comparação das amostragens automática vs manual de AEE. 1) Conduta; 2) Tanque de abastecimento da conduta; 3) Recipiente recetor da descarga da conduta, com bombagem de água para o depósito; 4) Amostrador automático, integra medidor de caudal; 4) descarregador volumétrico <i>ISCO</i> , 12'', e abertura 60°. -----	64
Figura 9-2 - Fotografia do sistema montado no Laboratório de Controlo e Monitorização ambiental do Departamento de Ambiente da ESTGV. -----	65
Figura 9-3 – Fotografias do pormenor do sistema de agitação no tanque de abastecimento, a montante da conduta e da posição da mangueira no depósito. a) sistema elétrico de agitação, suspenso sobre o tanque; b) sistema de agitação da água em funcionamento; c) pormenor do posicionamento da mangueira no fundo do depósito. -----	66
Figura 9-4 – a) Fotografia do pormenor da saída tanque de abastecimento da conduta, feita através de uma mangueira. b) Fotografia do pormenor da torneira de controlo do caudal de abastecimento a montante da conduta. -----	67
Figura 9-5 – Fotografias do sistema inicialmente instalado para estancar a água na conduta. a) entrada da mangueira na conduta; b) e c) conseqüente assoreamento a montante da descarga feita pela mangueira, dentro da conduta. -----	68
Figura 9-6 – Fotografias da rampa instalada, a montante da conduta, para promover um escoamento mais linear na entrada da água na conduta.-----	68

Figura 9-7 – Fotografias do filtro de sucção do amostrador automático colocado na base da conduta (ensaio 1 a 4).-----	69
Figura 9-8 – Fotografias da elevação do filtro de sucção do amostrador automático ao centro da coluna de água (ensaio5). a) pormenor dos suportes usados; b) filtro de sucção elevado, visto dentro da conduta; c) filtro de sucção elevado, visto de cima da conduta.-----	69
Figura 9-10 – a) Fotografia da parte final da conduta, com o depósito de receção de água. b) Fotografia do pormenor da bomba de recirculação de água, colocada no depósito que recebe a água da conduta. -----	70
Figura 9-9 – Fotografias do descarregador montado no final da conduta. -----	70
Figura 9-11 – Efeito da purga do tubo de sucção sobre os sólidos sedimentados na base da conduta.-----	73
Figura 10-1 – comparação da concentração de SST medidos à entrada da conduta (saída da mangueira), obtidos nos ensaios. -----	78
Figura 10-2 - Gráfico dos resultados obtidos, de SST para as amostragens manual e automática e variação do caudal ao longo do ensaio 1. Adição inicial de 600 mg/L + 240 mg/L aos 73 minutos de solo de granulometria máxima 500 µm - Filtro de sucção, na amostragem automática, na base da conduta. -----	79
Figura 10-3 – Gráfico dos resultados obtidos de SST para as amostragens manual e automática e variação do caudal descarregado, ao longo do ensaio 2. Concentração de solo inicial incerta, granulometria máxima 500 µm - Filtro de sucção, na amostragem automática, na base da conduta.-----	80
Figura 10-4 – Gráfico dos caudais descarregados para os ensaios sem variação manual do caudal de abastecimento. -----	81
Figura 10-5 – Gráfico dos resultados obtidos de SST para as amostragens manual e automática e variação do caudal descarregado, ao longo do ensaio 3, adição de solo inicial de 200 mg/L com granulometria máxima de 125 µm - Filtro de sucção, na amostragem automática, na base da conduta. -----	81
Figura 10-6 - Gráfico dos resultados obtidos, de SST para as amostragens manual e automática e variação do caudal ao longo do ensaio 4. Adição inicial de 400 mg/L de solo com granulometria máxima de 500µm - Filtro de sucção, na amostragem automática, na base da conduta.-----	82
Figura 10-7 - Gráfico dos resultados obtidos, de SST para as amostragens manual e automática e variação do caudal ao longo do ensaio 5, com adição inicial de 400 mg/L de solo com granulometria máxima de 500µm - Filtro de sucção, na amostragem automática, elevado. -----	83
Figura 10-8 – Correlação entre os resultados das amostragens em análise, manual no centro da coluna de água e automática na base da conduta, obtidos nos ensaios do 1 ao 4. -----	84
Figura 10-9 – Correlação entre os resultados da amostragem automática e a amostragem manual, para os ensaios 1 a 4 realizados. -----	84
Figura 10-10 – Desvios da amostragem automática em relação à amostragem manual, para os ensaios 4 e 5. 85	
Figura 10-11 – Gráfico dos desvios da amostragem automática em relação à amostragem manual para todos os ensaios. -----	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 Alguns dos poluentes que podem ser encontrados nas AEE e respectivas fontes potenciais (Adaptado de Sansalone, 1997; Winkler, 2005).-----	6
Tabela 2-2 – Parâmetros e respectivos Limites de Detecção (LD), convencionalmente usados na caracterização das AEE (adaptada de Caltrans, 2003; FHWA, 2001; Kayhanian, 2007 e Crabtree, 2006).-----	8
Tabela 4-1 – Comparação dos resultados do parâmetro O&G para metodologias de amostragem manual e automática, obtidos em diferentes estudos (Kayhanian, 2007; Han, 2006; Khan, 2006).-----	15
Tabela 4-2 Tipo de amostra vs Técnica de amostragem (adaptado de USEPA, 1992)-----	17
Tabela 4-3 Requisitos de representatividade na monitorização por evento (Caltrans, 2003).-----	19
Tabela 4-4 – Razões que justificam a necessidade de conservação de alguns parâmetros, adaptado de FHWA (1998).-----	28
Tabela 5-1 Métodos analíticos recomendados e respectivas condições de análise e critérios de qualidade mínimos (adaptado de Caltrans, 2003 e APHA, 1998).-----	31
Tabela 5-2 - Frequência de controlos recomendada (adaptado de Caltrans, 2003 e APHA, 1998)-----	35
Tabela 6-1 - Síntese das condições usadas, por parâmetro determinado, no âmbito do estudo de caso A25 do projeto G-Terra.-----	39
Tabela 7-1 - Comparação entre alguns dos LD usados no caso em estudo e os usados nas referências Caltrans (2003); FHWA (2001); Kayhanian (2007) e Crabtree (2006).-----	57
Tabela 9-1 – Variáveis nos ensaios realizados.-----	74
Tabela 10-1 – Resultados, para o parâmetro SST, obtidos das várias amostragens realizadas em cada um dos ensaios.-----	76
Tabela 10-2 – Desvios percentuais obtidos para a amostragem automática em relação à manual, para os vários ensaios.-----	77

Lista de Siglas e Abreviaturas

AEE - Águas de Escorrência de Estradas
BFL - Branco Fortificado no Laboratório
CBO – Carência Bioquímica de Oxigênio
CME - Concentração Média do Evento (mg/L)
CML - Concentração Média do Lugar (mg/L)
DPR - Diferença Percentual Relativa
COT – Carbono Orgânico Total
COD – Carbono Orgânico Dissolvido
COVs - Compostos Orgânicos Voláteis
CQO – Carência Química de Oxigênio
DQA - Diretiva Quadro da Água
EPA - Environmental Protection Agency
LD – Limite(s) de detecção
LQ - Limite Quantificação
MFL - Matriz Fortificada em Laboratório
MFLD - Matriz Fortificada em Laboratório em Duplicado
ND – Não Detetado
NQA - Normas de Qualidade da Água
O&G - Óleos e Gorduras
PAA - Plano de Amostragem e Análise
PAH's - Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
SDT – Sólidos Dissolvidos Totais
SST - Sólidos suspensos Totais
TPH - Hidrocarbonetos de Petróleo Totais

PARTE I - ENQUADRAMENTO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

A caracterização e inerente monitorização das Águas de Escorrência de Estradas (AEE) têm, de uma perspetiva alargada, duas fases sequenciais fundamentais: a primeira, o planeamento da monitorização e a segunda, a execução do processo de monitorização. O sucesso da segunda está diretamente relacionado com a qualidade e rigor da primeira.

As fases do processo de monitorização incluem a preparação da amostragem, amostragem, preservação, entrega no laboratório, análises laboratoriais, validação dos resultados, tratamento dos dados e apresentação dos resultados. Qualquer fonte de erro, em qualquer das referidas fases do processo de monitorização, que altere a qualidade e/ou a representatividade das amostras, prossegue nas restantes fases independentemente da qualidade das mesmas e, conseqüentemente representará desvios no resultado final.

O planeamento da monitorização das AEE inclui a programação temporal e espacial de todas as ações e meios necessários à implementação da monitorização, atendendo aos recursos técnicos, científicos, humanos e financeiros disponíveis.

A monitorização das AEE, dada a sua inequívoca classificação como fonte de poluição dos meios hídricos e solos, é importante para possibilitar definir como, aonde, e quando atuar na prevenção da poluição proveniente deste tipo de efluente sobre o meio ambiente. No entanto, na monitorização deste tipo de águas, comparativamente com outros tipos de águas residuais, existem várias fontes de problemas, salienta-se a aleatoriedade e variabilidade da intensidade do fenómeno que desencadeia a sua produção, a precipitação; a variabilidade, intermitência e sazonalidade de algumas das fontes poluentes que contribuem para a contaminação; a elevada diluição das cargas poluentes, que quando em concentrações vestigiais, se verificam em muitos casos, não quantificadas analiticamente; e, a inexistência de regulamentação técnica ou jurídica que as regule.

Para além do referido, em Portugal, a prática da caracterização de AEE é ainda relativamente recente. Importa por isso procurar o conhecimento de países mais experientes nesta área, identificar metodologias consideradas como não adequadas e tentar encontrar soluções, que tendam a maximizar a qualidade dos resultados da caracterização das AEE e conseqüentemente aumentar a eficácia das decisões tomadas com base nesses resultados. Com a otimização dos processos de monitorização

podem ainda, através da prévia programação e consequente otimização dos vários processos e recursos, reduzir-se gastos despropositados.

CAPÍTULO 2 ESTADO DA ARTE

2.1 A Problemática das Águas de Escorrência de Estradas (AEE)

As AEE foram negligenciadas durante décadas, pelo facto de transportarem baixas concentrações de poluentes, ainda que em elevados volumes de água (Antunes, 2008; Barbosa, 2009). De uma revisão de dados de estudos de AEE, realizados por volta de 1990, concluiu-se que, no geral, as concentrações dos poluentes de AEE estavam abaixo dos Limites de Detecção (LD) (Crabtree, 2006). No entanto, sob determinadas condições, é possível que os poluentes das AEE possam exercer impactes agudos e/ou crónicos no estado químico e ecológico dos meios hídricos (Crabtree, 2009).

As AEE afetam a qualidade dos meios hídricos através da lavagem dos contaminantes que se acumulam nas superfícies das estradas para os meios recetores (Khan, 2006). São uma fonte de poluição difusa linear, sendo as suas características poluentes e o modo de descarga no meio ambiente muito específicos. A necessidade de controlo desta fonte de poluição é inquestionável (Barbosa, 2009).

A qualidade das AEE num dado local, apresenta uma grande variabilidade quer entre eventos quer durante um único evento de precipitação. A intensidade da precipitação é naturalmente irregular, o que se traduz numa variação que afeta os níveis de escorrências, os níveis de lavagem de poluentes, os níveis de caudal nas condutas, o transporte de poluentes, os níveis de deposição e ressuspensão dos sedimentos, a lavagem da conduta e vários outros fenómenos que coletivamente determinam a concentração e forma dos poluentes num dado local e momento. Adicionalmente, a aleatoriedade e imprevisível origem das fontes dos poluentes, os inerentes mecanismos de libertação (por exemplo: derrames, vazamentos, atividades de manutenção, obras, escorrências da lavagem de veículos) e as diferenças de tempo entre eventos de precipitação, contribuem para a variabilidade entre eventos (FHWA, 2001). As referidas variabilidades obrigam, para uma caracterização representativa das AEE num dado local, que a sua monitorização seja feita durante vários eventos de precipitação estrategicamente escolhidos, bem como, que a monitorização de cada evento perfaça, em termos de duração, a sua totalidade ou uma elevada percentagem da sua totalidade.

Para proteger os recursos de água da poluição das AEE, é importante conhecer onde e que sistemas de tratamento se devem implementar (Barbosa, 2009). Mas, para saber quais os sistemas de tratamento adequados a implementar, é necessário conhecer ou prever a qualidade das AEE. Para

conhecer a qualidade das AEE, é necessário fazer a sua caracterização, adequada às já referidas especificidades destas; para prever a qualidade das AEE, é necessário desenvolver modelos de previsão adequados, que necessitam de ser desenvolvidos e validados com dados reais de caracterização de AEE. Quanto mais representativos forem os dados, mais eficazes serão os modelos de previsão.

Nos EUA, as considerações e atuação sobre a problemática das AEE, já decorrem há várias décadas. Os primeiros estudos sobre a poluição das AEE remontam a inícios dos anos 70 (FHWA, 2001). Em 1972 foi organizado e expandido o que viria a ser o “Clean Water Act” (CWA), no qual, em 1987, foi integrado um programa de gestão de fontes de poluição difusa, com o objetivo de ajudar os vários estados a identificar estas fontes de poluição e a adotarem e implementarem programas de gestão para as controlarem.

Em 1997, foi criado entre vários países europeus, entre os quais Portugal, o projeto comunitário “POLMIT”. Este projeto promove o desenvolvimento de vários estudos no âmbito da poluição dos meios hídricos e solos por escorrências rodovias. Os estudos a desenvolver nos vários países visam essencialmente, no âmbito referido, compreender as fontes de poluição; os mecanismos de dispersão; os impactos físico-químicos no ambiente; e, desenvolver medidas de controlo e mitigação contra esta poluição (POLMIT, 1997).

Na Inglaterra desde 1997, a Highways Agency tem trabalhado em parceria com a Environment Agency, em programas de investigação que visam melhorar a compreensão dos impactes das AEE no meio ambiente (Crabtree, 2006).

2.2 Situação em Portugal

No que diz respeito a exigências legais ou regulamentares, em Portugal não há atualmente legislação específica que regulamente a qualidade das AEE. No entanto; dada a comprovada fonte de contaminação difusa que este tipo de águas constitui e, tendo em conta os objetivos ambientais da Diretiva Quadro da Água (DQA), bem como a Diretiva 2008/105/CE relativa às Normas de Qualidade da Água (NQA) no domínio da água, que a respeito de emissão de substâncias prioritárias de fontes difusas, refere a obrigação dos Estados-Membros incluírem, quando necessário, medidas de controlo adequadas nos programas de medidas a elaborar para cada região hidrográfica; tornam

evidente a necessidade do estudo e caracterização das AEE de forma a identificar locais onde a descarga de AEE possa por em risco o bom estado químico e ecológico dos meios recetores.

O primeiro sistema de tratamento de AEE em Portugal foi construído em 1990, na Autoestrada A1 (Barbosa, 2009). Entretanto, em Antunes (2005) fazendo referência a um estudo de 1999, é referido que em Portugal, não havia uma prática generalizada quer em termos de monitorização de escorrências de rodovias, quer na implementação e manutenção de sistemas de tratamento. Mas que contudo, nos últimos anos, as AEE tinham vindo a receber uma crescente atenção por parte das entidades responsáveis. Posteriormente em 2009, foi considerado em Barbosa (2009), que os sistemas de tratamento para o controlo de poluição das águas de escorrência eram estruturas comuns na redução de impactes ambientais em Portugal. Comparando o referido nas anteriores referências, é evidente uma melhoria relativamente ao esforço no tratamento das AEE, no espaço de 10 anos, em Portugal.

Da análise da bibliografia, constata-se que na última década, vários estudos têm sido desenvolvidos no âmbito do estudo e caracterização das AEE em Portugal (Barbosa, 2004; Santos, 2004; Antunes, 2005; Barbosa, 2008a; Barbosa, 2009). Alguns desses estudos decorrem no âmbito do projeto G-Terra – Diretrizes para a Gestão Integrada da Poluição das Escorrências de Estradas em Portugal, decorrido entre janeiro de 2008 e junho de 2011 (Barbosa, 2011). Este estudo incidiu sobre 5 áreas de estudo e teve como principal objetivo melhorar o conhecimento no que diz respeito á caracterização das AEE, melhorar o entendimento das inter-relações de poluentes e entre os poluentes e variáveis específicas do local (Barbosa, 2008b).

Em termos de caracterização de AEE, os estudos efetuados no âmbito do projeto G-Terra, são representativos do que normalmente se faz, nesta área de estudo, em Portugal (Antunes, 2008).

2.3 Caracterização das AEE

2.3.1 Produção de escorrências

A produção das AEE resulta do processo de lavagem dos pavimentos e áreas adjacentes, através dos eventos de precipitação e conseqüente transporte dos poluentes acumulados. A origem dos poluentes pode dever-se a várias causas, como características do pavimento; volume de tráfego, que influencia na degradação do pavimento, na emissão de produtos de combustão, desgaste de travões e pneus, perdas de óleos e lubrificantes; atividades de manutenção e reparação da via e taludes; à lavagem dos

poluentes atmosféricos e a derrames acidentais. Cruzando a variabilidade associada ao processo de produção de AEE, com a variabilidade inerente às fontes de poluentes para as AEE, facilmente se percebe a dificuldade de estudar ao longo de um evento e entre eventos a contribuição de poluentes das diferentes fontes. De uma forma geral, alguns dos poluentes mais importantes que podem ser encontrados nas AEE e suas fontes, são apresentados na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 Alguns dos poluentes que podem ser encontrados nas AEE e respectivas fontes potenciais (Adaptado de Sansalone, 1997; Winkler, 2005).

Poluente	Fontes
Partículas	Desgaste do pavimento, veículos, atmosfera, atividades de manutenção, lixo, sais para o degelo e abrasividade do degelo
Azoto e fósforo	Atmosfera, aplicação de fertilizantes nas bermas da estrada e sedimentos
Chumbo	Gasolina (no passado), desgaste dos pneus, óleo do motor e lubrificantes, rolamentos e precipitação atmosférica
Zinco	Desgaste dos pneus, óleo do motor e lubrificantes
Ferro	Ferrugem dos veículos, estruturas de aço da estrada como pontes e guarda-corpos, peças dos veículos, pneus e lixo
Cobre	Materiais metalizados; desgaste de rolamentos, dos travões e de outras peças de veículos; fungicidas e inseticidas
Cádmio	Desgaste de pneus e aplicação de inseticidas
Chromium	Materiais metalizados, peças de veículos e desgaste de pneus e dos travões
Vanádio	Combustíveis e óleos
Níquel	Combustíveis (gasóleo e gasolina), óleo lubrificante, materiais metalizados, desgaste de peças (freio, outras) e revestimento do pavimento
Manganésio	Desgaste de peças
Sódio e cálcio	Sais para degelo e lubrificantes
Cloretos	Sais para degelo
Sulfatos	Leitos das estradas, combustíveis e os sais de degelo
Brometos	Escapes
PAH's	Desgaste do pavimento, combustíveis
Pesticidas	Pulverização na manutenção das bermas e deposição atmosférica
PCBs	Pulverização na manutenção das bermas, deposição atmosférica e pneus sintéticos
Bactérias patogénicas	Detritos do solo, fezes de aves, transporte de gado e de resíduos
Fenóis	Pavimento do asfalto

2.3.2 Parâmetros típicos de caracterização das AEE

Para realizar uma caracterização de AEE, é necessário definir quais os parâmetros de interesse a determinar. Em Caltrans (2003) são apresentadas várias considerações a ter em conta nessa seleção, como: identificar que parâmetros possibilitam cumprir os objetivos e o propósito do estudo; avaliar a disponibilidade de recursos financeiros, humanos e técnicos; avaliar regulamentações técnicas e/ou legais existentes e critérios de qualidade da água; identificar possíveis fontes difusas e pontuais de poluentes existentes na área a estudar; existência de dados de referência de estudos anteriores; parâmetros que facilitem a interpretação dos resultados e parâmetros tipicamente analisados (Caltrans, 2003).

Em LNEC, 2002 os poluentes apresentados como dos mais comuns e preocupantes são os metais pesados (zinco, cobre, chumbo, cádmio, crómio), os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH's), os Óleos e Gorduras (O&G) e os Sólidos Suspensos Totais (SST). A matéria orgânica é também considerada importante, por estimular o crescimento de bactérias na massa de água.

Algumas das referências bibliográficas consultadas, apresentam listas dos parâmetros tipicamente analisados em projetos de monitorização de AEE, que visam estimar as concentrações e as cargas poluentes. Na Tabela 2-2 são apresentadas as seleções de parâmetros de algumas dessas referências bibliográficas como a apresentada em FHWA (2001); em Caltrans (2003), com base em estudos previamente realizados; e, em Kayhanian (2007), com base num estudo de 3 anos, em 34 rodovias (635 eventos amostrados), que objetiva disponibilizar um resumo estatístico das características físico-químicas das AEE para a região estudada.

Na tabela 2-2 são ainda apresentados os Limites de Detecção (LD) usados ou recomendados nos diferentes estudos, por parâmetro. O LD refere-se à concentração mínima de um constituinte que pode ser apresentada com fiabilidade como detetada, dentro dos limites de precisão e exatidão e durante as condições de operação de rotina de um laboratório (Caltrans, 2003). É muito importante que os LD dos métodos analíticos, utilizados na caracterização das AEE, cumpram os mínimos recomendados. As concentrações de alguns poluentes, problemáticos, podem estar presentes em concentrações vestígias, devido à diluição (ainda assim muito problemáticas, devido aos efeitos cumulativos), quando os métodos analíticos não conseguem cumprir os objetivos de qualidade dos resultados mínimos, pode não se conseguir quantificar o contaminante que, no entanto, está presente.

Tabela 2-2 – Parâmetros e respectivos Limites de Detecção (LD), convencionalmente usados na caracterização das AEE (adaptada de Caltrans, 2003; FHWA, 2001; Kayhanian, 2007 e Crabtree, 2006).

Parâmetro (unidades)	Análises e respetivos LD recomendadas em:		Análises e respetivos LD realizadas em:	
	Caltrans (2003)	FHWA (2001)	Kayhanian (2007)	Crabtree (2006)
	LD	LD	LD	LD
Convencionais				
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	± 1	N.C	0,1	N.C
Dureza (mg/L de CaCO_3)	2	25	2	0,5
pH	$\pm 0,1$	N.C.	0,1	N.C
Temperatura	$\pm 0,1$	N.C.	0,1	N.C
Turvação (NTU)	N.C.	N.C.	0,05	N.C
Cloretos (mg/l)	N.C.	N.C.	0,05	0,20
SDT (mg/l)	1	N.C.	1	N.C
SST (mg/l)	1	1	1	1,0
CBO (mg/l)	N.C.	3	N.C	1,0
CQO (mg/l)	N.C	1	N.C.	20,0
O&G (mg/l)	N.C	N.C.	5	N.C
TPH ($\mu\text{g}/\text{l}$)	N.C	N.C.	50	N.C
Coliformes fecais	N.C	N.C.	N.C	N.C
COD (mg/l)	1	N.C.	1	N.C.
COT (mg/l)	1	N.C	1	N.C
Nutrientes				
Nitratos (mg/l de $\text{NO}_3\text{-N}$)	0,1	0,1	0,1	N.C
Nitritos (mg/l de $\text{NO}_2\text{-N}$)	N.C	0,1	N.C	N.C
Amónia (mg/l de $\text{NH}_3\text{-N}$)	N.C	0,3	N.C	0,05
NKT (mg/l)	0,1	0,3	0,1	N.C
Fósforo total (mg/l)	0,03	0,05	0,03	N.C
Orto-fosfato (mg/l)	0,03	0,05	0,03	N.C
Metais totais e dissolvidos				
Arsénio ($\mu\text{g}/\text{l}$)	1	N.C	1	N.C
Cádmio ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0,2	0,2	0,2	0,01
Crómio ($\mu\text{g}/\text{l}$)	1	N.C	1	0,3
Cobre ($\mu\text{g}/\text{l}$)	1	1	1	0,3
Chumbo ($\mu\text{g}/\text{l}$)	1	1	1	0,1
Níquel ($\mu\text{g}/\text{l}$)	2	N.C	2	0,01
Zinco ($\mu\text{g}/\text{l}$)	5	1	5	0,6
Ferro ($\mu\text{g}/\text{l}$)	N.C.	N.C.	25	N.C

N.C. – Não Considerado

PARTE II – MONITORIZAÇÃO CORRENTE DAS AEE

CAPÍTULO 3 PROGAMAÇÃO E PLANEAMENTO DA MONITORIZAÇÃO

O principal objetivo da monitorização das AEE deve ser, atendendo ao propósito que a origina, a obtenção de dados e informações representativas, que sirvam de recurso e que sustentem as decisões que venham a ser tomadas com base nos mesmos. Os motivos que originam uma monitorização de AEE podem ser de vários âmbitos. Em FHWA (2001) são referidos alguns exemplos dos motivos mais comuns que despoletam uma monitorização de AEE: a caracterização para estimar as concentrações e cargas poluentes; a identificação das fontes poluentes; a caracterização da tendência qualitativa; a avaliação da performance de sistemas de tratamento implantados; e, a avaliação do cumprimento face aos requisitos de qualidade para as águas de superfície.

3.1 Programação da monitorização

Dependendo do âmbito e motivo da monitorização, deve ser desenvolvido um programa de monitorização, específico, que satisfaça as metas e os objetivos que originaram a monitorização. Não faz sentido, por exemplo, programar uma monitorização que inclua uma série de amostras discretas por evento, analisadas individualmente, quando o objetivo da monitorização é apenas o de conhecer a concentração média do evento, bastando para isso realizar uma amostragem composta resultando numa única amostra, representativa do evento.

É fundamental que o plano de monitorização seja estruturado de forma a garantir, por um lado a obtenção de resultados exatos e precisos e por outro, a garantir a consistência dos procedimentos e métodos de monitorização a usar ao longo dos tempos, de modo que os resultados de várias monitorizações, realizadas no mesmo âmbito, possam ser comparáveis (Caltrans, 2003).

3.2 Planeamento da Amostragem e Análise

Previamente aos trabalhos de monitorização que se pretende efetuar e em paralelo com o programa de monitorização, deve ser estruturado um documento com o planeamento de todas as atividades e respetivas responsabilidades das várias tarefas, necessárias à amostragem e análise, o Plano de Amostragem e Análise (PAA). De acordo com Caltrans (2003) o referido documento deve ser de fácil acesso e consulta, para todos os intervenientes na monitorização e deve estar estruturado pela

sequência cronológica dos acontecimentos. O plano de amostragem e análises deve incluir a informação relativa aos seguintes aspetos (adaptado de Caltrans, 2003):

- **Âmbito:** descrição das razões da monitorização, organização da gestão e atribuição das responsabilidades quer na amostragem quer no laboratório.
- **Local ou locais a monitorizar:** coordenadas, instruções de acesso e mapeamento.
- **Parâmetros analíticos a determinar:** respetivos métodos analíticos; tipo e técnica de recolha; tipo de recipiente; volume mínimo necessário; preservação e performance analítica do laboratório.
- **Objetivos de qualidade dos resultados:** Limites de deteção e quantificação, precisão e exatidão analíticas.
- **Procedimentos de manutenção dos equipamentos de amostragem:** calibração, manutenção e lavagem (inclui recipientes e tubagens).
- **Preparação da monitorização e logística:**
 - Monitorização meteorológica: procedimentos, responsabilidades e obtenção de dados de previsão de precipitação.
 - Critérios de seleção do evento: estação, condições de antecedentes, duração do evento de precipitação, duração mínima recomendada do evento de precipitação e restrições logísticas.
 - Níveis de ação em caso de precipitação: não-monitorizar, standby, pré-alerta, alerta, monitorizar e pós-evento.
 - Comunicações/procedimentos de notificação.
 - Ordem dos frascos das amostras.
 - Rotulagem dos frascos das amostras.
 - Preparação de equipamentos de campo: inspecionar, calibrar, carregar baterias e verificar.
- **Procedimentos de Amostragem, Preservação e Entrega no Laboratório:**
 - Métodos de recolha a ser usados em cada ponto de recolha.
 - Equipamentos de medição *in situ* e métodos a usar em cada ponto de recolha.

- Equipamentos e materiais necessários em cada ponto para a monitorização, inclui lista de verificação que assegure às pessoas afetas à recolha, que não esquecem nada.
- Análises, recipientes e conservantes necessários para cada ponto de recolha (normalmente apresentado em tabela).
- Preservação das amostras e procedimentos de manuseamento.
- Procedimentos de recolha e etiquetagem dos duplicados de amostra em campo.
- Procedimentos de etiquetagem das amostras (sítio/código, data da amostragem, etc).
- Procedimentos de composição da amostra e de divisão (inclui prioridades de análises para o caso de o volume de amostra ser insuficiente).
- Procedimentos e formulários para documentar a recolha de amostras e medições em campo.
- Procedimentos de comunicação para o laboratório.
- Procedimentos de transporte e entrega das amostras no laboratório.

▪ **Garantia e Controlo de Qualidade na amostragem e análises laboratoriais:** duplicados das amostras no campo e no laboratório, brancos no campo, aos equipamentos e às amostras, controlos analíticos requeridos nos métodos analíticos usados e controlo de correção de matriz.

▪ **Informação dos métodos analíticos e preparação das amostras por parâmetro:** unidades, método analítico, tempos limite de conservação, tipo de conservação e limites de deteção.

▪ **Procedimentos de tratamento dos resultados e elaboração de relatórios:**

- Validação dos resultados de acordo com os controlos analíticos realizados e atendendo aos critérios de aceitação ou rejeição definidos.
- Dados a disponibilizar, para além dos resultados, após validados: relativos às metodologias usadas, relativos ao método analítico, relativos aos resultados do controlo analítico, relativos ao evento de precipitação e relativos ao local. A disponibilização deste tipo de dados é muito importante, no que diz respeito à comparabilidade entre estudos.

CAPÍTULO 4 AMOSTRAGEM

Neste capítulo, consideram-se os processos da monitorização desde a preparação da amostragem até ao transporte para o laboratório.

A American Society for Testing and Materials (ASTM, 1989) define amostragem como a obtenção de uma porção representativa do meio a ser amostrado. As técnicas utilizadas para recolher as amostras são críticas no sucesso do programa de monitorização. Se as técnicas usadas forem desadequadas, as amostras podem não ser representativas e os subseqüentes resultados das análises, independentemente do rigor e qualidade analítica usados, serão também eles não representativos e conseqüentemente enganosos para as decisões que se venham a tomar com base nestes (FHWA, 2003).

O objetivo da amostragem é, por um lado, recolher uma quantidade de material suficientemente pequena em volume para ser convenientemente transportada, por outro lado, em quantidade suficiente para a determinação das análises necessárias; e, muito importante, que represente exatamente o material que foi amostrado. Este objetivo implica que as proporções relativas ou concentrações de todos os componentes pertinentes serão os mesmos nas amostras como no material que foi amostrado, e que a amostra será manipulada de forma a não ocorrerem alterações significativas na sua composição antes de as análises serem efetuadas (APHA, 1998).

O processo de seleção do equipamento deve atender aos parâmetros a ser analisados. Parâmetros como O&G, Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), Hidrocarbonetos de Petróleo Totais (TPH), e bacteriológicos não podem ser recolhidos através de amostradores automáticos (USEPA, 1992; FHWA, 2001; Caltrans, 2003). Em Gulliver (2010) é referido que os amostradores automáticos não devem ser utilizados para a análise de pH.

Relativamente à monitorização de SST, em FHWA (2001) é recomendada a verificação da representatividade da amostragem automática para a determinação de SST, através de um programa de amostragem manual, dado que a amostragem por equipamentos automáticos para este parâmetro pode não ser representativa das concentrações da coluna de água, particularmente em áreas onde o caudal não é homogêneo. O uso de amostrador automático requer a utilização de um filtro colocado na extremidade do tubo de sucção; caso este seja colocado na base da conduta, o material sedimentado pode ser amostrado. Contudo, para o equipamento conseguir realizar a amostragem, esse filtro têm de estar submerso. Em Caltrans (2003) é recomendado que o filtro da extremidade do

tubo de sucção deve ser colocado no fluxo principal, posicionado na vertical, facto referido como importante. Quando o filtro é colocado na horizontal, no fundo da conduta, pode resultar na inflação de sólidos e material sedimentado, enquanto se for colocado no topo pode resultar em excesso de material flutuante e deflação nos sólidos. Os constituintes a analisar devem ser considerados no posicionamento do filtro de sucção. Também em APHA (1998) é referido que havendo a possibilidade de recolha integrada por equipamento automático, esta deve ser feita na vertical no centro da coluna de água. É ainda referido que no caso de amostras discretas, estas devem ser recolhidas no centro do canal, a meio da coluna de água.

Na bibliografia disponibilizada pelo fabricante do amostrador automático da marca *ISCO*, no que diz respeito à localização do filtro, é referido que para uma recolha representativa do caudal, o filtro deve ficar localizado a uma profundidade de cerca de 60%, onde a turbulência e mistura do caudal é referida como sendo a ideal. É sugerido ainda que o filtro de sucção seja colocado a jusante do descarregador. No entanto, não é feita qualquer referência sobre se a sua posição deverá ser na vertical (*ISCO*, 2001). Em Gulliver (2010) é apresentado um estudo sobre a exatidão da amostragem para determinação de sólidos suspensos, com recolha por amostrador automático; onde se conclui, entre outros, que a concentração do referido parâmetro é fortemente influenciada pela posição do tubo de sucção na profundidade do fluxo e que quando localizado na base da conduta, pode resultar na sobreamostragem de sólidos, principalmente em partículas de maior granulometria.

A eventual inflação da concentração de sólidos na amostra, resultante da amostragem não representativa, é uma fonte de erro sobre o resultado final dos SST, bem como sobre todos os parâmetros que apresentem uma correlação com estes.

Em Han (2006) é apresentado um estudo comparativo entre os resultados obtidos entre ambas as metodologias de amostragem manual e automática, os quais indicam uma boa correlação, á exceção do parâmetro O&G, para todos os parâmetros analisados (SST, SDT, Turvação, Condutividade, Dureza, pH, COD, CBO, COT, O&G, as várias formas de Azoto, o Fósforo total e dissolvido, os Sulfatos, o Cálcio, o Magnésio, o Sódio e o Manganésio). Neste estudo, as amostras discretas foram recolhidas manualmente, na 1ª hora de cada evento de precipitação de 15 em 15 minutos e depois com intervalos de 1 hora até perfazer 7 horas; paralelamente um amostrador automático recolhia amostras com base no caudal-ponderado. No entanto, não são referidas no estudo as condições específicas da amostragem, nomeadamente se é utilizado ou não descarregador ou qual o posicionamento do filtro de sucção do amostrador no fluxo de descarga, informações importantes

para perceber de que forma se poderá proceder à recolha com amostrador automático, de forma a conseguir uma amostra representativa relativamente ao parâmetro STT e consequentemente todos os que com ele diretamente se relacionem.

Em APHA (1998) é referido, relativamente à amostragem e conservação das amostras para a determinação de metais, que podem ser inseridos sérios erros devidos a contaminações nos equipamentos de amostragem; falhas na remoção de resíduos nos recipientes das amostras de amostragens anteriores, e perdas de metais devido à adsorção e/ou precipitação nos recipientes de amostras na sequência de falhas no procedimento de acidificação.

Em APHA (1998) é referido sobre a amostragem de O&G que a recolha deve ser discreta com recurso a um frasco de vidro de boca larga; deve ser recolhido um frasco por cada determinação a efetuar e o frasco não deve ser totalmente cheio. Nunca se deve subdividir a amostra.

A concentração dos poluentes nas AEE varia em diferentes escalas, como anteriormente referido: ao longo do comprimento dos sistemas de drenagem, entre sistemas de drenagem na mesma área de captação e entre áreas de captação e bacias hidrográficas. Para além destas variações, a concentração de certos poluentes varia ainda com a altura no meio a amostrar, dependendo das condições de homogeneização do meio; em caudais com baixa velocidade, os poluentes presentes na fase particulada, mais densos que a água (por exemplo sólidos mais grosseiros), tendem a concentrar-se no fundo da conduta; os menos densos (por exemplo, O&G) tendem a flutuar (FHWA, 2001; Caltrans, 2003). Estas variabilidades entre o tipo de constituinte a determinar e a profundidade da recolha deve ser tida em conta na escolha do método de amostragem.

Fazendo a comparação dos resultados, de várias fontes bibliográficas, para o parâmetro O&G em função da metodologia da amostragem, apesar de em sítios com características potencialmente distintas, pode verificar-se que, de facto, é para a amostragem automática que a concentração deste parâmetro apresenta intervalos substancialmente inferiores (*vd* Tabela 4-1).

Tabela 4-1 – Comparação dos resultados do parâmetro O&G para metodologias de amostragem manual e automática, obtidos em diferentes estudos (Kayhanian, 2007; Han, 2006; Khan, 2006).

Fonte	Metodologia	Intervalo de CME ¹ (mg/L)	Média de CME(mg/L)
Kayhanian, 2007	Amostragem automática - composta por caudal ponderado (do total de cerca de 600 eventos em 39 locais).	1,0-20,0	6,6
Han, 2006	Amostragem manual (cerca de 11 amostras discretas por evento estudado)	1,5-80,0	8,8
Khan, 2006	Amostragem manual (cerca de 11 amostras discretas por evento estudado), em três locais diferentes.	1,8 – 33,9	9,0
		1,4 – 80,1	15,5
		1,5 – 41,6	8,8

¹CME – Concentração Média do Evento.

As metodologias usadas para realizar a amostragem são cruciais para o sucesso de toda a monitorização. Se a amostragem não for a adequada, durante a recolha as amostras podem ficar afetadas e conseqüentemente as análises às amostras, independentemente do controlo analítico efetuado, resultarão em dados afetados.

4.1 Metodologias de amostragem de AEE

Dada a elevada variabilidade, como anteriormente referido, da qualidade das AEE num dado local durante um e entre diferentes eventos; verifica-se que um reduzido número de amostras não será realmente representativo. Como resultado, a recolha de numerosas amostras é normalmente necessária para obter, num dado local, uma caracterização das AEE exata. Além disso, a qualidade das AEE, também varia muito de local para local, para caracterizar as AEE numa área elevada, poderá ser necessário fazer a monitorização em vários locais estratégicos (FHWA, 2001).

4.1.1 Tipos de amostragem

Dois tipos de amostras podem ser obtidas no âmbito da recolha de águas pluviais (USEPA, 1992):

- **Amostra discreta ou pontual** - é uma amostra individual, recolhida num curto período de tempo, normalmente menos que 15 minutos e caracteriza a qualidade da água, num determinado ponto e tempo da descarga.

- **Amostra composta** - é formada a partir de uma série de amostras discretas recolhidas sequencialmente em determinados volumes e em determinados intervalos de tempo. A sequência da recolha pode ser ponderada em termos do tempo ou em termos do caudal, no entanto, as regulamentações e guias disponibilizados nos EUA, requerem a recolha das amostras com base no caudal-ponderado. Ou seja, são recolhidas várias amostras discretas com base na ponderação do caudal descarregado e combinadas numa amostra composta. A amostra composta caracteriza a qualidade de uma descarga de água num período de tempo, como por exemplo a duração de um evento de precipitação.

Quando o objetivo da monitorização exige o conhecimento da variação da concentração dos poluentes ao longo do evento de precipitação, as várias amostras discretas recolhidas durante o evento de precipitação, podem ser, ao invés de compostas numa só, recolhidas para várias garrafas diferentes e analisadas individualmente. Esta é, no entanto, uma metodologia que incrementa os custos da monitorização devido ao aumento do número de determinações analíticas por evento, ambos os métodos de amostragem, manual ou automática, podem ser usados.

4.1.2 Técnicas de amostragem

Relativamente às técnicas de amostragem, existem duas técnicas de amostragem (USEPA, 1992):

- **Amostragem manual** - simplesmente a recolha das amostras à mão.
- **Amostragem automática** - utiliza equipamentos automáticos que recolhem as amostras de acordo com a programação pré-definida.

Em resultado da pesquisa bibliográfica sobre esta matéria, constata-se que em diversas referências existe alguma confusão na utilização dos termos discreta (grab) e manual. Muitas vezes é utilizado o termo "grab" referindo-se como sendo a alternativa à técnica automática (por exemplo em Khan, 2006; Caltrans 2003), em Gulliver (2010) a amostra "grab" é pré-definida como sendo uma amostra recolhida manualmente. Importa portanto, compreender a diferença entre tipo e técnica de amostragem, assim é apresentada na Tabela 4-2, a relação entre os dois conceitos, conforme USEPA (1992).

Tabela 4-2 Tipo de amostra vs Técnica de amostragem (adaptado de USEPA, 1992)

Tipo de Amostra	Técnica de amostragem – possibilidades
Discreta	Manual
	Automática - amostrador automático recolhe uma ou uma série de amostras em garrafas individuais
Composta	Manual – recolha manual, amostra composta manualmente
	Automática – amostra recolhida e composta por amostrador automático
	Automática – recolha de várias amostras discretas por amostrador automático e posteriormente amostra composta manualmente

4.1.3 Método na frequência das recolhas

A frequência da recolha das amostras pode ser definida com base no tempo (tempo-ponderado) ou no caudal (caudal-ponderado), ou outra definida pelo utilizador. Qualquer das formas, pode ser amostrada manualmente ou com equipamentos automáticos. Assim, de seguida são apresentadas as metodologias possivelmente usadas na amostragem de AEE (adaptado de Gulliver, 2010):

1. Amostras discretas por caudal ponderado

As amostras de caudal-ponderado são recolhidas quando um determinado volume de caudal pré-definido ocorre. Ou seja, é recolhido um determinado volume de amostra constante, quando o valor de caudal pré-definido ocorre, os tempos de recolha variam. Cada volume de amostra discreta é recolhido para um frasco individual, e analisado separadamente.

2. Amostra composta por caudal-ponderado

A amostra composta de caudal-ponderado é recolhida em iguais volumes de amostra, recolhidos nos tempos em que ocorra os valores de caudais pré-definidos, que são armazenados num único frasco. A concentração final desta amostra corresponde à Concentração Média do Evento (CME) amostrado.

3. Amostra discreta por tempo-ponderado

A amostra discreta com base no tempo-ponderado é recolhida em intervalos de tempo iguais (pré-definidos de acordo com o programa de monitorização e seus objetivos) e armazenada em frascos individuais, posteriormente analisadas separadamente. Dado que, durante o evento de precipitação há variação do caudal descarregado, a concentração de cada amostra recolhida não representa um volume constante de descarga, assim, o cálculo da concentração de cada amostra tem de ser efetuado em relação ao volume descarregado correspondente, para isso a variação do caudal têm de ser medida ao longo do evento de precipitação.

4. Amostra composta por tempo-ponderado

A amostra composta com base no tempo-ponderado é recolhida em intervalos de tempo iguais (pré-definidos de acordo com o programa de monitorização) e armazenada num único frasco.

Segundo FHWA (2001), para a amostragem composta por tempo-ponderado existem três possibilidades distintas:

Tempo constante - volume constante: Amostras de igual volume são recolhidas numa sequência de tempos iguais e compostas numa única amostra (método considerado não aceitável nas regulamentações dos EUA).

Tempo constante - volume proporcional à variação do caudal: As amostras são recolhidas numa sequência de tempos iguais e com um volume que varia proporcionalmente ao volume do caudal desde a última amostra recolhida e são compostas numa única amostra.

Tempo constante - volume proporcional ao caudal: As amostras são recolhidas em intervalos de tempo iguais e em volumes proporcionais ao caudal no momento de recolha de cada amostra e são compostas numa única amostra.

A principal vantagem das recolhas de caudal-ponderado, relativamente à recolha de amostras de tempo-ponderado, é que as amostras compostas com base no caudal-ponderado não contém erros de sub ou sobre amostragem de nenhuma parte do hidrograma; além disso, dão estimativas diretas da CME e da carga poluente do evento, sem serem necessárias correlações entre as concentrações e massas detetadas e a forma do hidrograma (Caltrans, 2003).

Em Caltrans (2003), o método de amostragem composta de caudal-ponderado é apresentado como o standard para as recolhas. Também em Gulliver (2010), os métodos de recolha por caudal-ponderado são considerados vantajosos face aos de tempo-ponderado. Dado que a descarga das AEE é naturalmente inconstante, as recolhas em tempo-ponderado não representam volumes constantes em função dos intervalos de recolha. Assim, para as recolhas de tempo-ponderado para cada intervalo de tempo que é feita a recolha, tem de ser determinado o volume total descarregado e tem de fazer-se a respetiva correlação para a determinação das CME e das cargas poluentes do evento.

Em Stenstrom (2005) são apresentados resultados que demonstram que os amostradores automáticos de amostras compostas de caudal-ponderado, que podem ser programados para recolher variadíssimas amostras por evento, são muito superiores às recolhas manuais de amostras discretas, mesmo que sejam recolhidas 100 amostras. Os amostradores automáticos são preferidos comparativamente com a amostragem manual, excetuam-se no entanto os casos de parâmetros que são suscetíveis de alterações físico-químicas devidas a esta técnica de amostragem.

Representatividade do evento amostrado e número de recolhas por evento

Na definição das metodologias de amostragem, tem de ser definido o número de amostras a efetuar por evento. Em FHWA (2001), como regra geral, as amostragens que representem menos de 60% do evento amostrado, devem ser rejeitadas como não representativas do evento. Em Caltrans (2003) o número de amostras considerado representativo de um evento de precipitação a monitorizar, depende da quantidade total de precipitação e da percentagem do evento monitorizado, como se pode verificar na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 Requisitos de representatividade na monitorização por evento (Caltrans, 2003).

Precipitação total do evento (mm)	Número mínimo de recolhas por evento	% do evento amostrado
0 - 6,35	6	85
6,35 - 12,70	8	80
12,70 - 12,54	10	80
> 12,54	12	75

Estimativa do volume de escoamentos

Outro dado a determinar para definir as recolhas, quer seja com base no tempo ou com base no caudal, é a previsão da quantidade de escoamentos. Este é um dado importante para mais facilmente se conseguir a representatividade do evento, como anteriormente referido.

O volume de escoamentos é determinado através dos dados de previsão meteorológica (quantidade de precipitação), área da zona em estudo (que converge para a zona de captação) e o coeficiente de escoamento. O coeficiente de escoamento é definido como a fração do volume total de precipitação na área de convergência, que se converte em escoamentos. Normalmente o coeficiente de escoamento é equivalente à percentagem de impermeabilização da área.

4.2 Equipamentos na amostragem e estação de monitorização

4.2.1 Amostrador Automático

O amostrador automático é composto essencialmente por uma bomba peristáltica, que permite realizar a sucção das amostras e permite a programação de lavagem do tubo de sucção prévia à amostragem; um suporte para os recipientes das amostras; um sistema de distribuição das amostras; um controlador eletrónico do sistema que permite ativar os ciclos de amostragem: pré-programados em intervalos de tempo, em relação ao nível da água, em relação á variação do nível da água ou por emissão de sinal externo (controlo remoto de comunicação); e, um sistema de sucção, tubo e filtro de sucção através do qual as amostras são recolhidas. Estes compostos são apresentados na Figura 4-1.

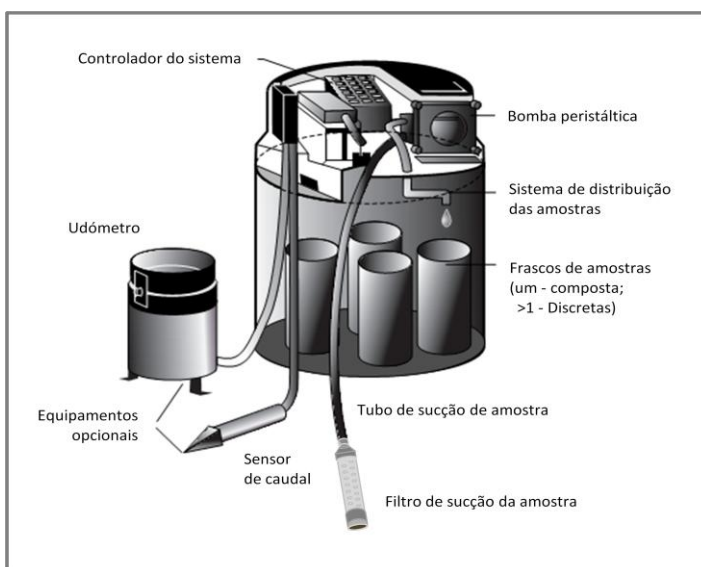


Figura 4-1 – Componentes de um amostrador automático, com eventuais equipamentos para determinação de caudal (de FHWA, 2003).

O amostrador automático necessita duma fonte de energia. Normalmente é alimentado ou por bateria própria ou por bateria externa, mais potente, como uma bateria de automóvel. Existem amostradores que procedem à refrigeração das amostras, no entanto, a bateria não é suficiente para alimentar, durante todo o evento, os equipamentos com esta função. Exigindo, nestes casos, uma ligação á corrente elétrica; o que normalmente é pouco viável nos locais típicos desta amostragem. Existe ainda a possibilidade de recarga das baterias através da instalação de painéis solares.

Os amostradores automáticos podem ser configurados para um único ou para vários recipientes de amostras, conforme está representado na Figura 4-2. Atendendo à configuração escolhida, podem ser programados para recolher *in situ* uma única amostra discreta, uma série de amostras discretas ou uma amostra composta; com base na ponderação do tempo ou do caudal descarregado. Para recolhas de caudal-ponderado, o amostrador necessita, de forma integrada, de um sistema de medição de caudal. O equipamento armazena os dados das medições de caudal e de todos os tempos afetos a cada operação.



Figura 4-2 Configuração dos recipientes no mostrador automático. a) configurado para um único recipiente de amostra; b) configurado para vários recipientes de amostras. (Fonte: Caltrans, 2003).

O filtro de sucção, representado na figura 4-1, é normalmente constituído por um tubo de teflon com as extremidades em aço inoxidável, é importante que os materiais que entram em contacto com as amostras sejam inertes (Caltrans, 2003).

4.2.2 Medidor de precipitação – Udómetro

O udómetro (representado como equipamento opcional, na Figura 4-1) possibilita determinar os níveis de precipitação em milímetros, em função do tempo; estes dados de precipitação armazenados no *data logger*, quando comparados com a variação do caudal descarregado, permitem retirar informações importantes sobre a hidrologia da área amostrada. Para além disso, a utilização do udómetro acoplado ao amostrador, permite desencadear a amostragem com base nos níveis de precipitação medidos.

4.2.3 Medidores de caudal

Uma adequada medição da variação do caudal é necessária para obter em de caudal-ponderado, recolhas exatas (Caltrans, 2003).

As medições do caudal podem ser efetuadas manual ou automaticamente. As medições manuais podem ser feitas através de métodos tradicionais, como:

- Medir durante um determinado tempo conhecido o volume do caudal descarregado:
Caudal descarregado(m^3/s) = Volume(m^3)/tempo(s)
- Medir a velocidade e a área transversal do fluxo: Caudal descarregado(m^3/s) = Velocidade (m/s)* área (m^2)

Para determinar a área transversal do fluxo, é necessário conhecer a geometria da conduta e a altura da água; para determinar a velocidade, pode ser usado um método rudimentar, medição do tempo e percurso de um objeto flutuante, ou; através de equipamentos simples de medição da velocidade de caudais.

Outra forma de medir o caudal, é através de métodos com base na profundidade do caudal, que permitem determinar o caudal através da relação entre a profundidade do fluxo e a taxa de descarga. Este método pode ser utilizado, através da implantação de um dispositivo - tipo descarregador ou tipo calha - na conduta onde se pretende realizar a amostragem, conforme se pode ver na Figura 4-3.

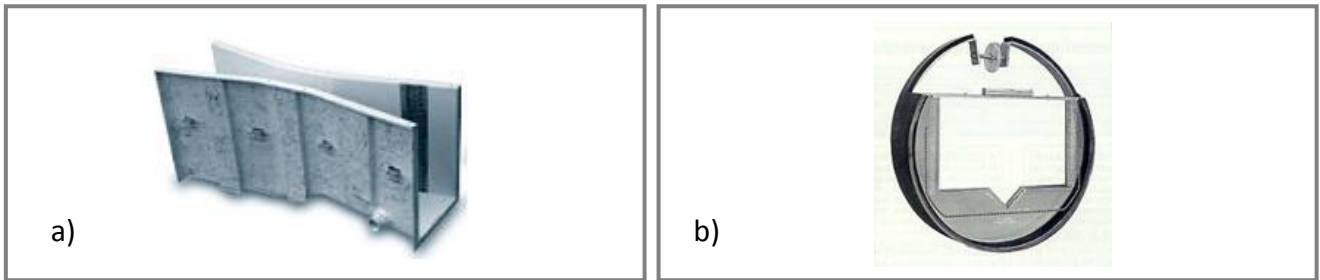


Figura 4-3 - Dispositivos utilizados na medição de caudal. a) Tipo - Calha (Fonte: FHWA, 2001); b) Tipo - Descarregador (Fonte: sitio www.pollarwater.com - consultado em junho de 2011).

A calha (*vd a*) da Figura 4-3) é um dispositivo que se coloca na conduta para promover: uma área de convergência, uma secção estreita e uma área de divergência. A secção estreita induz uma profundidade no fluxo que é proporcional à sua taxa de descarga. Para cada tipo de calha, existe uma equação matemática que relaciona a profundidade com a descarga do fluxo, permitindo assim obter o caudal.

O descarregador (*vd b*) da Figura 4-3) é basicamente uma obstrução, colocada transversalmente na conduta onde se pretende fazer a amostragem, que obriga o fluxo de água a transpor o descarregador através de uma abertura de configuração conhecida. Este sistema possibilita formar na conduta uma lâmina de água com uma altura mínima para se proceder à amostragem, dependendo esta da abertura do descarregador.

De acordo com a configuração dessa abertura e conhecendo a altura do fluxo que é descarregado a cada instante, determina-se o caudal.

A utilização do descarregador pode, durante os eventos de precipitação, promover a acumulação de sedimentos e detritos a montante; alterando assim as condições hidráulicas e consequentemente a relação empírica entre a profundidade e a taxa de descarga, usada para determinar o caudal descarregado. Assim, é importante uma inspeção regular e a remoção de todo o material acumulado a montante do descarregador (FHWA, 2001).

A utilização da calha tem vantagens relativamente à utilização do descarregador. Com este sistema, dado que há aceleração da velocidade da água, o problema da sedimentação, referido anteriormente, é eliminado; no entanto, os problemas com os detritos de maiores dimensões podem manter-se (FHWA, 2001). Outra vantagem na utilização da calha é evitar a recolha de uma água remanescente

na conduta, com tempo de retenção superior ao tempo em que se pretende fazer a amostragem. Por exemplo, em circunstâncias de níveis de precipitação insuficientes para despoletar a amostragem.

Dispositivos de medição da profundidade da água

Para possibilitar obter os caudais, quer pela utilização do descarregador, quer pela utilização da calha, é necessário determinar a altura da água. Na determinação de um caudal pontual, para uma ou poucas amostragens discretas manuais, é viável fazer esta determinação manualmente, no entanto, para realizar medições em contínuo dos caudais durante a amostragem de vários eventos de precipitação, torna-se inviável e pouco exato, quando manualmente.

Existem vários dispositivos eletrónicos para medir a profundidade do fluxo que fazem a conversão automática em caudal, usando os dados pré-conhecidos da geometria da conduta e a relação profundidade/descarga adequada. Os seguintes exemplos de medidores de nível convertem os níveis medidos em caudal, com uma exatidão de $\pm 15\%$, estão disponíveis nas marcas como *ISCO* e *America Sigma* (Caltrans, 2003):

- Borbulhador: A altura do fluxo de água é determinada, após conversão, pela medida da pressão necessária para libertar uma bolha de ar no fundo da conduta.
- Transdutor de pressão: A pressão do líquido acima do sensor de pressão é medida e convertida em altura.
- Ultra sónico: A profundidade é medida pela transmissão de ultra sons através do fluxo de água, através da medição do tempo na receção do eco.

4.2.4 Sondas de análise *In-Situ*

Existem determinados parâmetros que apresentam rápida alteração como pH e temperatura. Os tempos limites de conservação, recomendados para estes parâmetros, são de 15 minutos (APHA, 1998). É possível adequar, durante a amostragem, equipamentos de medição que permitem obter *in situ*¹ registos para os parâmetros temperatura, turvação, pH, potencial redox, oxigénio dissolvido,

¹ Medição *in situ*, refere-se às medições efetuadas no ato da recolha, por exemplo com sondas de medição integradas no equipamento. Medição *in loco* refere-se às medições feitas após as recolhas, mas ainda no local da amostragem.

condutividade, salinidade, nitratos e amónia, apropriados e adaptados para a monitorização de águas pluviais (FHWA, 2001). No entanto, em Gulliver (2010) é referido que, os resultados obtidos por sondas, quando não mantidas nas condições requeridas nos manuais de instrução, podem não ser representativos. Para além disso, importa verificar se a capacidade dos referidos equipamentos, correspondem, em termos de precisão e exatidão, aos objetivos de qualidade dos resultados exigidos.

4.2.5 Controlo remoto de comunicação

Os amostradores automáticos possibilitam através da utilização de uma das várias tecnologias disponíveis no mercado, conseguir um controlo à distância da estação de monitorização, através por exemplo: de telemóvel, computador com modem configurado com software concebido para o efeito ou ligação via rádio. É possível obter informações, em tempo real, de determinados acontecimentos ocorridos na estação de monitorização, como: início e término da amostragem, eventuais inoperacionalidades, níveis de caudais, níveis de precipitação, etc. Por vezes as estações localizam-se a várias horas de distância do pessoal responsável pela monitorização, assim, o conhecimento destes dados é de extrema utilidade, facilita em termos logísticos e sobretudo possibilita a otimização dos tempos de resposta entre a recolha das amostras e a análise e/ou preservação.

4.2.6 Sistema de integração - Data Logger

Um sistema de medição automática com vários equipamentos, para funcionar de forma eficaz, deve incluir um sistema de integração para permitir a comunicação entre os vários componentes e permitir o *download* dos dados armazenados. Existem *softwares* que possibilitam a integração do amostrador automático, com o medidor de caudal, com o udómetro, e outros sensores, tais como pH, temperatura, turvação e oxigénio dissolvido. Possibilitam também o registo e recuperação de dados e recursos de comunicação remota.

4.2.7 Estação de monitorização

Depois de escolhidos os vários equipamentos necessários à monitorização que se pretende efetuar, os mesmos são montados, a operar sincronizadamente, no local onde se pretende fazer as amostragens, o conjunto dos vários equipamentos é denominado de estação de monitorização. Na Figura 4-4 é

ilustrado o exemplo de uma estação de monitorização automática onde os vários equipamentos são colocados, para proteção e neste caso, dentro de uma caixa metálica.



Figura 4-4 – Estação de monitorização automática (Caltrans, 2003).

4.3 Preparação da amostragem

Atendendo aos objetivos do programa de monitorização, devem ser definidos os critérios e respetivos procedimentos relativamente à seleção dos eventos a monitorizar, níveis de ação e comunicações.

Atualmente, com a disponibilidade de serviços meteorológicos que dispõem de dados de previsão de precipitação bastante fiáveis, é possível prever com alguma antecedência e avaliar se o evento de precipitação eminente interessa para a monitorização. É importante que os dados de previsão incluam a quantidade de precipitação; primeiro para avaliar se o evento previsto permite que seja amostrado representativamente, segundo porque a recolha de amostras de caudal-ponderado, têm de ser recolhidas em intervalos de volume apropriados para que o evento não termine antes ou muito tempo depois das recolhas programadas terem sido feitas; o que é definido com base na estimativa da quantidade de precipitação (Caltrans, 2003).

Os frascos de recolha das amostras e os equipamentos devem ser de materiais que não representem fontes de contaminação, relativamente aos parâmetros a amostrar. Todos os componentes e recipientes a contactar com as amostras para determinação de compostos orgânicos vestigiais, devem ser de vidro ou teflon. O vidro borosilicatado é aceitável para os frascos de amostra, visto ser considerado adequado para a determinação de metais e compostos orgânicos. Antes da amostragem,

devem ser submetidos a um procedimento de lavagem, adequado. Os frascos devem ser devidamente rotulados, antes de colocados no amostrador ou serem usados em eventuais amostragens manuais.

Os equipamentos necessários à amostragem devem ser devidamente inspecionados, antes de cada evento a amostrar, nomeadamente, devem ser verificadas as baterias; inspecionado o tubo de sucção, substituído se necessário; verificar eventuais obstruções no udómetro; verificar as conexões elétricas; posicionar os frascos para a recolha no amostrador; colocar gelo à volta dos frascos, quando o amostrador não faz a refrigeração automática; e, o amostrador deve ser devidamente programado.

4.4 Conservação e transporte

Logo após a recolha, as amostras devem ser colocadas numa mala térmica com gelo, além de conservadas em termos de temperatura, é também um importante procedimento para minimizar a exposição das amostras à luz solar direta, já que a luz solar poder causar transformações bioquímicas nas amostras e conseqüente alteração dos resultados analíticos (Caltrans, 2003). Portanto, as amostras devem ser colocadas numa mala térmica com gelo e tapadas imediatamente após recolhidas ou retiradas do amostrador automático.

Para a análise de determinados parâmetros, é necessário adicionar preservantes específicos à amostra antes da amostragem, no caso de esta ser manual, é possível fazer essa adição previamente e recolher cada volume necessário à análise do parâmetro. Para o caso da amostragem ser feita por amostrador automático, o volume da amostra composta terá de ser dividida para os vários parâmetros a analisar, não sendo por isso possível fazer a adição dos diferentes preservantes específicos por parâmetro. Na maior parte dos casos e porque reduz os problemas logísticos em campo a adição dos preservantes é feita no laboratório, mesmo quando a amostragem é manual. Os vários preservantes químicos necessários são adicionados às respetivas frações de volume de amostra, separada para cada parâmetro (Caltrans, 2003).

As condições a garantir em termos de preservação e conservação são resumidas, para cada método analítico, na Tabela 5-1. Em APHA (1998), são apresentadas, para alguns dos parâmetros, as razões que justificam a necessidade de conservação; apresentadas na Tabela 4-4.

A entrega das amostras no laboratório deve ser feita, dentro dos tempos limite aceitáveis, requeridos para cada parâmetro nos métodos analíticos a utilizar. Na amostragem composta, o tempo da última recolha que compõe a amostra é o considerado para avaliar o tempo entre a recolha e a análise da

amostra (APHA, 1998). No procedimento de entrega de amostras no laboratório, é recomendável utilizar uma cadeia de custódia, importante procedimento para registrar a data e hora da entrega das amostras no laboratório; os parâmetros e respetivos controlos e pré-tratamento eventualmente requeridos; as datas e horário a que foram efetuadas as recolhas; bem como outras informações que possam ser pertinentes (Caltrans, 2003).

Tabela 4-4 – Razões que justificam a necessidade de conservação de alguns parâmetros, adaptado de FHWA (1998).

Parâmetro	Conservação necessária até análise	Objetivo da conservação
pH	Nenhuma - medir o mais rápido possível, no máximo dentro de 15 minutos.	Minimizar as alterações da amostra. A temperatura afeta as leituras de pH de duas formas: devido a alterações nas propriedades do eletrodo de medição, e devido a alterações químicas na amostra por alterações no equilíbrio.
Sólidos	Refrigerar a <4°C, preferencialmente não conservar mais de 24h, no limite 7 dias.	Minimizar a decomposição microbiológica dos sólidos.
CBO	Refrigerar a <4°C analisar no máximo em 6 horas, se for impossível, dentro de 24 horas, reportando a temperatura e o tempo com o resultado.	As amostras para a determinação de CBO podem degradar-se significativamente entre a amostragem e a análise, resultando em valores de CBO inferiores.
Metais totais	Acidificar e refrigerar a 4°C.	Prevenir alteração do volume devido a evaporação.

A entrega das amostras no laboratório deve ser feita, dentro dos tempos limite aceitáveis, requeridos para cada parâmetro nos métodos analíticos a utilizar. Na amostragem composta, o tempo da última recolha que compõe a amostra é o considerado para avaliar o tempo entre a recolha e a análise da amostra (APHA, 1998). No procedimento de entrega de amostras no laboratório, é recomendável utilizar uma cadeia de custódia, importante procedimento para registrar a data e hora da entrega das amostras no laboratório; os parâmetros e respetivos controlos e pré-tratamento eventualmente requeridos; as datas e horário a que foram efetuadas as recolhas; bem como outras informações que possam ser pertinentes (Caltrans, 2003).

CAPÍTULO 5 ANÁLISES LABORATORIAIS E CONTROLO DE QUALIDADE

Idealmente, a escolha do laboratório deve atender à proximidade ao local de amostragem, que facilite o cumprimento dos tempos de conservação e análise; à performance, idealmente o laboratório deve apresentar experiência de análises em matrizes de amostras similares; capacidade para cumprir os critérios analíticos requeridos, como LD e outras.

5.1 Preparação da receção das amostras no laboratório

A realização de amostragem de AEE depende da ocorrência de eventos de precipitação que, embora não controláveis, são hoje em dia previsíveis com relevante fiabilidade. Assim, o responsável pelo processo de amostragem deverá alertar os responsáveis pela receção das amostras no laboratório, sempre que preveja haver possibilidade de recolha. Deve informar imediatamente os mesmos, quando se dá o início de uma amostragem ou logo que logo que tenha essa informação.

Previamente à receção das amostras, o laboratório deve preparar de acordo com os procedimentos de lavagem do material de cada método analítico, todos os recipientes necessários às diferentes preservações das amostras.

5.2 Receção e preparação das amostras

Imediatamente após a chegada das amostras, como já referido, procede-se à sua divisão segundo as diferentes necessidades de preservação e dos volumes mínimos para as diferentes determinações analíticas, tendo em conta as especificidades dos recipientes, em termos de material constituinte, exigidas pelo método analítico. Procede-se caso seja necessário, às preservações e/ou filtrações, de acordo com as recomendações dos métodos. Os volumes mínimos devem ter em conta o número de duplicados por análise, definidos como necessários pelo laboratório, para garantir o seu controlo de qualidade.

Em simultâneo com a divisão de cada amostra, procede-se à rotulagem da mesma, com a indicação da data, número da campanha, número da análise, preservante, e análises a determinar.

5.3 Métodos analíticos

Os métodos analíticos para a determinação dos parâmetros analíticos devem ser métodos padronizados, como por exemplo, os métodos da EPA ou métodos do Standard Methods (APHA, 1998). Para cada parâmetro, devem ser especificados: o método analítico a usar e respectiva referência; o tipo de recipiente a usar; o volume mínimo necessário; o tipo de amostragem; o tipo de preservação necessária e o tempo máximo de conservação (APHA, 1998).

Durante os procedimentos analíticos, devem ser cumpridos todos os requisitos de qualidade e controle, definidos no método analítico e/ou calendarizados no calendário de controles pré-definido no PAA.

Os resultados obtidos da aplicação dos métodos analíticos, devem cumprir os objetivos de qualidade previamente definidos. Na Tabela 5-1 são apresentados os mínimos recomendados, para alguns métodos analíticos. Os laboratórios de análise podem definir limites mais rigorosos para os critérios de qualidade dos seus métodos analíticos.

Os LD apresentados, referem-se à concentração mínima que pode ser apresentada como detetada (Caltrans, 2003) é importante, na definição dos LD e Limites de Quantificação (LQ) dos métodos analíticos, atender aos LD mínimos recomendados. Os resultados obtidos com valor inferior ao LD, são apresentados como não detetados “ND” os valores inferiores ao LQ, são apresentados como “<LQ”.

Os LD apresentados, repetem-se com os apresentados na tabela 2-1, no entanto, a referida tabela do capítulo 2, foi aproveitada para apresentar os vários LD mínimos recomendados pelas várias referências bibliográficas consideradas.

Tabela 5-1 Métodos analíticos recomendados e respectivas condições de análise e critérios de qualidade mínimos (adaptado de Caltrans, 2003 e APHA, 1998).

Parâmetro	Métodos analíticos		Condições a garantir		Objetivos de qualidade mínimos recomendados				
	EPA e/ou SM (APHA, 1998)	Tempo limite (*)	Tipo de recip. (**)	Preservação	LD Unidades	Limites Precisão %	Limites Exatidão (% recuperação)		
							mín. %	máx. %	
Convencionais									
Condutividade	SM 2510	28 d		4°C	±1	µS/cm			
Dureza (CaCO ₃)	130.2; 130.1; SM 2340B	6 m		4°C	2	mg/L	20	80	120
pH	150.1	15 m		Nenhuma	±0,1	STD	20		NA
Temperatura	SM 2550	15 m		Nenhuma	±0,1	°C	NA		NA
Turvação	180.1	48 h		4°C	0,05	NTU	NA		NA
Cloretos	4500 B	8 d	V ou PE	4°C	0,3				
SDT	160.1	7 d		4°C	1		20	80	120
SST	160.2	7 d		4°C	1		20	80	120
CBO	405.1; SM 5210B	24 h		4°C	3	mg/L	20	80	120
CQO	410.1 e 4; SM 5220 C e D	28 d		4°C e (1)	10		20	80	120
O&G (mg/l)	1664	28 d		4°C e (1) ou (2)	5		18	79	124
TPH (gasolina)		14 d							
TPH (gasóleo)	8015b	Extra.7 d Aná.40 d	V boca larga	4°C	50	µg/l	21	45	129
TPH (oleo motor)									
Coliformes fecais	SM 9221E	8 h	VE ou PE	4°C	2 mín. 2E6 máx.	MPN/ 100 mL	-		-
COD (mg/l)	415.1	28 d	V ou PE	4°C e (1)	1	mg/L	15	85	115
COT (mg/l)	415.1	28 d	PE	4°C e (1)	1	mg/L	15	85	115
Nutrientes									
Nitratos (NO ₃ -N)	300.0	48 h		4°C	0,1		20	80	120
Nitritos (NO ₂ -N)	300.0	48 h		4°C	0,1		20	80	120
Amónia (NH ₃ -N)	350.2; 350.3	28 d	Vidro ou PE	4°C e (1)	0,1	mg/L	20	80	120
NKT	351.3	28 d		4°C e (1)	0,1		20	80	120
Fósforo total	365.2	28 d		4°C e (1)	0,03		20	80	120
Orto-fosfato	365.2; 365.3	48 h		4°C e (4)	0,03		20	80	120
Metais									
Arsénio (µg/l)	206.3; 206.8				1		20	75	125
Cádmio (µg/l)	213.2; 200.8				0,2		20	75	125
Crómio (µg/l)	218.2; 200.8				1		20	75	125
Cobre (µg/l)	220.2; 200.8				1		20	75	125
Chumbo (µg/l)	239.2; 200.8	6 m (6)	Teflon, PE, ou VB	4°C e (3)	1	µg/L	20	75	125
Níquel (µg/l)	249.2; 200.8				2		20	75	125
Zinco (µg/l)	289.2; 200.8				5		20	75	125
Ferro (µg/l)	200.9; SM 3500-Fe B				25		20	75	125

(1)- H₂SO₄ até pH<2; (2) – HCl até pH<2; (3) – HNO₃ até pH<2; (4) – filtrar imediatamente; (5) – filtrar antes de adicionar preservantes.

(6) Filtrar para a fração dissolvida e preservar dentro de 48 horas.

(*) Tempo limite entre a recolha e o tratamento/análise, unidades : h – horas; d - dias; m – meses.

(**) Tipo de recipientes: V – Vidro; VB – Vidro Borosilicatado; VE – Vidro previamente esterilizado; PE - Plástico

5.4 Controlo de qualidade (da amostragem à análise)

A qualidade dos resultados das monitorizações de AEE é fundamental para criar diretrizes de orientação que permitam avaliar e controlar os impactos das AEE no meio hídrico recetor (Crabtree, 2006).

O controlo de qualidade da monitorização das AEE deve assegurar o controlo da amostragem, da manipulação e análise laboratorial; apesar de ser apresentado neste trabalho em paralelo com o capítulo “Análises Laboratoriais”. O que se deve somente ao facto de os resultados finais do controlo de qualidade, serem obtidos no laboratório.

O controlo de qualidade deve garantir a avaliação e validação dos resultados analíticos para serem representativos, exatos e precisos (FHWA, 2001).

Relativamente à amostragem, uma das fontes de erro frequente, é a contaminação das amostras pelos equipamentos de amostragem. Este problema agrava-se quando a monitorização inclui a determinação de parâmetros de concentrações vestígias, para os quais, a variação na concentração devido a contaminações ou adsorções nos equipamentos de amostragem, originam erros grosseiros (FHWA, 2003).

5.4.1 Tipos de controlos de qualidade

Branco

Os brancos são preparados para identificar potenciais fontes de contaminação durante a recolha em campo, manipulação, transferência, armazenamento e manipulação no laboratório e análises. Os brancos devem ser realizados durante as várias etapas do processo de amostragem e de análise para determinar o nível de contaminação, caso exista, introduzido em cada etapa (Caltrans, 2003). Podem ser realizados os seguintes tipos de brancos:

- **Branco do método** - também chamado de branco de controlo, deve ser efetuado para determinar a contaminação associada aos reagentes e materiais usados no laboratório. O branco do método é preparado no laboratório usando o “reagente água²”, com todos os reagentes que normalmente

²Refere-se à água isenta de contaminantes; normalmente é água destilada ou água desionizada dependendo do método analítico (APHA, 1998).

entram em contacto com a amostra durante o procedimento analítico. O resultado da análise do branco do método deve ser reportado com o resultado da amostra. O laboratório deve efetuar a análise de um branco do método por cada lote de amostras analisado ou com uma frequência de 5% (um branco em cada lote de 20 amostras) (APHA, 1998). Normalmente, os resultados das análises são rejeitados se a concentração de analito no branco for superior ao LQ.

- **Branco do transporte** - usado para determinar se a contaminação da amostra é introduzida durante o transporte da amostra e entrega. É preparado no laboratório de análise, preenchendo um dos recipientes de amostragem com água desionizada e fechando o frasco com a tampa. Este branco é transportado para e do local de amostragem, como os frascos de amostra normal e é depois analisado normalmente como amostra.
- **Branco do equipamento** - realizado para verificar se o equipamento representa ou não uma fonte de contaminação da amostra, deve ser recolhido antes de utilizar o equipamento de amostragem para recolha de amostras. O Programa de monitorização, normalmente inclui brancos ao equipamento para verificar os tubos, filtro de sucção e frascos de amostras, especialmente frascos destinados a amostras compostas.

Duplicados

A Precisão analítica é uma medida de reprodutibilidade dos resultados e obtém-se através da análise de duas amostras iguais - Duplicados. Uma diferença significativa nos resultados indica a existência de um fator inesperado ou de uma fonte de erro. A precisão pode ser traduzida na Diferença Percentual Relativa (DPR). Os tipos de duplicados podem ser:

- **Duplicados na amostragem** - usados para determinar variações atribuídas à recolha, manuseamento, preservação e/ou manuseamento em laboratório e análises. O procedimento da recolha destes duplicados depende do método de amostragem usado e, deve cumprir o procedimento de amostragem em uso. Por exemplo, na recolha de amostras manuais, o duplicado da amostra pode ser efetuado enchendo dois frascos de amostra no mesmo local, os frascos de recolha devem ser posicionados no centro da coluna de água a ser amostrada.
- **Duplicados em laboratório** - usados para determinar a precisão do método analítico e da manipulação no laboratório. Para a análise do duplicado em laboratório, uma amostra deve ser

dividida em duas partes e cada uma analisada. Quando se recolhe uma amostra a ser analisada em duplicado, o volume necessário será o dobro. A amostra a ser analisada em duplicado, recolhida num frasco com o dobro da capacidade ou em dois com o volume normalmente usado, deve ser devidamente rotulada, como usual e com a indicação “duplicado de amostra”.

Padrão de controlo interno (também designado por branco fortificado no laboratório)

Branco Fortificado no Laboratório (BFL) - é uma amostra de reagente água, à qual é adicionada uma concentração de analito conhecida numa quantidade previamente definida. A análise BFL é usada para avaliar a performance do laboratório e a recuperação de analito numa matriz branca. O BFL é submetido a todos os passos de preparação e análise a que as amostras são submetidas. A concentração a adicionar deve ser de pelo menos 10 vezes o LD, ou a concentração intermédia da curva de calibração ou outra especificada no método analítico. Deve preparar-se a solução a adicionar de uma fonte de referência diferente da usada para a calibração. Deve efetuar-se a análise de um BFL por cada lote de amostras analisado ou numa base de 5%, aquela que for mais frequente. Se os resultados do BFL estiverem fora dos limites para este controlo de exatidão (valores de recuperação apresentados na Tabela 5-1), efetuar as ações corretivas, incluindo nova preparação e análise das amostras associadas, se necessário. Usar os resultados da BFL para avaliar a performance do lote, calcular os limites de recuperação e efetuar cartas de controlo (APHA, 1998).

Controlo da Matriz

Matriz Fortificada em Laboratório (MFL) - porção adicional de amostra à qual é adicionada uma concentração de analito conhecida numa quantidade previamente definida e antes da preparação da amostra. A análise da MFL é usada para avaliar a recuperação de analito na matriz da amostra. Deve usar-se uma concentração na adição de pelo menos 10 vezes o LD, a concentração intermédia da curva de calibração ou outra especificada no método analítico. Preferencialmente, deve utilizar-se a concentração usada na FBL para permitir separar o efeito de matriz. A solução a adicionar deve provir de uma fonte de referência diferente da usada para a calibração. A frequência deste controlo deve ser de um por cada lote de amostras analisado ou numa base de 5%, aquela que for mais frequente. Avaliar os resultados obtidos da análise da MFL em exatidão ou percentagem de

recuperação. Se os resultados da MFL estiverem fora do controlo (Tabela 5-1), efetuar as ações para retificar o efeito ou usar outro método ou o método da adição de padrão (APHA, 1998).

Para determinar a precisão do controlo MFL, basta fazer o controlo em duplicado, os resultados obtidos são utilizados para determinar a Diferença Percentual Relativa (DPR).

Na planificação da amostragem, devem ser tidas em conta as análises de controlos e recolhidas quantidades superiores de amostra, de acordo com os requisitos. Os frascos de amostra, destinados ao teste de adição de padrão, devem ser rotulados nesse sentido.

5.4.2 Frequência dos controlos

A frequência de controlos a realizar, deve ser determinada e incluída no PAA, em Caltrans (2003) é apresentado um quadro nesse sentido:

Tabela 5-2 - Frequência de controlos recomendada (adaptado de Caltrans, 2003 e APHA, 1998)

Tipo de controlo	Frequência	Parâmetros a analisar
Duplicado na amostragem	1 por cada série de 10 amostras recolhidas num local ou 1 por evento, a que for mais frequente.	Todos
Duplicado no laboratório	1 por cada série de 10 amostras recolhidas num local ou 1 por evento, a que for mais frequente.	Todos
Branco do método¹	Um efetuado por cada lote de análise efetuada ou numa base de 5%, aquela que for mais frequente (APHA, 1998).	Quando requerido no método analítico
Branco dos equipamentos	Um efetuado previamente a cada campanha, para cada equipamento usado para a recolha das amostras. No local da amostragem.	Metais e outros contaminantes comuns ²
Branco dos frascos de amostra	Um efetuado a cada lote de frascos lavados ao mesmo tempo e com o mesmo procedimento.	Metais e outros contaminantes comuns ²
Padrão de controlo¹	Efetuar um BFL por cada lote de amostras analisado ou numa base de 5%, aquela que for mais frequente (APHA, 1998).	Quando requerido no método analítico
MFL/MFLD	Efetuar uma MFL e seu duplicado (MFLD) por cada lote de amostras analisado ou numa base de 5%, aquela que for mais frequente.	Metais e compostos orgânicos
Verificação da calibração¹	Efetuar a verificação da calibração por cada 10 análises “lidas” (APHA, 1998).	Quando requerido no método analítico

¹Estes controlos estão relacionados com o método analítico.

²Os outros contaminantes comuns incluem (em Caltrans, 2003): Compostos ftalatos, pesticidas, Carbono Orgânicos Total e Dissolvido (COT) e (COD), nitratos e PAHs.

Nota: para além dos referidos controlos, é ainda recomendado o controlo do campo, não incluído neste trabalho por se considerar que este controlo é abrangido pelo branco da amostragem.

5.4.3 Avaliação da qualidade dos resultados

A qualidade dos resultados é efetuada através da comparação dos resultados analíticos com os critérios de aceitabilidade pré-definidos para os objetivos de qualidade dos resultados, (na tabela 5-1 encontram-se os mínimos recomendados). Deve garantir-se que os tempos de espera entre a recolha e análise das amostras cumprem os requeridos pelos respetivos métodos. Os LD, obtidos nas determinações analíticas, devem ser inferiores ou iguais aos critérios pré-definidos para os mesmos. Os controlos brancos efetuados às várias fases do processo desde a amostragem às análises, devem apresentar concentrações inferiores aos LD, para se considerar que não há contaminação. Brancos que apresentem resultados de concentrações detetadas, e ainda assim sejam considerados (atendendo aos critérios de rejeição pré-definidos), devem ser reportados juntamente com os resultados das análises.

Os resultados de precisão analítica, obtidos através dos controlos Duplicados da amostragem e no laboratório, devem cumprir no mínimo os limites pré-definidos para a precisão (tabela 5-1).

Os resultados de exatidão analítica, obtidos através dos controlos BFL e MFL que permitem determinar a percentagem de recuperação do método, devem cumprir no mínimo os limites pré-definidos para a exatidão (tabela 5-1).

5.5 Tratamento dos resultados analíticos

Relativamente ao tratamento dos valores detetados mas não quantificados, ou seja, aqueles que estão acima do LD, mas são inferiores ao valor de LQ, são normalmente apresentados como <LQ. Este resultado, apesar de não quantificar, indica que o poluente em análise está presente na amostra; contudo, o método analítico não o consegue quantificar. Então, têm de ser pré-definida uma forma de tratamento para aplicar a estes resultados, antes de os utilizar. As técnicas mais comuns passam ou pela substituição do <LQ por LQ/2 ou pela substituição por zero. Em LNEC (2010) é apresentado um estudo sobre diferentes metodologias para lidar com os <LQ, conclui-se que a remoção ou a substituição por zero, não devem ser utilizados. A substituição por LQ/2 ou utilização da metodologia ROS “Regression on Order Statistics”, consoante as percentagens de <LQ na amostra a tratar, revelaram-se mais adequados no estudo em causa.

Para os vários parâmetros analisados, devem ser calculados os respectivos valores de CME, CML e carga poluente, para a totalidade do evento. A CME resulta do cálculo da concentração analítica em relação ao volume total do evento – em relação a um evento. A CML resulta da média das CME – em relação a vários eventos. A carga poluente resulta do produto entre a CML, a precipitação média anual e o coeficiente de escoamento médio da bacia.

PARTE III – ESTUDO DE CASO – PONTO DE AMOSTRAGEM A25 DO G-TERRA

CAPÍTULO 6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA REALIZADA

Para proceder ao estudo de situações tendentes a afetar os resultados da caracterização físico-química das AEE, foi usado, como referência, um dos 5 casos de estudo do projeto G-Terra, “Diretrizes para a Gestão Integrada das Escorrências de Estradas em Portugal”, o ponto de amostragem na A25 perto de Aveiro. Neste ponto de amostragem foram, no âmbito do projeto G-Terra, realizadas 3 campanhas de monitorização das AEE em diferentes épocas do ano, em cada uma foram amostrados 10 eventos de precipitação, cada um com a recolha de 8 amostras discretas.

O projeto G-terra, financiado pela FCT, decorreu entre janeiro de 2008 e junho de 2011. Nele participaram o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), a Universidade do Minho, o Instituto Politécnico de Viseu (IPV), o Instituto da Água (INAG) e as Estradas de Portugal. Um dos principais objetivos da monitorização do projeto foi estudar a origem e presença dos poluentes das AEE em Portugal e estabelecer relações entre eles, bem como entre eles e as variáveis que caracterizam as estradas (Barbosa, 2008b; Barbosa, 2011).

6.1 Planeamento da Amostragem e Análise

Cada evento de precipitação a amostrar, no que diz respeito à caracterização físico-química das AEE, envolveu uma cadeia de processos desde a preparação da amostragem; amostragem pelo equipamento; recolha das amostras do equipamento; transporte e entrega das amostras no laboratório; análises dos parâmetros até à validação e tratamento de resultados. A realização de cada um destes processos obedeceu a uma série de ações e procedimentos, previamente definidos, planeados e estruturados, de acordo com objetivos da monitorização do projeto.

O referido planeamento inclui as metodologias de amostragem; os procedimentos de manutenção, programação, instalação e limpeza dos equipamentos necessários á amostragem; os procedimentos de recolha e entrega das amostras no laboratório; os procedimentos de preparação das amostras no laboratório; os parâmetros analíticos a determinar e respetivas condições; e, procedimentos para a validação dos resultados.

Os parâmetros analisados foram: pH, Condutividade, Salinidade, Dureza Total, Azoto Kjeldhal, Fósforo Total, Sólidos Suspensos Totais (SST), Cloretos, Carbono Orgânico Total (COT), Carência

Química de Oxigénio (CQO), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO), Óleos e Gorduras (O&G), e os metais totais: Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Cádmio (Cd) e Crómio (Cr).

Tabela 6-1 - Síntese das condições usadas, por parâmetro determinado, no âmbito do estudo de caso A25 do projeto G-Terra.

Parâmetros (unidades)	Método Analítico usado	Preserv. §	Tempo Max. ¥	Vol. Min. (mL)	LD ²	LQ ²	Controlos Ƙ	Exact. ³ %Rec.	Precis. ⁴ %
Condutividade(µS/cm)	Eletrometria	(0)	-		0,1	0,3	-	-	-
Salinidade (mg/L)	Eletrometria	(0)	-		-	-	-	-	-
Dureza (mg CaCO ₃ /L)	(APHA) 2340 C	(3)	6 M	50	-	-	B,D	-	20
SST (mg/L)	(APHA) 2540 D	-	7 d	200	1,5	5,0	B,D ^t	-	20
pH (Escala Sorensen)	Eletrometria	(0)	0,25 h	1100	-	-	-	-	-
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	(APHA) 4500-Cl B	-	28 d	50	1,3	4,3	B,P,D,V	80-120	20
Azoto Kjeldahl(mg N/L)	(APHA) 4500-N _{org.} B	(1)	28 d	50	0,2	0,7	B,P,D	80-120	20
Fósforo (mg P /L)	(APHA) 4500-P E	(1)	28 d	50	0,05	0,16	B,P,D,V	80-120	20
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	(APHA) 5210 B	-	24 h	500	2	5	B,P,D ^t	80-120	20
CQO(mg O ₂ /L)	(APHA) 5220 B	(1)	28 d	50	3,3	10,0	B,P,D,V	80-120	20
O&G (mg/L)	EPA 413.2	(2)	28 d	500*2	-	-	B,P,V	80-120	-
COT ¹ (mg/L)	EN 1484	(1)	7 d	100	-	-	-	-	-
Pb total (mg/L)					0,006	0,018	B,P,D,V		20
Cr total (mg/L)					0,001	0,004	B,P,D,V		20
Cu total (mg/L)	(APHA) 3113 B				0,005	0,015	B,P,D,V	85-115	20
Cd total (µg/L)		(3)	6 M	100	0,192	0,586	B,P,D,V		20
Zn total (mg/L)	(APHA) 3111 B				0,026	0,081	B,P,D,V	85-115	20
Fe total (mg/L)					0,129	0,395	B,P,D,V	85-115	20

§ Preservação das amostras para além da refrigeração a <4°C: (0) análise *in loco*; (1) adição de H₂SO₄ a pH<2; (2) Adição de HCl a pH<2; (3) Adição de HNO₃ a pH<2.

¥ Validade: tempo máximo entre o fim da amostragem e a realização da análise, unidades em: horas (H) dias (d); meses (M).

Ƙ Controlos efetuados, um por evento ou lote de amostras: branco do método (B); padrão de controlo (P); duplicado da amostra (D), duplicado, mas a todas as amostras do evento (D^t); verificação da calibração (V).

¹ Análise contratada a laboratório exterior certificado, a divisão, acidificação, rotulagem e refrigeração até à entrega das amostras é da responsabilidade do LCAQ.

² Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) do Laboratório para os respetivos métodos analíticos.

³ Limites de aceitabilidade para a recuperação obtida no padrão de controlo (P) efetuado, exatidão (APHA, 1998).

⁴ Limites de aceitabilidade para a Precisão - percentagem de diferença relativa ao controlo duplicado (D) efetuado (APHA, 1998).

6.2 Descrição da metodologia

No âmbito do projeto G-Terra, em cada troço de estrada monitorizado foi implantada, num abrigo, uma estação automática de monitorização/amostragem. Como é comum neste tipo de estudos (Barbosa e Hvitved-Jacobsen 1996 e Barbosa et al. 2006; Antunes e Barbosa, 2008; Barbosa, 2011), esta integrou diversos equipamentos a operar sincronizadamente: um amostrador automático *ISCO 6700*; um udómetro; um medidor de caudal *ISCO 730*, associado a um descarregador volumétrico; e, um módulo de comunicação.

O medidor de caudal (*ISCO 730*), integrado no amostrador automático (*ISCO 6700*), é do tipo borbulhador. Este equipamento, através de uma sonda de pressão ligada à base do descarregador, permite fazer as leituras da altura da coluna de água na conduta (nº 3, Figura 6-1). Com os valores do nível de água descarregada e com a equação adequada à área de descarga do descarregador em utilização, são obtidos os valores de caudal.

Nas diferentes campanhas realizadas foram utilizados dois descarregadores diferentes, ambos do tipo v-notch, designadamente: o descarregador “Thel-mar” e o descarregador da marca *ISCO*, de 12” de diâmetro e abertura de 60°; ambos representados no nº 3 da Figura 6-1. A altura de água que os descarregadores proporcionam na conduta é diferente: o Thel-mar, utilizado, tem o vértice de descarga aos 7 cm; o descarregador da *ISCO*, utilizado, depois de colocado na conduta (de 40 cm de diâmetro) fica com o vértice de descarga aos 14 cm de altura. A utilização de diferentes descarregadores implica, na preparação da amostragem, a adequada programação do medidor de caudal (*ISCO 730*), consoante a configuração de descarga.

O amostrador automático (*ISCO 6700*), neste caso, está preparado para recolher 8 amostras discretas, para frascos de vidro borosilicatado, dispostos no interior do equipamento por ordem, devidamente rotulados. Estes frascos foram selecionados, atendendo aos parâmetros a determinar, por exemplo O&G, para os quais é contraindicado a utilização de frascos plásticos (APHA, 1998).

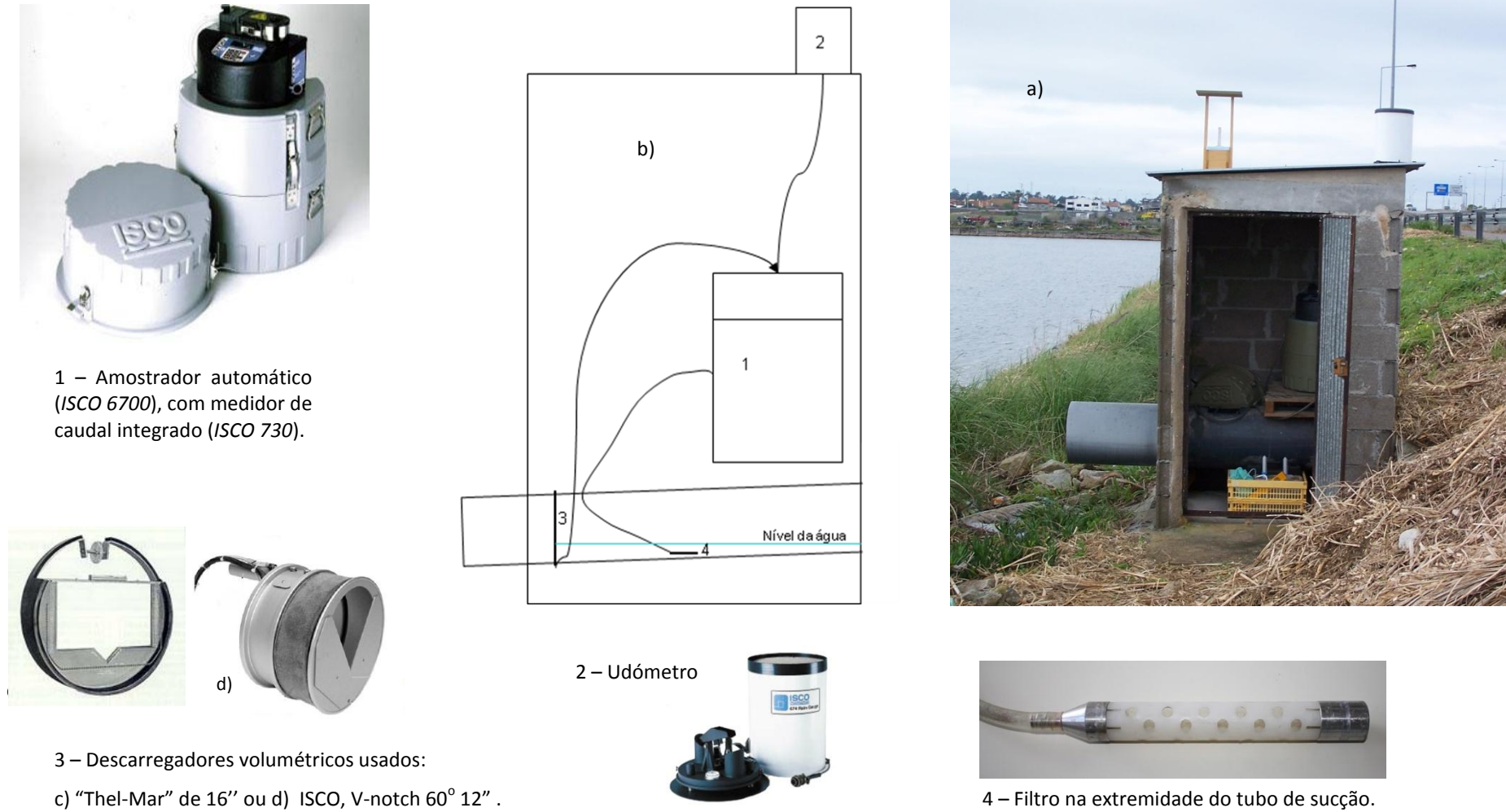


Figura 6-1 a) Fotografia da estação de monitorização implantada na A25, perto de Aveiro, no âmbito do projeto G-Terra. b) Esquema da disposição dos equipamentos e acessórios usados nas amostragens realizadas na estação de monitorização.

A amostragem é feita pelo amostrador automático, através de um tubo de sucção, que possui na sua extremidade um filtro constituído por um tubo em polipropileno perfurado (vd Figura 6-1, n.º 4), disposto normalmente na horizontal na base da conduta (vd Figura 6-2). O filtro tem um comprimento total de 21 cm, a parte central em polipropileno tem um comprimento de 16,5 cm e os orifícios através dos quais é sugada a amostra tem uma abertura de 8 mm de diâmetro cada.



Figura 6-2 – Pormenor do posicionamento do filtro de sucção na conduta, vista de cima. (Fonte: fotografia tirada no ponto de amostragem A25, no âmbito das amostragens realizadas no projeto G-Terra).

Em algumas campanhas de monitorização realizadas, foi usado um sistema modem GSM ligado ao amostrador, que envia uma mensagem (SMS) de aviso ao responsável da amostragem aquando do início da rotina de amostragem.

O udómetro, a medir os níveis de precipitação ocorridos e acoplado ao amostrador automático, pode ser o mecanismo escolhido a desencadear a amostragem, através dum nível de precipitação pré-definido às características da bacia de retenção. No caso em estudo, a amostragem era acionada pelo nível de água na conduta, lido pelo medidor de caudal.

6.3 Descrição dos processos realizados, desde a amostragem até à obtenção dos resultados analíticos

De seguida, são descritos os processos necessários à caracterização físico-química das AEE, desde a amostragem até à obtenção dos resultados, de acordo com a realidade no troço de monitorização da A25, no âmbito do projeto G-Terra. A componente analítica da referida monitorização é realizada no Laboratório de Controlo Analítico e Qualidade (LCAQ) do Departamento de Ambiente da Escola

Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu do Instituto Politécnico de Viseu, à exceção do COT, parâmetro sub-contratado a um laboratório externo.

6.3.1 Instalação dos equipamentos no início da campanha

Reunidas as condições, pré-definidas no programa de monitorização, e tomada a decisão de desencadear uma campanha de monitorização, procede-se à instalação da estação de monitorização, antes do primeiro evento da campanha. As tarefas realizadas, por técnicos habilitados sobre o funcionamento dos equipamentos e prévio conhecimento dos procedimentos da instalação da estação, incluem:

- a lavagem dos frascos de amostragem e limpeza dos equipamentos de monitorização, seguindo o procedimento de lavagem dos equipamentos de amostragem, previamente elaborado de acordo com as recomendações do fabricante dos equipamentos e tendo em conta o tipo de análises a efetuar a partir da amostra;
- a verificação do sistema de drenagem, existência de eventuais obstruções ou água estagnada, procedendo à sua limpeza se necessário;
- a programação dos equipamentos para realizar a amostragem de acordo com o pré-definido (altura do caudal, volume e n.º de amostras e sequência dos tempos de recolha), recorrendo ao procedimento de instalação e programação dos equipamentos;
- a instalação dos vários equipamentos: amostrador num local plano com o tubo de sucção devidamente posicionado na conduta, a montante do descarregador; descarregador bem fixo e posicionado na conduta atendendo às condições necessárias ao bom funcionamento do borbulhador; e, udómetro na horizontal.

Para proceder às referidas ações, evitando ao máximo falhas, é utilizada uma lista de verificação, previamente elaborada, com todas as ações e necessidades para estes procedimentos.

6.3.2 Preparação da amostragem

A preparação da amostragem (realizada entre eventos de precipitação, após o processo de recolha dos frascos de amostras do equipamento) inclui:

- a reposição de novos frascos de amostra, devidamente limpos de acordo com o procedimento de limpeza dos frascos de amostragem e devidamente rotulados e posicionados no amostrador;

- a verificação da calibração do medido de caudal, bom estado de funcionamento e limpeza bem como as ligações entre os vários equipamentos afetos à amostragem (amostrador, medidor de caudal, udómetro, etc);
- a remoção de eventual caudal e sedimentos, estagnado do evento anterior, a montante do descarregador;
- a verificação da carga da bateria de alimentação à estação e confirmação da correta programação dos equipamentos.

Também neste caso é utilizada uma lista de verificação com todas as ações e necessidades deste processo para evitar falhas.

6.3.3 Amostragem

Após o início do evento de precipitação, a operação de recolha de amostras é desencadeada automaticamente, quando o nível da água na conduta atinge o valor pré-programado no amostrador automático - altura do vértice do descarregador.

Antes de cada recolha de amostra, o equipamento faz um ciclo de lavagem ao sistema de sucção: primeiro faz uma purga de ar, que é emitido pelo filtro de sucção no meio a amostrar; depois enche com amostra o tubo de sucção, exatamente até á entrada dos frascos de amostra, que volta a descartar, novamente para a conduta. Há a possibilidade de programar o equipamento para fazer entre 0 a 3 ciclos de lavagem, contudo, em qualquer das hipóteses, o equipamento faz previamente a purga de ar.

De acordo com o pré-definido, por cada evento amostrado são recolhidas 8 amostras, uma amostra por cada frasco – amostras discretas em tempo ponderado. Cada recolha é feita em tempos e volume constantes. Com um volume de 1,8 L cada, as amostras são recolhidas num intervalo de 2 horas: no início do evento de 10 em 10 minutos (atendendo ao níveis superiores de poluição no primeiro fluxo) e posteriormente de 20 em 20 minutos.

6.3.4 Recolha das amostras do equipamento após a amostragem

Após a amostragem, realizada pelo equipamento automático, tem de proceder-se à recolha das amostras do equipamento para posteriormente serem analisadas para os vários parâmetros no laboratório.

No caso em estudo, por inoperacionalidade do sistema GMS, na maioria dos eventos amostrados foram utilizadas as previsões meteorológicas para prever a ocorrência de amostragem. A pessoa responsável pela amostragem, recorrendo aos níveis de precipitação ocorridos na estação de monitorização do Instituto de Meteorologia, localizada a 1,5 km do local em estudo e, conhecendo o valor mínimo de precipitação que normalmente despoleta a amostragem; deslocava-se, assim que o mesmo ocorresse, à estação para proceder à:

- avaliação do tempo decorrido desde o fim da amostragem, registado no amostrador, caso ultrapasse o tempo limite pré-definido de 24 horas, as amostras eram eliminadas. Este tempo máximo foi estabelecido tendo em conta os tempos limites de conservação por parâmetro, entre a amostragem e a realização da análise (vd Tabela 6-1). À exceção dos parâmetros *in loco*³ dos quais o pH apresenta um limite de 15 minutos para a determinação após a amostragem, o parâmetro com o tempo limite de conservação mais reduzido é o CBO₅, de 24H para amostras preservadas a uma temperatura <4°C (APHA, 1998);
- medição dos parâmetros *in loco*, com os equipamentos devidamente calibrados. Este procedimento, frequentemente foi adiado para ser realizado no laboratório;
- refrigeração das amostras em malas térmicas, acondicionadas para proceder ao transporte até ao laboratório de análises;
- transferência dos vários dados do amostrador, registados em função do tempo (níveis de precipitação, altura do caudal na coluna de água, tempos de amostragem; e,
- preparação do próximo evento (processo de preparação da amostragem).

³ Parâmetros *in loco* são aqueles analisados no terreno, neste caso, depois de retirar as amostras do amostrador e incluem: pH, Temperatura, Condutividade e Salinidade e Turvação.

6.3.5 Transporte, entrega no laboratório e preservação das amostras

Durante o transporte e entrega das amostras no laboratório, procedeu-se de forma a garantir a:

- refrigeração das amostras durante o transporte, desde o ponto de recolha até à entrega no laboratório, assegurando os tempos limites de conservação para todos os parâmetros;
- entrega no laboratório da folha de registos dos parâmetros *in loco*, sempre que medidos no campo, juntamente com as amostras.

No laboratório, previamente à realização da monitorização, na elaboração do PAA, houve entre o responsável do projeto e o laboratório concertação, atendendo aos recursos e capacidade de resposta do laboratório face às necessidades do projeto, sobre as possibilidades dos parâmetros a realizar, respetivos métodos analíticos e objetivos de qualidade no que diz respeito aos limites de deteção (LD) e quantificação (LQ) dos métodos. Por cada parâmetro foram definidos os respetivos métodos analíticos, limites LQ e LD, tipo de conservação, volume mínimo necessário para a realização da análise e tempo máximo entre a recolha das amostras e a análise (*vd* Tabela 6-1).

No laboratório, durante a preparação prévia à realização das análises:

- os recipientes usados para dividir as amostras para as diferentes análises, foram previamente lavados, de acordo com o procedimento de lavagem de material de cada método usado no laboratório e atendendo ao tipo de material recomendado pelo método. À exceção dos metais para os quais foram usados frascos de plástico (polietileno ou equivalente) para todos os outros parâmetros foram usados frascos de vidro;
- imediatamente após a receção das amostras, foi feita a divisão de cada amostra, por recipiente e por parâmetro a analisar, para os recipientes previamente lavados. Esta divisão atendeu às necessidades de volumes mínimos e à adição de conservante de acordo com o método usado (*vd* Tabela 6-1). No referido procedimento de divisão de um parâmetro por amostra, excetua-se o parâmetro O&G; dado o volume de 1L necessário face ao volume disponível recolhido de 1,8L e, atendendo aos volumes necessários para os restantes parâmetros, definiu-se que, para a determinação de O&G, cada amostra a analisar seria composta em frações iguais retiradas de cada duas amostras da sequência de recolha. Assim, das duas primeiras amostras recolhidas retirou-se 0,5L de cada, para formar uma amostra e assim sucessivamente até ao final da sequência de amostras recolhidas;

- no procedimento de divisão das amostras, procedeu-se ainda à divisão das amostras necessárias aos duplicados, de acordo com a frequência estabelecida (*vd* Tabela 6-1), estes são devidamente identificados e tratados como amostras. Cada recipiente com amostra, resultante da divisão por parâmetro, é imediatamente rotulado com identificação da data, evento, amostra, conservante e parâmetro a determinar. Associado a este procedimento, é feito o registo da divisão por parâmetro vs amostra, minimizando a possibilidade de erro;
- as amostras, após divididas e preservadas, são refrigeradas em frigoríficos que garantem a temperatura inferior aos 4°C, requerida nos métodos analíticos usados, até à realização das análises.

6.3.6 Realização das análises

As análises laboratoriais aos parâmetros pré-definidos foram realizadas atendendo:

- aos métodos analíticos usados por parâmetro a determinar e respetivas condições; à limitação do tempo de conservação por parâmetro a analisar;
- à necessidade de realização dos controlos de qualidade analítica por método analítico usado, de acordo com os procedimentos comuns do laboratório (*vd* Tabela 6-1), como: branco do método, controla fontes de erro associadas aos reagentes e materiais usados durante a análise, o branco é aceitável se inferior ao LQ; duplicados das amostras para avaliar a precisão analítica, aceitáveis Diferenças Percentuais Relativas <20% (APHA, 1020.B); verificação da calibração, no mínimo uma por lote de amostras ou a cada 10 amostras analisadas (a mais frequente), efetuada com um padrão usado na calibração, serve para avaliar desvios da performance do equipamento e; padrões de controlo para avaliar a exatidão na análise através da percentagem de recuperação, os limites de aceitabilidade para precisão e exatidão dos métodos usados são apresentados na Tabela 6-1.

6.3.7 Validação dos resultados

Após obtidos os resultados analíticos, procede-se à sua validação utilizando para isso os controlos efetuados. Caso os limites de exatidão e precisão do método não se verifiquem cumpridos, os resultados em questão são rejeitados e a análise repetida. Para determinadas análises, não é possível fazer a sua análise em duplicado para determinar a precisão da análise, por exemplo, para a

determinação de O&G, dado que, o volume necessário à realização da análise, face ao volume disponível, não o permite.

Os resultados, após a referida validação, são reportados ao responsável do projeto, com a informação da concentração final de cada parâmetro por amostra.

6.3.8 Tratamento dos resultados

Relativamente ao tratamento dos resultados em termos de caracterização físico-química das AEE, são calculadas as concentrações por amostra, resultam dos valores analíticos obtidos do laboratório, sendo que, para os valores ND (os inferiores ao LD) e <LQ, é aplicada a metodologia apresentada em LNEC (2010), onde os valores <LQ são substituídos por LQ/2 e os ND são substituídos por 0.

São calculadas as CME em relação aos volumes ocorridos durante o tempo de amostragem do evento, 2H. E através dos vários CME resultantes para cada evento, determina-se a CML e com esta a carga poluente.

CAPÍTULO 7 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS PONTOS CRÍTICOS DESDE A AMOSTRAGEM À ANÁLISE

Após a descrição das metodologias usadas no projeto G-Terra, nos processos desde a amostragem à obtenção de resultados, são em seguida enunciadas as situações, consideradas críticas, tendo como principal referência metodologias internacionais nomeadamente as usadas nos EUA e previamente descritas nos capítulos apresentados na parte I do presente trabalho. Ao mesmo tempo, é feita discussão das respetivas situações, identificadas como críticas, no que se refere à sua importância no âmbito da caracterização físico-química das AEE, bem como sugeridas possíveis soluções, a estudar posteriormente.

No final deste capítulo, no esquema da Figura 7-3 são sintetizados os vários pontos críticos, identificados nas diferentes fases do processo da caracterização das AEE, de forma a facilitar a sua localização e interpretação no contexto desta análise.

7.1 Número de amostras considerando a representatividade do evento

De acordo com o referido no subcapítulo 4.1 ao número de amostras a realizar por evento de precipitação, deveria existir um critério predefinido que contemplasse a representatividade do evento de precipitação. No caso em estudo, as 8 amostras são sempre recolhidas num intervalo de tempo total de 2 horas (em intervalos de tempo pré-definidos – tempo-ponderado), independentemente da previsão da duração e/ou quantidade de precipitação do evento, sugerida pela bibliografia como necessária para avaliar a representatividade do mesmo (*vd* subcapítulo 4.1.3).

No caso de eventos de precipitação subamostrados – quando a percentagem de evento amostrado não atinge um mínimo recomendado, os resultados da caracterização das AEE, calculados somente em relação aos caudais ocorridos durante as 2 horas, não serão representativos efetivamente da totalidade do evento de precipitação.

Atendendo às tecnologias meteorológicas na previsão da quantidade de precipitação e sua duração; seria viável pré-programar as recolhas atendendo aos requisitos de representatividade anteriormente referidos (*vd* subcapítulo 4.1.3).

Esta situação, quando não contabilizada, terá consequências ao nível do tratamento dos dados (*vd* subcapítulo 7.10).

7.2 Posição do filtro de sucção na base da conduta

Uma das situações consideradas críticas é a posição do filtro de sucção de amostras, no processo de amostragem realizado. O filtro de sucção de amostra é colocado na posição horizontal, no fundo da conduta, como se pode visualizar na imagem da Figura 6-2. Como foi referido no Capítulo 4 , em relação à mesma situação, o filtro de sucção na base da conduta pode resultar na inflação de sólidos e material sedimentado (Caltrans, 2003; FHWA, 2001; Gulliver, 2010). As soluções apresentadas, de acordo com a bibliografia consultada, apontam para a elevação do filtro de sucção ao centro da coluna de água, idealmente na vertical (Caltrans, 2003). Na bibliografia disponibilizada pelo fabricante do amostrador automático utilizado é referido que, para uma recolha representativa do caudal, o filtro deve ficar localizado a uma profundidade de cerca de 60%, onde a turbulência e mistura do caudal é considerada ideal (ISCO, 2001). Em APHA também é referido a preferência para a amostragem integrada em altura no centro da coluna de água ou no caso de uma amostra discreta, a recolha dessa no centro da coluna de água.

A amostragem realizada através do filtro de sucção, que recolhe em simultâneo e nas várias direções através da zona perfurada do filtro, é feita numa extensão de 16,5 cm, caso fosse possível posicionar o filtro na vertical, ao longo da coluna de água, poderia considerar-se uma amostra integrada em altura do meio amostrado, como referido anteriormente, situação ideal. Contudo, atendendo à dimensão do filtro de sucção, à altura de água proporcionada pelos descarregadores e à necessidade de o filtro estar submerso para realizar a sucção da amostra, constata-se impossível colocar o filtro na vertical.

No caso em estudo, ponto de amostragem na A25, os sólidos arrastados através das AEE e sedimentados nas valas que conduzem este afluente à conduta apresentam-se de grandes granulometrias, como se pode verificar nas fotografias da Figura 7-1.



Figura 7-1 – Sólidos sedimentados nas valas de AEE a montante da conduta onde são realizadas as amostragens no caso em estudo – A25 perto de Aveiro, no âmbito do projeto G-Terra. a) pormenor dos sólidos sedimentados; b) poço de receção das AEE das valas, a montante da conduta.

A avaliar pela quantidade de sólidos sedimentados nas valas de AEE, mesmo a montante da conduta, pode-se inferir que a quantidade de sólidos na conduta em situação de amostragem, com o descarregador montado, será, no mínimo, equivalente.

Como referido em Barbosa (2011), a maior parte da carga poluente nas AEE está fortemente associada a partículas em suspensão e/ou ao material adsorvido aos sólidos em suspensão. Assim, se houver uma sobreamostragem de sólidos, consequentemente haverá inflação do parâmetro SST e de todos os restantes parâmetros em análise associados.

No caso em estudo, da amostragem de 29 eventos de precipitação, onde foram recolhidas cerca de 211 amostras, a concentração do parâmetro SST variou entre 1,5 e 610,0 mg/L, apresentando um valor médio de 49,7 mg/L. Fazendo o cruzamento entre as concentrações de SST e os restantes parâmetros analisados, concluí-se que, de facto, muitos dos restantes parâmetros relacionam-se com os SST. Os gráficos da Figura 7-2 evidenciam essa relação.

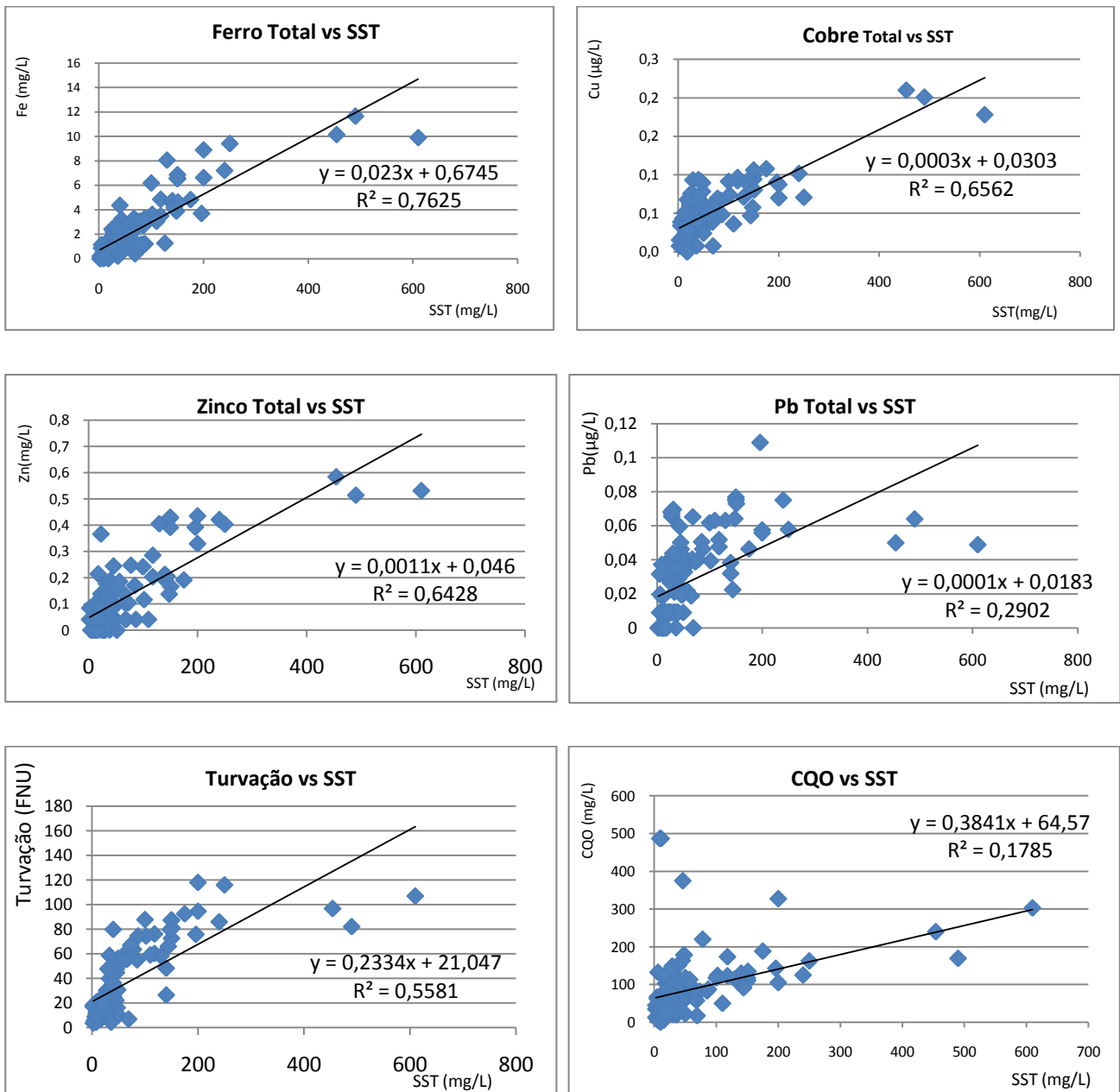


Figura 7-2 – Gráficos de correlação entre os resultados, do parâmetro SST e alguns dos principais parâmetros determinados na caracterização físico-química das AEE (dados obtidos das determinações analíticas realizadas no LCQA das amostras de três campanhas de monitorização do ponto A25 do projeto G-Terra).

Nos gráficos da figura anterior, é evidente a correlação entre os resultados do parâmetro SST e os parâmetros Cu total, Fe total, Zn total, Pb total, Turvação e CQO; apesar de não representadas, verificam-se ainda evidências de correlações, embora visualmente inferiores, para os parâmetros Cr total e COT.

Assim, caso se confirme a sobreamostragem dos sólidos na amostra, resultante da posição do filtro de sucção do amostrador, poder-se-á afirmar que a mesma afetará a representatividade do resultado final

dos SST, bem como de todos os parâmetros analisados que se relacionem com estes, acima referidos. É por isso de grande importância quantificar a influência da posição do filtro na conduta nos resultados analíticos da caracterização e, com base nos resultados tomar, se necessário, medidas corretivas que visem eliminar o erro resultante da colocação errada do filtro de sucção na conduta.

Dadas as características do filtro e a profundidade máxima da coluna de água que o descarregador atualmente usado permite atingir, verifica-se impossível colocar o filtro na vertical, como sugere Caltrans (2003). Para o equipamento fazer a amostragem, é necessário que o filtro de sucção esteja completamente submerso. No entanto, é possível equacionar uma solução tendente a solucionar o referido problema, eventualmente através do aumento do nível do descarregador para dimensões que permitam a posição vertical do filtro ou adaptar ao filtro uma estrutura que o suporte, embora na horizontal, a uma profundidade próxima do meio da coluna de água, referida como a adequada em APHA (1998).

7.3 Falta de controlos de qualidade na amostragem

Atendendo aos controlos de qualidade analítica recomendados, apresentados no subcapítulo 5.4 , verifica-se que no caso em estudo não foram efetuados alguns controlos de qualidade à amostragem, nomeadamente aos brancos ao processo de amostragem, recomendados para este tipo de monitorização (APHA, 1998; Caltrans, 2003), também recomendados como controlo de qualidade, nos métodos analíticos usados (APHA, 1998). Os referidos controlos, servem para avaliar a eventual contaminação das amostras, devida ao processo de amostragem quer resultante da utilização do equipamento – branco do equipamento; quer do transporte – branco do transporte explicados anteriormente no Capítulo 5 .

Estes controlos podem verificar-se significativos na qualidade dos resultados das análises, principalmente quando se trata de análises a substâncias presentes em quantidades vestigiais, como é o caso de certos metais pesados, onde pequenas fontes de contaminação como por exemplo as eventualmente provenientes do equipamento podem alterar significativamente os resultados.

7.4 Metodologia na amostragem e pré-tratamento da amostra para a determinação de O&G

Outra situação, identificada como sendo crítica na caracterização físico-química das AEE, é a metodologia adotada para a amostragem e posterior pré-tratamento da amostra para a análise de O&G.

De acordo com o referido no Capítulo 4, na programação da amostragem, o processo de seleção do equipamento de amostragem deverá ter em conta os parâmetros de interesse a realizar para caracterizar as AEE. Para a recolha de amostra para determinação de O&G, não podem ser usados amostradores automáticos (USEPA, 1992; FHWA, 2001; Caltrans, 2003). As concentrações de substâncias menos densas, como O&G, podem variar com a profundidade, pois tendem a flutuar (Caltrans, 2003). Os óleos e gorduras aderem às superfícies dos recipientes de amostragem, deve evitar-se a transferência entre vários recipientes, a amostra deve ser recolhida diretamente para o frasco que vai para o laboratório (FHWA, 2001; Caltrans, 2003).

A recolha por amostrador automático, como é efetuada na monitorização em estudo e de acordo com as características inerentes aos O&G, acima referidas, representa dois problemas que influenciam os resultados finais na determinação deste parâmetro. Por um lado, a recolha concretizada através do filtro de sucção totalmente submerso e atendendo à tendência destas substâncias permanecerem, devido à sua densidade, na superfície da água, resulta numa provável deflação no resultado deste parâmetro. Por outro lado, a utilização do amostrador automático implica a passagem da amostra por uma série de equipamentos, filtro de sucção, tubo de sucção e frascos de amostragem, destes últimos a amostra ainda é subdividida para a determinação dos vários parâmetros e para a determinação de O&G a amostra é composta de dois frascos diferentes o que se traduz em várias perdas durante a amostragem e tratamento da amostra. A recolha de amostras para a determinação do parâmetro O&G deve, de acordo com APHA (1998), Caltrans (2003) e FHWA (2001), ser efetuada através de recolha manual na interface ar/água e com o frasco que vai diretamente para o laboratório, o conteúdo do mesmo nunca deve ser subdividido nem vertido.

No estudo apresentado em Han (2006), referido anteriormente, é mostrado que os resultados obtidos para o parâmetro O&G entre a amostragem manual e automática apresentam uma má correlação.

Os resultados obtidos do parâmetro O&G, realizados no LCQA no âmbito da caracterização físico-química realizada no projeto G-Terra, foram para cerca de 73 % das amostras realizadas de não quantificados (incluem os valores “ND” e “<LQ”). Avaliando a Tabela 4-1, e, como referido

anteriormente, amostragens automáticas para a determinação de O&G apresentam valores substancialmente inferiores, comparativamente com resultados de amostragens manuais, para o mesmo parâmetro.

Entretanto, no caso em estudo, a continuidade do parâmetro O&G na avaliação físico-química das AEE neste estudo foi rejeitada, exatamente porque na maioria dos casos o resultado se encontrar abaixo dos limites que quantificam este parâmetro. A razão apresentada para o facto referido, é devida ao clima em Portugal e consequentes temperaturas e radiações solares, favoráveis à evaporação e decomposição dos O&G, bem como dos PAH's (Barbosa, 2011).

7.5 Estagnação de água a montante do descarregador

Como já foi referido, o processo de recolha de amostras é desencadeado automaticamente assim que o nível da água na conduta atinge um valor pré-programado no amostrador automático. Assim, nos casos de níveis de precipitação insuficientes, para o caudal na conduta atingir a altura pré-definida, ocorrem estagnações a montante do descarregador que remanescem na conduta até que ocorram níveis de precipitação suficientes para desencadear a amostragem, o que pode demorar dias. Esta situação prevê-se que tenha implicações sobre a representatividade das amostras recolhidas, principalmente ao nível dos compostos com maior degradabilidade. Este é então, considerado como outro ponto crítico na amostragem das AEE realizada no caso em estudo.

7.6 Falta de medição automática dos parâmetros *in situ*

O processo de amostragem em estudo não inclui, durante o período de recolha sequencial das amostras equivalente a um período de 2 horas, a determinação automática dos parâmetros *in situ*, nomeadamente os que se alteram rapidamente, como pH e temperatura. Dados os tempos limites de conservação para estes parâmetros são de 15 minutos (APHA, 1998) e tendo em conta que as amostras desde a recolha efetuada pelo equipamento até serem retiradas pode demorar até 24 horas em condições de não refrigeração, pode considerar-se a situação em análise como uma fonte de erro na determinação destes parâmetros e dos que com eles se relacionem.

Como visto no subcapítulo 4.2 , existem equipamentos de medição contínua que permitem obter registos para os parâmetros de oxigénio dissolvido, pH, turvação, condutividade, temperatura, salinidade e sólidos dissolvidos totais, apropriados e adaptados para a monitorização de águas

pluviais (FHWA, 2001). Por outro lado, importa atender às condições de utilização das referidas sondas que, quando não cumprem os requisitos requeridos nos manuais de instrução podem apresentar resultados não representativos (Gulliver, 2010). Seria importante fazer a avaliação prática das medições, comparando os resultados de ambas as situações – medições *in situ* e medições *in loco*, com vista a quantificar o desvio entre ambas.

7.7 Conservação das amostras durante a recolha e até serem retiradas do equipamento

Nas amostragens realizadas, durante o período em que decorre a recolha e até serem retiradas do amostrador, as amostras não são sujeitas a refrigeração. Atendendo às condições exigidas para os parâmetros analíticos a determinar (*vd* Tabela 6-1), e, tendo em conta as implicações decorrentes da não refrigeração sobre a transformação dos compostos presentes na amostra, pode considerar-se esta como outra situação crítica na caracterização físico-química em estudo.

As recomendações teóricas, como em Caltrans (2003), referem a necessidade de refrigerar as amostras durante a amostragem. Existem amostradores automáticos com refrigeração, ideais para manter as amostras refrigeradas durante o período de amostragem. No entanto, os amostradores automáticos com refrigeração, dificilmente funcionam com baterias e nos pontos de amostragem onde não seja possível obter corrente elétrica, o uso destes é inviável. É ainda referido em Caltrans (2003) que, quando os amostradores não são dotados de refrigeração automática, deve colocar-se gelo dentro do amostrador, desde o início da amostragem. Contudo, quando a distância entre o ponto de amostragem e o de controlo operacional é elevada, esta solução é pouco viável.

Na sequência do referido na descrição do processo de recolha das amostras do equipamento, sobre o tempo máximo estabelecido de 24 horas entre o fim da amostragem e a recolha das amostras de dentro do equipamento; e, atendendo à possibilidade de comunicação via telemóvel sobre o início da amostragem, poderia reduzir-se na maioria dos casos, em que o percurso até à estação demora menos 2 horas, o limite das referidas 24 horas para escassos minutos ou mesmo 0. Embora esta medida não solucionasse a falta de refrigeração durante a amostragem, a redução do período entre o fim da amostragem e a preservação por refrigeração, seria provavelmente uma mais-valia para a redução do impacto, da falta de refrigeração das amostras, sobre a alteração da sua composição. Para além disso, com os meios de previsão meteorológica atualmente disponíveis, de grande fiabilidade nas previsões de precipitação; poderia ainda equacionar-se um procedimento de alerta, estabelecido entre um nível mínimo de precipitação e a probabilidade de ocorrer de facto um evento, para proceder, sempre que

possível de acordo com o recomendado, á refrigeração das amostras, antes do início da recolha, com gelo dentro do amostrador.

7.8 Elevados Limites de Detecção em determinados parâmetros

Os LD usados no caso em estudo (vd Tabela 6-1) cumprem na totalidade os limites estabelecidos no anexo XXII do Decreto-Lei 236/98 para os métodos analíticos de referência para descargas de águas residuais. No entanto, comparados com os LD normalmente recomendados e ou utilizados em bibliografia internacional, apresentados na Tabela 2-1, e atendendo à tendente evolução da regulamentação Nacional e Europeia em resposta às necessidades exigidas na Diretiva Qualidade da Água, alguns métodos analíticos apresentam LD substancialmente elevados. Na Tabela 7-1 são apresentados os parâmetros com LD mais díspares em relação aos das referências bibliográficas indicadas.

Tabela 7-1 - Comparação entre alguns dos LD usados no caso em estudo e os usados nas referências Caltrans (2003); FHWA (2001); Kayhanian (2007) e Crabtree (2006).

Parâmetro (unidades)	LD em Caltrans (2003)	LD em FHWA (2001)	LD Kayhanian (2007)	LD Crabtree (2006)	LD caso estudo (G-Terra)
Cloretos (mg/l)	-	-	0,05	0,2	1,3
SST (mg/l)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5
Cobre (µg/l)	1,0	1,0	1,0	0,3	5,0
Chumbo (µg/l)	1,0	1,0	1,0	0,1	6,0
Zinco (µg/l)	5,0	1,0	5	0,6	26
Ferro (µg/l)	-	-	25	-	129

Verificam-se diferenças substanciais nos metais totais Cu, Pb, Zn e Fe os quais apresentam um LD cerca de 5 vezes superior ao recomendado para a referências menos rigorosas (Caltrans (2003); FHWA (2001) e Kayhanian (2007)), as diferenças são substancialmente superiores quando comparados com os LD usados em Crabtree (2006). Dadas as concentrações vestigiais que por vezes estes constituintes apresentam, esta diferença dos LD é muito significativa para a caracterização dos referidos parâmetros, dos quais o Cu o Fe e o Zn estão incluídos nos parâmetros com relevância na caracterização das AEE em Portugal, como se pode constatar em Barbosa (2011).

7.9 Controlos de interferentes de matriz, nas análises

Nas determinações analíticas realizadas no âmbito do caso em estudo, não foram realizados os controlos que permitem avaliar a qualidade do método analítico utilizado, face à matriz em análise.

Atendendo à complexa matriz das AEE, com substâncias interligadas e dependentes das características do local e do momento em que são geradas (Barbosa, 2011) e de acordo com as recomendações teóricas nesta matéria (Caltrans, 2003; FHWA, 2001), é recomendável fazer o controlo de qualidade Matriz Fortificada em Laboratório (MFL).

Esta medida de controlo, como referido na Tabela 5-2, tem uma frequência recomendada, para os parâmetros em que é aplicável, de 1 por campanha.

7.10 Tratamento dos resultados

Na sequência do referido no subcapítulo 7.1, no caso em estudo as CME dos vários eventos amostrados são determinadas usando os volumes de AEE ocorridos durante as 2 horas de amostragem. Ou seja, o volume que é utilizado para a determinação da CME, em circunstâncias de um evento subamostrado (com uma duração muito superior à duração do intervalo da amostragem), resultará num valor de CME não representativo do evento total de precipitação; e, atendendo à tendência geral de os valores das cargas poluentes serem normalmente superiores no início do evento, esse valor será superior ao real CME do evento total. Os restantes resultados da caracterização das AEE: CML e cargas poluentes: $\text{mg/m}^2\cdot\text{ano}$; $\text{g/ha}\cdot\text{ano}$ e $\text{g/km}\cdot\text{ano}$, derivam todos dos valores das CME, ou seja, se este dado for não representativo, todos os restantes não o serão também.

Uma sugestão para avaliar esta situação, seria calcular a carga poluente do volume do evento “não amostrado” (todo o volume de precipitação após a 8ª amostra), usando a concentração, para os vários parâmetros, da última amostra realizada (poluição de fundo). Apesar de não ser a metodologia ideal, face ao referido no 4.1.3 relativamente à representatividade da amostragem do evento, esta metodologia representaria, à partida, um valor de CME mais próximo do real quando comparado com a CME calculada só em relação à precipitação de 2 horas.

7.11 Resumo de pontos críticos na caracterização das AEE

Para uma melhor visualização e interpretação dos pontos críticos nos respetivos processos da caracterização físico-química de AEE, no âmbito do caso em estudo, são indicados no esquema da Figura 7-3 as diferentes situações críticas identificadas anteriormente.

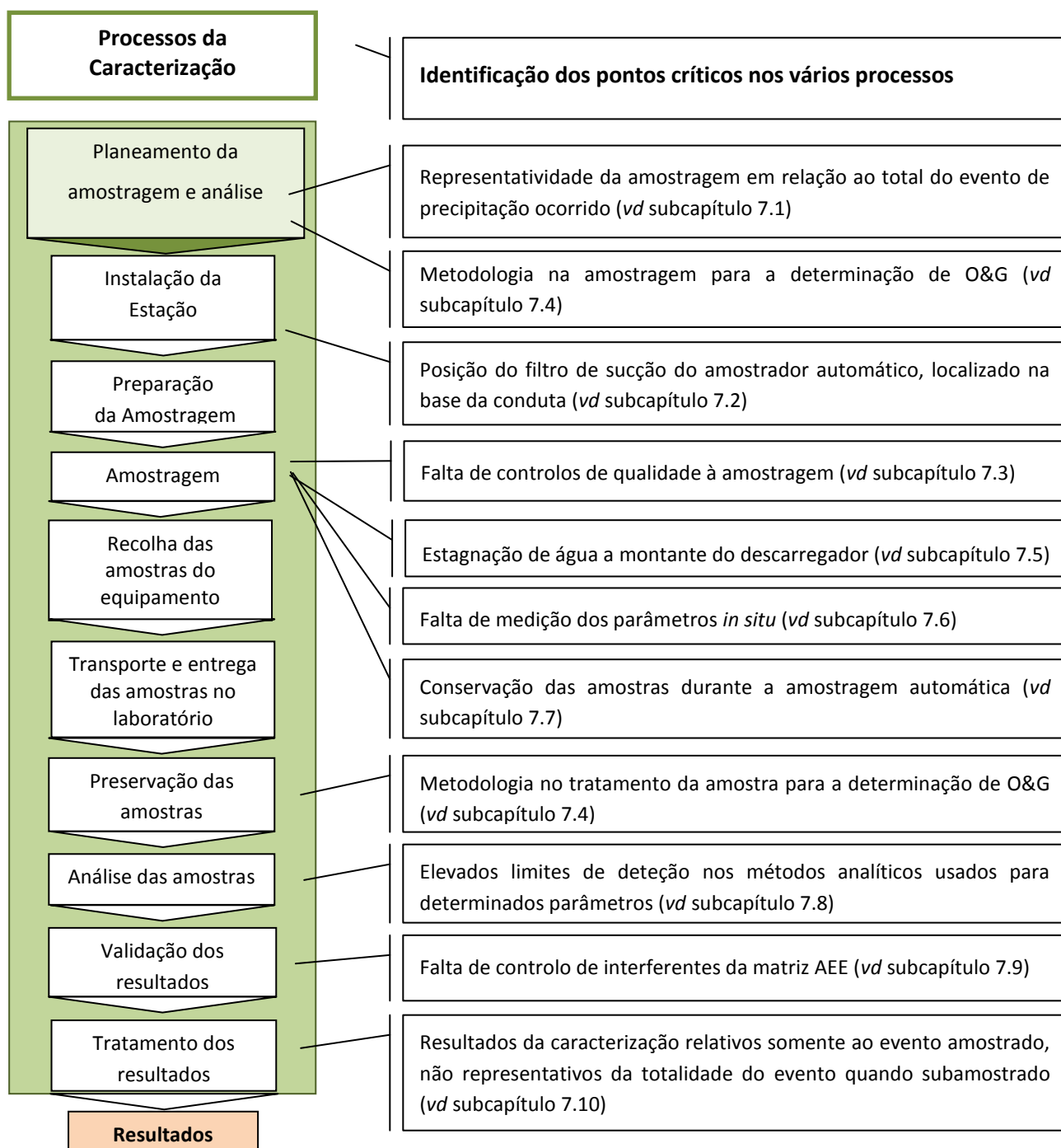


Figura 7-3 – Esquema da localização, nos respetivos processos, dos pontos considerados críticos na caracterização físico-química das AEE realizada no caso em estudo (Adaptado de Figueiredo, 2010).

PARTE IV – ESTUDO EXPERIMENTAL – AMOSTRAGEM AUTOMÁTICA DE SST

CAPÍTULO 8 INTRODUÇÃO

No Capítulo 7 foram identificadas várias situações consideradas como suscetíveis de alterar a qualidade e representatividade dos resultados da caracterização físico-química das AEE, no âmbito do estudo do caso A25 do projeto G-Terra. No presente capítulo, são descritas as razões que conduziram à escolha deste estudo experimental - erro na amostragem automática do parâmetro SST.

Na impossibilidade de estudar todas as situações optou-se por estudar, em primeiro lugar, a influência da posição do filtro de sucção do amostrador automático sobre os resultados analíticos da caracterização físico-química das AEE. Esta decisão decorreu da pressuposição da influência desta situação sobre o parâmetro SST, como se mostra no subcapítulo 7.2 e inerente importância do mesmo na caracterização.

Assim, para avaliar a influência da posição do filtro de sucção no meio a amostrar, verificou-se necessário comparar os resultados analíticos obtidos entre: a forma de amostragem realizada no âmbito do projeto G-Terra - com o filtro do amostrador colocado na base da conduta; e a amostragem adotada como teoricamente correta - de acordo com o exposto no Capítulo 4 , a amostragem ao centro da coluna de água (APHA, 1998).

Perspetivou-se ambas as amostragens serem feitas, em simultâneo, por amostrador automático – um com o filtro a amostrar na base da conduta, outro elevado a amostrar ao centro da coluna de água. Contudo, para isso, seria necessário ter disponíveis dois equipamentos a operar em simultâneo. Atendendo à limitação a um equipamento, optou-se por uma amostragem manual para aquela a realizar no centro da coluna de água – a amostragem de referência.

Previa-se a realização do estudo em campo, nas condições reais e conseqüentemente ideais. Nestas circunstâncias, em paralelo com o estudo da variação dos resultados das duas amostragens, seria exequível o estudo de outros pontos críticos facilmente avaliáveis aquando a realização de uma campanha de monitorização, nomeadamente através: da realização de controlos na amostragem e analíticos; e, da medição dos parâmetros *in situ* em ambas as situações, durante e após o evento. No entanto, atendendo a contingências como: a dependência da ocorrência de precipitação; a necessária permanência no local durante a ocorrência do evento de precipitação para realizar a amostragem manual (decorrente da limitação de um amostrador); e, a distância entre o ponto de amostragem e o

laboratório de análises conduziram à opção de realizar este estudo em laboratório. O estudo dos restantes pontos críticos, acima referidos, ficou adiado para realizar aquando a realização de outra campanha de monitorização, a qual não aconteceu até ao término do presente trabalho.

Atendendo às dimensões dos acessórios do equipamento automático a usar, como o filtro de sucção e descarregador, e na perspetiva de aproximar ao máximo o estudo das condições reais, decidiu-se realizar os ensaios numa conduta à escala real. A execução do estudo em laboratório e numa conduta à escala real inviabilizou, dadas as exigências quantitativas, a possibilidade de utilizar amostra proveniente de eventos de precipitação. Assim, foi projetado um sistema de alimentação da conduta por uma amostra fabricada em laboratório (descrito posteriormente). Por não ser possível manipular uma amostra representativa da realidade para os vários parâmetros analisados no projeto G-Terra, no que diz respeito à forma e à relação entre eles, e atendendo ao facto de ter sido a suposta inflação do parâmetro SST que originou a necessidade de avaliar a influência da posição do filtro de sucção durante a amostragem, optou-se por preparar a amostra só com sólidos.

Posteriormente ponderou-se ainda, recorrendo ao mesmo sistema e materiais instalados (descritos posteriormente), fazer o estudo da amostragem de O&G, descrita no subcapítulo 7.4 como outro ponto crítico da caracterização físico-química das AEE. Contudo, dado que está teoricamente assumida a inadequação da amostragem por equipamento automático, para este parâmetro (USEPA, 1992; FHWA, 2001; Caltrans, 2003), considerou-se desnecessária essa abordagem.

Assim, o principal objetivo do estudo experimental é determinar o desvio dos resultados analíticos do parâmetro SST da amostragem automática, com o filtro colocado na base da conduta, em relação à amostragem manual ao centro da coluna de água - considerada como a amostragem de referência.

CAPÍTULO 9 METODOLOGIA

9.1 Preparação das amostras com sólidos

A amostra utilizada para a realização dos ensaios experimentais foi preparada no laboratório. A qual se obteve através da adição de uma quantidade de solo ao tanque de água que abastece os ensaios. Estabeleceu-se como valor de referência, para adicionar os sólidos em cada ensaio, o valor máximo de SST medido no âmbito do caso em estudo, como referido anteriormente de 610 mg/L (vd subcapítulo 7.2).

O solo escolhido para a análise provém de um talude do estacionamento da ESTGV. Equacionou-se recolher material sedimentado de valas de AEE, similar ao apresentado na Figura 7-1, contudo, dado que este é o material que fica sedimentado após a passagem da AEE, a qual arrasta a fração de sólidos com granulometrias inferiores, considerou-se que esta deixaria de ser, pelo referido, representativa das AEE.

O solo foi previamente seco a 105°C depois crivado através de um peneiro de forma a obter o solo com a granulometria máxima desejada. O solo usado nos vários ensaios foi sempre o mesmo, as frações de material fino serão tanto maiores quanto menor for a granulometria máxima utilizada no ensaio.

Quanto à granulometria e quantidade de solo a usar, na impossibilidade de criar uma água com o teor de sólidos igual à proveniente das AEE, o critério usado foi simplesmente, tentar garantir a presença de sólidos em quantidade e diâmetros suscetíveis de possibilitar a avaliação que se pretendeu fazer com este trabalho. Hipoteticamente, caso se trabalhasse com uma amostra sem fração de sólidos sedimentáveis, só com sólidos suspensos, para além de não estar de acordo com a realidade do caso em estudo, conforme se depreende da Figura 7-1, não seria possível avaliar os efeitos na amostragem de sólidos, decorrentes da sobreamostagem dos sólidos sedimentados pelo filtro de sucção colocado na base da conduta.

9.2 Materiais/equipamentos e operação do sistema

Após a decisão de estudar a influência da posição do filtro do amostrador automático na conduta sobre os resultados dos SST amostrados, anteriormente fundamentada (vd Capítulo 8), foi montado em laboratório o sistema esquematizado na Figura 9-1.

O sistema inclui uma conduta em PVC de 4 m de comprimento e diâmetro de 40 cm; um depósito em PVC de 310L de volume, a montante da conduta para a abastecer o ensaio a realizar com uma amostra com sólidos, fabricada no laboratório; e, um recipiente de recepção da água descarregada da conduta, munido com uma bomba de recirculação que conduz a água através de uma mangueira de 1,5”, novamente para o tanque de abastecimento, em ciclo fechado.

A conduta foi posicionada com um declive de 2%, representativo do normalmente usado nas condutas dos sistemas de drenagem das AEE e em conformidade a realidade do ponto de amostragem da A25 do projeto G-Terra.

A decisão do comprimento da conduta, de 4 m, deveu-se à altura do descarregador que se previa vir a utilizar, entre os dois utilizados no caso em estudo, o “Thel-mar”. Como este descarregador tem o vértice de descarga a uma altura de 7 cm, considerando a água na conduta ao nível de descarga, o comprimento mínimo da conduta, com 2% de inclinação, seria de 3,5 m. Tendo em conta o aumento do nível da água, relativo à carga hidráulica do sistema em operação (altura da água acima do vértice), definiu-se o comprimento total necessário da conduta, 4m.

Entretanto, por indisponibilidade do descarregador Thel-mar, foi utilizado o outro descarregador, *ISCO* 12” 60°, o qual, depois de montado na conduta do sistema, apresenta uma altura desde o vértice à base da conduta de 14 cm. O comprimento mínimo necessário da conduta, sem considerar a carga hidráulica, seria de 7 metros. Assim, tiveram de ser adaptadas soluções, de forma a solucionar o défice de comprimento da conduta usada (como se mostra posteriormente).

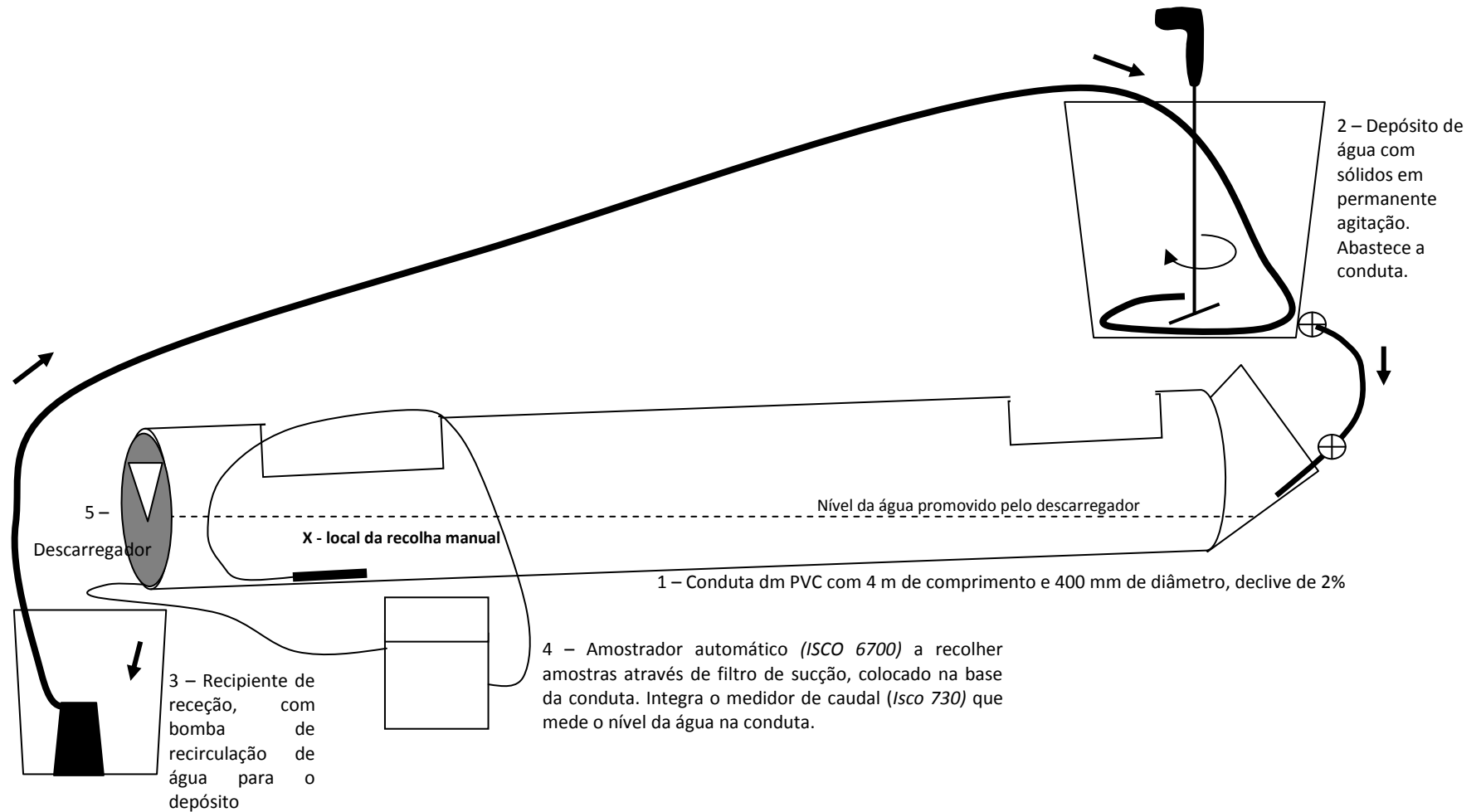


Figura 9-1 - Esquema da montagem do sistema para a realização dos ensaios de comparação das amostragens automática vs manual de AEE. 1) Conduta; 2) Tanque de abastecimento da conduta; 3) Recipiente receptor da descarga da conduta, com bombagem de água para o depósito; 4) Amostrador automático, integra medidor de caudal; 5) descarregador volumétrico ISCO, 12'', e abertura 60°.



Figura 9-2 - Fotografia do sistema montado no Laboratório de Controlo e Monitorização ambiental do Departamento de Ambiente da ESTGV.

A montante da conduta, para abastecimento do sistema, foi colocado um depósito, com um agitador concebido à medida e movido com recurso a um motor que garante, durante todo o ensaio, a permanente agitação da água (fotografia a) e b) da Figura 9-3). Para além disso, sempre que a bomba de água entre em funcionamento, prevê-se que haja um consequente aumento na eficiência da agitação, principalmente no nível inferior periférico do depósito, local onde desemboca a mangueira. Esta posição da mangueira no depósito visa, então, promover a agitação dos sedimentos, que possam ficar depositados nessa zona (fotografia c) da Figura 9-3).



Figura 9-3 – Fotografias do pormenor do sistema de agitação no tanque de abastecimento, a montante da conduta e da posição da mangueira no depósito. a) sistema elétrico de agitação, suspenso sobre o tanque; b) sistema de agitação da água em funcionamento; c) pormenor do posicionamento da mangueira no fundo do depósito.

A saída de água do depósito, localizada numa lateral inferior (fotografia a) da Figura 9-4), é feita de uma mangueira de 1”, munida com uma válvula que permite regular o caudal de entrada na conduta. Inicialmente equacionou-se a instalação de um medidor de caudal a montante da conduta, para obter o caudal de abastecimento da conduta; contudo, atendendo aos custos do referido dispositivo e ao facto de o local das amostragens em estudo estar fisicamente mais perto do local de descarga, considerou-se que o caudal descarregado seria mais pertinente para avaliar a influência da variação do caudal sobre as amostragens e, optou-se por trabalhar só com o caudal descarregado. No entanto, para o controlo do caudal de abastecimento ser feito dentro dos valores desejados, era necessário

saber, durante o ensaio, qual o caudal aproximado que estava a abastecer a conduta; assim, procedeu-se à prévia calibração da torneira a montante da conduta (fotografia b) da Figura 9-4), assinalando para as várias aberturas os caudais obtidos. Neste procedimento os caudais foram medidos manualmente, com recurso a um garrafão de 5 litros e um cronómetro.

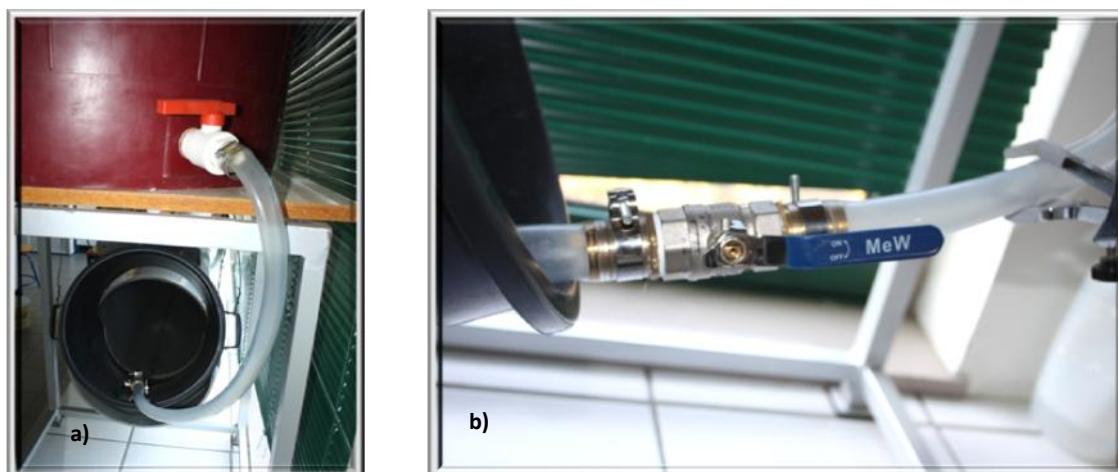


Figura 9-4 – a) Fotografia do pormenor da saída tanque de abastecimento da conduta, feita através de uma mangueira. b) Fotografia do pormenor da torneira de controlo do caudal de abastecimento a montante da conduta.

A definição do caudal de abastecimento da conduta atendeu aos caudais reais. Os caudais obtidos dos eventos de precipitação estudados na A25 no âmbito do projeto G-Terra, foi de 0,17 L/s de caudal médio e de 0,6 L/s de caudal máximo. Atendendo ao facto de a área de drenagem a que se referem estes caudais, ser de apenas 0,00025 km², face aos restantes pontos de estudo do G-Terra, com áreas substancialmente superiores - até 0,06460 km², na A1 (Barbosa, 2011), com consequentes caudais médios e máximos superiores, para iguais quantidades de precipitação. Assim, os caudais utilizados nos ensaios foram de 0,2 L/s nos ensaios sem variação manual de caudal; e, nos ensaios com variação de caudal, o máximo atingiu valores de 0,9 L/s.

Como referido anteriormente, o comprimento da conduta, face ao declive e descarregador usados, não é suficiente para evitar a saída da água a montante do sistema. A solução inicialmente encontrada foi tapar parcialmente a abertura a montante, com uma boia, de modo a estancar a água; Contudo, desta forma a água “caía” na conduta na vertical causando perturbações no fluxo e na forma de sedimentação das partículas, promovendo assoreamento a montante da descarga e canais preferenciais de passagem da água, visíveis nas fotografias b) e c) da Figura 9-5.

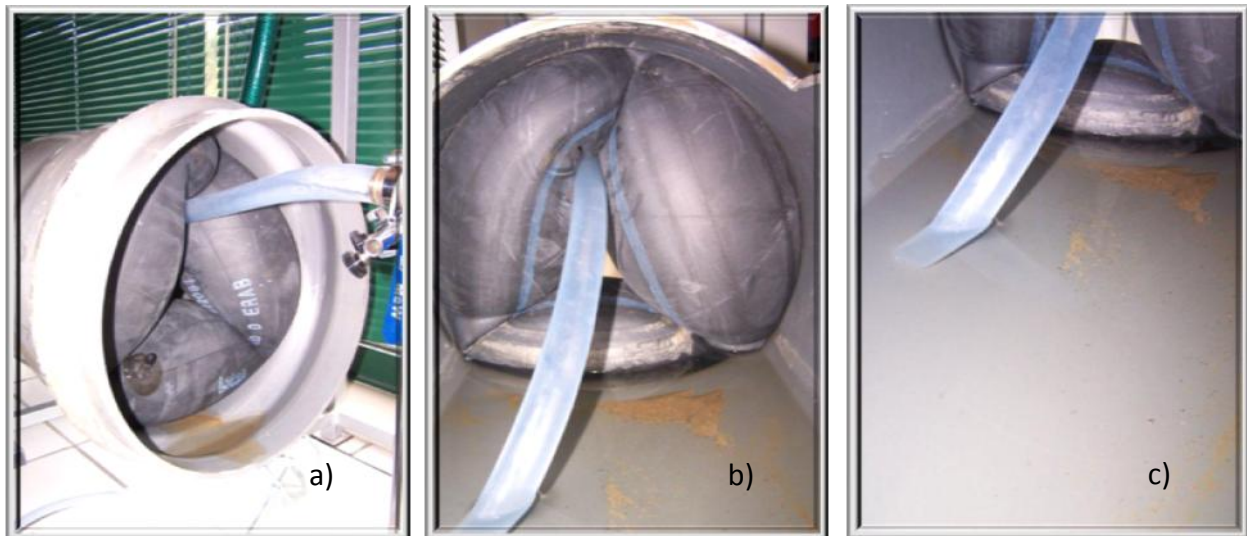


Figura 9-5 – Fotografias do sistema inicialmente instalado para estancar a água na conduta. a) entrada da mangueira na conduta; b) e c) conseqüente assoreamento a montante da descarga feita pela mangueira, dentro da conduta.

Para conseguir uma entrada da água de abastecimento na conduta, mais linear e mais aproximada da realidade, foi adaptada uma rampa a montante da conduta, como se pode verificar nas fotografias da Figura 9-6, conseguindo assim solucionar as perturbações previamente descritas.



Figura 9-6 – Fotografias da rampa instalada, a montante da conduta, para promover um escoamento mais linear na entrada da água na conduta.

O Filtro de sucção, na maioria dos ensaios e em conformidade com a amostragem realizada no caso de estudo como mostrado na Figura 6-2, foi colocado na posição horizontal e na base da conduta (vd Figura 9-7).

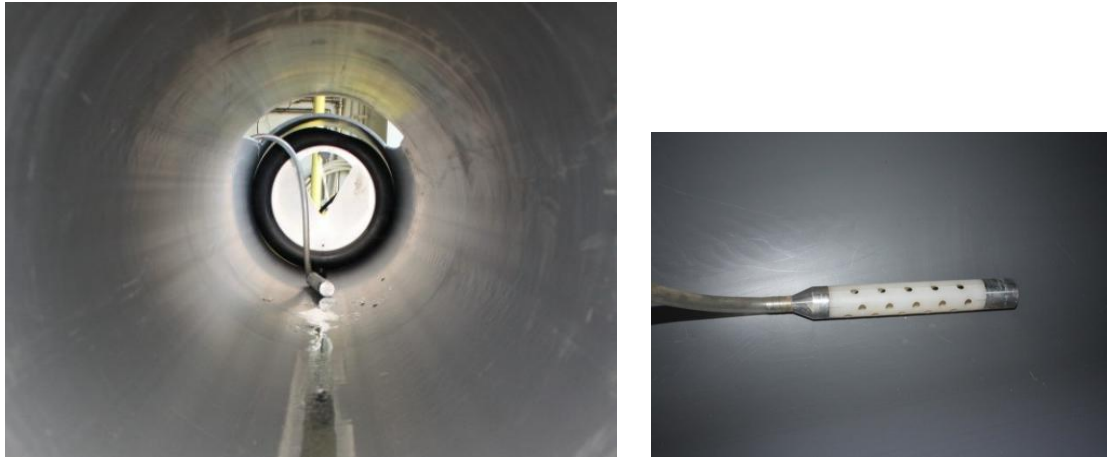


Figura 9-7 – Fotografias do filtro de sucção do amostrador automático colocado na base da conduta (ensaio 1 a 4).

Objetivando avaliar a diferença dos resultados da amostragem entre o filtro de sucção colocado na base da conduta e elevado ao centro da coluna de água, conforme foi anteriormente considerado correto; num dos ensaios, o filtro de sucção foi elevado ao centro da coluna de água. Para isso, foram construídos dois suportes em inox para adaptar ao filtro, conforme se pode verificar nas fotografias da Figura 9-8.

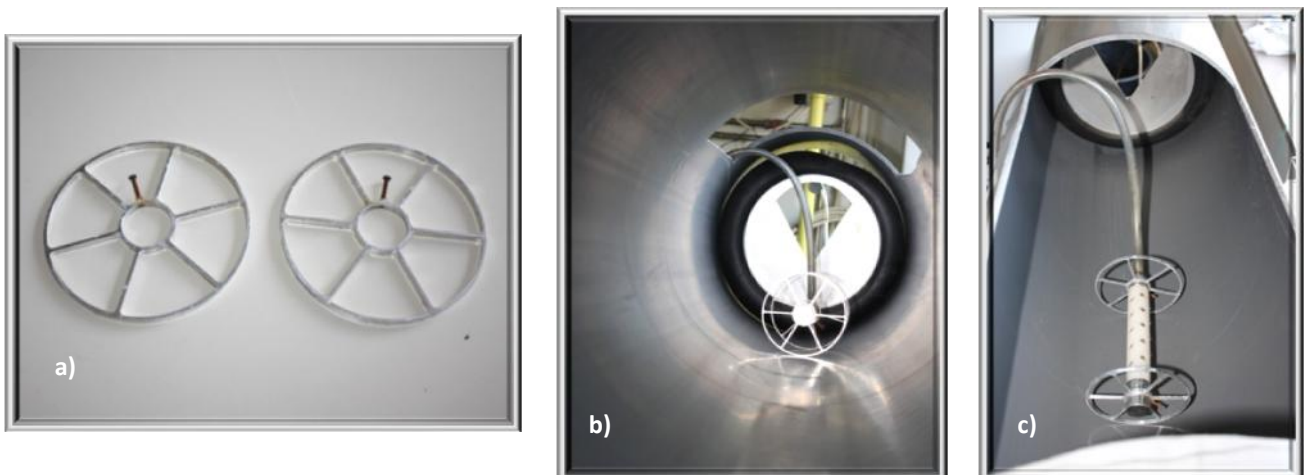


Figura 9-8 – Fotografias da elevação do filtro de sucção do amostrador automático ao centro da coluna de água (ensaio5). a) pormenor dos suportes usados; b) filtro de sucção elevado, visto dentro da conduta; c) filtro de sucção elevado, visto de cima da conduta.

À saída da conduta, de acordo com o realizado no caso em estudo, colocou-se o descarregador *ISCO*, de 12” de diâmetro e com um vértice de descarga de 60°. Ao colocar o descarregador, teve-se sempre o cuidado de deixar o centro do ângulo de descarga perfeitamente alinhado na vertical. O

desadequado alinhamento do mesmo, resultaria no enviesamento dos resultados do caudal descarregado. A metodologia na determinação do caudal é descrita posteriormente.



Figura 9-9 – Fotografias do descarregador montado no final da conduta.

No depósito a jusante da conduta, existe uma bomba de recirculação de água que liga automaticamente, acionada por um sistema de boia, sempre que a água atinge um nível de cerca 50 cm (vd Figura 9-10). Esta transporta a água deste depósito, a um caudal de 1500 L/h diretamente, para o depósito a montante da conduta, garantindo assim, em circuito fechado, a disponibilidade de água para alimentar permanentemente o ensaio.



Figura 9-10 – a) Fotografia da parte final da conduta, com o depósito de receção de água. b) Fotografia do pormenor da bomba de recirculação de água, colocada no depósito que recebe a água da conduta.

A determinação do caudal descarregado verificou-se necessária para avaliar a influência da variação do caudal sobre os resultados das amostragens. O caudal descarregado foi calculado através da seguinte equação, adequada ao cálculo de vazão para descarregadores triangulares (Mata-Lima, 2008):

$$Q = C * \left(\frac{8}{15}\right) * \sqrt{2 * g} * \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) * H^{\left(\frac{5}{2}\right)}$$

Onde: Q é o caudal [m^3/s]; H a carga hidráulica [m]; g a aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$); C o coeficiente de vazão, adimensional, e que neste caso é de valor 0,58; e, θ o ângulo do descarregador, neste caso, 60° .

Os valores da carga hidráulica (H) são registados a cada minuto durante o ensaio pelo equipamento, substituindo os respetivos valores na fórmula apresentada, obtém-se o caudal descarregado.

9.3 Ensaios

Antes de cada ensaio, a conduta e restantes equipamentos foram sempre devidamente lavados e os frascos de amostras colocados no amostrador automático.

O filtro de sucção do amostrador automático foi, para cada ensaio, colocado na posição a estudar (*vd* fotografias da Figura 9-7 e Figura 9-8); foram realizados 4 ensaios com o filtro de sucção colocado na base da conduta e um ensaio com o filtro elevado ao centro da coluna de água.

O amostrador automático, de acordo com a amostragem realizada no caso em estudo, foi programado para recolher 1800 mL de amostra em intervalos de 10 minutos, 8 amostras, uma por cada frasco; e, o medidor de caudal, calibrado para despoletar a amostragem quando o nível de água na conduta atinge o vértice do descarregador, o que equivale a uma altura de 14 cm. Ou seja, no momento da primeira amostragem o caudal descarregado é de ainda nulo.

No que se refere ao tipo de amostragem, à exceção do último (o ensaio 5), foram feitas nos tempos pré-definidos para a amostragem automática e em simultâneo, as seguintes amostragens:

- automática na base da conduta – feita pelo amostrador automático, nos tempos pré-definidos e programados no equipamento, com o filtro de sucção localizado na base da conduta, a montante do descarregador entre 50 e 60 cm deste, à semelhança do normalmente efetuado na amostragem realizada no âmbito do G-Terra;

- manual no centro da coluna de água – feita manualmente com recurso a gobelés de vidro de volume igual ou superior a 500 mL, recolhida no centro da coluna de água de acordo com as recomendações bibliográficas para a amostragem de SST (APHA, 1998), na zona superior ao filtro de sucção do amostrador automático e sempre depois da purga, exatamente durante a recolha automática;

- manual na saída do tanque de abastecimento à conduta - feita manualmente com recurso a gobelés de vidro de volume igual ou superior a 500 mL, recolhida na saída da mangueira que abastece a conduta. Esta amostragem possibilita avaliar a quantidade de sólidos que sedimentam ao longo da conduta, durante cada ensaio.

No último ensaio realizado, o ensaio 5, a exceção nas amostragens referida anteriormente, limita-se à amostragem automática, em onde o filtro de sucção na conduta foi elevado ao centro da coluna de água, com recurso a uns suportes metálicos construídos para o efeito (*vd* Figura 9-8); as restantes amostragens foram efetuadas, no que se refere ao tipo de amostragem, exatamente como nos ensaios anteriores. Com este ensaio esperava mostrar-se a diminuição ou mesmo a anulação da diferença entre a amostragem manual e a amostragem automática.

No que se refere à granulometria do solo usada em cada ensaio, a variação apresentada, entre ensaios, teve como objetivo avaliar a influência desta variável no desvio entre as duas amostragens em comparação neste estudo. Espera-se, à partida, que quando estejam presentes partículas de granulometria maior, com conseqüente aumento das partículas sedimentadas, a tendência do desvio entre as amostragens manual *vs* automática na base da conduta, seja aumentar.

O amostrador automático tem a opção de fazer, antes de cada recolha, o número de lavagens do tubo de sucção entre 0 a 3 ciclos de lavagens. Na maioria dos ensaios, foi escolhido “1 ciclo de lavagem”, onde o equipamento, após uma purga de ar, fez a referida lavagem – puxou amostra através do tubo de sucção até à entrada dos frascos, depois purgou a amostra de volta para a conduta. Apenas num

dos ensaios foi escolhida a opção “0 ciclos de lavagem”, ou seja, o equipamento fez somente a purga antes de cada recolha, sem a lavagem do tubo de sucção. Independentemente da escolha, ou não, da lavagem do tubo de sucção, o equipamento, antes de cada recolha de amostra, faz sempre uma purga de ar através do filtro de sucção. Essa purga tem efeitos, visualmente identificáveis, no afastamento de sólidos sedimentados junto ao filtro de sucção, como se pode verificar na fotografia da Figura 9-11. A opção de eliminar o procedimento de lavagem prevê um aumento, comparativamente com o mesmo parâmetro nos ensaios com lavagem, da quantidade de sólidos amostrados por amostrador automático.



Figura 9-11 – Efeito da purga do tubo de sucção sobre os sólidos sedimentados na base da conduta.

Em alguns dos ensaios, foram feitas manualmente variações no caudal, manobrando a válvula da mangueira que abastece a conduta; outros ensaios apresentam um caudal com uma variação muito reduzida, sem alteração manual na variação do caudal. Respetivamente, estas variações estão indicadas na Tabela 9-1, como “Com” e “Sem” variação manual. Os caudais usados foram pré-definidos, como referido anteriormente, atendendo aos caudais reais ocorridos no projeto G-Terra.

A variação efetuada no caudal objetivou avaliar de que forma este tende a influenciar a amostragem.

As variáveis ocorridas entre os 5 ensaios realizados, estão sintetizadas na Tabela 9-1, as duas últimas variáveis, são relativas à amostragem automática.

Tabela 9-1 – Variáveis nos ensaios realizados.

Variáveis	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4 (c)	Ensaio 5
Granulometria μm	<500	<500 (b)	<125	<500	<500
Solo adicionado inicialmente (mg/L)	600 + 240 aos 73 min. (a)	(c)	200	400	400
Variação manual do caudal de entrada, durante o ensaio	Com	Com	Sem	Sem	Sem
Com lavagem do amostrado (automática)	Sim	Não	Sim	Sim	Sim
Posição do filtro de sucção na conduta (automática)	Base	Base	Base	Base	Elevado

a) Neste ensaio foram adicionados, no início do ensaio, 600 mg/L de solo com granulometria máxima de 500 μm e posteriormente, precisamente aos 73 minutos de tempo decorrido, foram adicionados mais 240 mg/L do mesmo solo ao tanque de abastecimento.

b) Neste ensaio foi utilizada a mesma água do ensaio anterior (ensaio 1), reposta na totalidade para o depósito a montante da conduta. No entanto, parte dos sólidos sedimentados na conduta, durante o ensaio anterior, foram removidos no procedimento de preparação deste ensaio. Assim, a quantidade de sólidos, principalmente ao nível da fração de sedimentáveis, deduz-se ter sofrido uma grande variação relativamente à composição do solo utilizado nos restantes ensaios.

c) A granulometria máxima neste ensaio é de 500 μm , contudo, a composição granulométrica de sólidos presente neste ensaio, prevê-se ter uma menor fração de sedimentáveis, comparativamente com os restantes ensaios com igual granulometria.

c) Neste ensaio, na sequência de uma falha inesperada de eletricidade, foram desligados o caudal de abastecimento da conduta e o agitador do depósito momentos depois da 4ª recolha; apesar de não ser nas condições pré-definidas, foi ainda analisada a 5ª recolha manual e as amostras recolhidas automaticamente.

9.4 Determinação dos SST

A determinação do parâmetro SST foi, para as várias amostras recolhidas, realizada de acordo com o método SM 2540 B. (APHA, 1998). O mesmo é sucintamente resumido de seguida.

Para cada amostra recolhida, foi determinado, por gravimetria, depois de secos a 105°C, os sólidos retidos em filtro de fibra de vidro. Este método analítico foi realizado com base no método estandardizado de APHA (1998).

As amostras recolhidas foram analisadas imediatamente após as recolhas. Durante a medição do volume a analisar, procedeu-se à prévia agitação da amostra com recurso a uma placa de agitação e um agitador magnético, dentro da amostra, a promover uma eficiente agitação. A medição do volume foi sempre realizada com a mesma pipeta volumétrica, adequada à análise em questão, com uma abertura inferior de diâmetro próprio.

Os filtros de fibra de vidro, antes de utilizados para filtrar a amostra, foram previamente lavados com água desionizada, filtrada em quantidades iguais ao volume a analisar. De seguida, foram secos à temperatura de 105°C durante um mínimo de 2 horas e colocados em excicador a estabilizar durante um mínimo de 12 horas, antes de pesados.

O procedimento descrito para a lavagem, repete-se para a análise, desta vez com a amostra a analisar. A diferença de peso entre o procedimento de lavagem e o de análise, calculado em relação ao volume utilizado, dá o resultado da concentração de SST da amostra. Para cada ensaio realizado, foram analisados em média 2 brancos, o desvio padrão obtido para os ensaios branco foi de 0,9 mg/L.

O resultado final obtido resultou, para cada amostra, da média dos resultados da análise em duplicado. Os resultados com valores de diferenças percentuais relativas (DPR) entre réplicas superiores a 20% foram desprezados, a média dos DPR dos ensaios realizados foi de 5%.

CAPÍTULO 10 TRATAMENTO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados médios do parâmetro SST obtidos das várias amostragens realizadas, em cada um dos ensaios, são apresentados na Tabela 10-1. As amostragens são nomeadamente, como referido no subcapítulo 9.3 , a montante da conduta – água à saída do depósito (recolhida manualmente); a amostragem manual ao centro da coluna de água na conduta; e, a amostragem automática, na base da conduta nos ensaios 1 a 4 e no centro da coluna de água para o ensaio 5.

Tabela 10-1 – Resultados, para o parâmetro SST, obtidos das várias amostragens realizadas em cada um dos ensaios.

	SST (mg/L)	Amostra							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Ensaio 1	Montante	502,0	85,0	59,5	52,5	34,0	176,0	87,0	52,5
	Manual	39,2	56,0	44,8	32,3	32,0	35,3	44,8	34,3
	Automática	42,0	58,0	46,5	45,5	41,5	39,0	45,8	43,3
Ensaio 2	Montante	278,0	264,0	131,0	85,5	64,5	49,0	65,0	49,0
	Manual	42,0	71,0	69,3	64,5	59,3	51,8	44,5	44,5
	Automática	44,3	80,0	78,3	69,3	64,8	55,0	55,5	45,8
Ensaio 3	Montante	142,5	98,0	61,5	49,5	33,0	34,5	24,0	21,5
	Manual	26,5	28,8	22,0	25,3	18,8	19,8	16,3	14,0
	Automática	29,5	32,0	29,0	30,0	19,3	15,5	16,8	15,8
Ensaio4	Montante	347,0	218,0	137,0	81,0	-	-	-	-
	Manual	23,8	51,0	48,8	36,5	31,3	-	-	-
	Automática	31,5	61,0	54,5	45,0	33,5	27,0	18,5	16,5
Ensaio5	Montante	278,0	283,5	129,0	77,0	52,0	44,0	36,5	30,0
	Manual	41,5	70,5	53,0	41,5	36,8	30,0	27,8	24,8
	Automática	41,0	70,0	60,5	49,5	43,8	34,8	28,8	30,0

Na sequência do principal objetivo deste trabalho experimental, de avaliar a influência da posição do filtro de sucção na conduta, sobre o parâmetro SST; procedeu-se ao cálculo do desvio da amostra automática em relação à manual – utilizada como referência. Atendendo ao facto de no ensaio 4 não haver resultados, para a amostragem manual, a partir da 6ª amostra, sendo que a esta já não foi nas condições previstas, foram calculados os desvios médios por ensaio para ambas as situações: para as 4 primeiras amostras e para a totalidade das amostras. Os mesmos são apresentados na Tabela 10-2.

Calculando os desvios da amostragem automática, relativamente á amostragem manual para os todos os ensaios (1 ao 4), que comparam a amostragem manual ao centro da coluna de água com a amostragem automática na base da conduta, obtêm-se um desvio médio global de 14,1%, o desvio máximo de 41,1 % e o mínimo de -21,5%, (vd Tabela 10-2 – Desvios percentuais obtidos para a amostragem automática em relação à manual, para os vários ensaios.).

Tabela 10-2 – Desvios percentuais obtidos para a amostragem automática em relação à manual, para os vários ensaios.

	Desvio individual por amostras (%)								Desvio médio (%)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	4 Primeiras	Todas
Ensaio 1	7,0	3,6	3,9	41,1	29,7	10,6	2,2	26,3	13,9	15,6
Ensaio 2	5,4	12,7	13,0	7,4	9,3	6,3	24,7	2,8	9,6	10,2
Ensaio 3	11,3	11,3	31,8	18,8	2,7	-21,5	3,1	12,5	18,3	8,7
Ensaio 4	32,6	19,6	11,8	23,3	7,2	-	-	-	21,8	21,8
Ensaio 5	-1,2	-0,7	14,2	19,3	19,0	15,8	3,6	21,2	7,9	11,4

Para cada ensaio realizado foram medidas, em simultâneo às várias amostras recolhida para a análise das amostragens manual e automática, a concentração de SST à entrada da conduta. Os resultados são apresentados na Tabela 10-1 e mostram a tendência, comum a todos os ensaios, de diminuição de SST ao longo do tempo, como se pode verificar no gráfico da Figura 10-1. Esta tendência compreende-se, atendendo ao funcionamento do sistema. A adição do solo é feita no início de cada ensaio dentro do depósito a montante da conduta e a água que abastece a conduta é sempre a mesma, que circula em regime fechado.

Durante o ensaio 1 é feita uma adição de solo ao tanque de abastecimento, perfeitamente visível nos respetivos resultados de SST à entrada da conduta para este ensaio (vd gráfico da Figura 10-1).

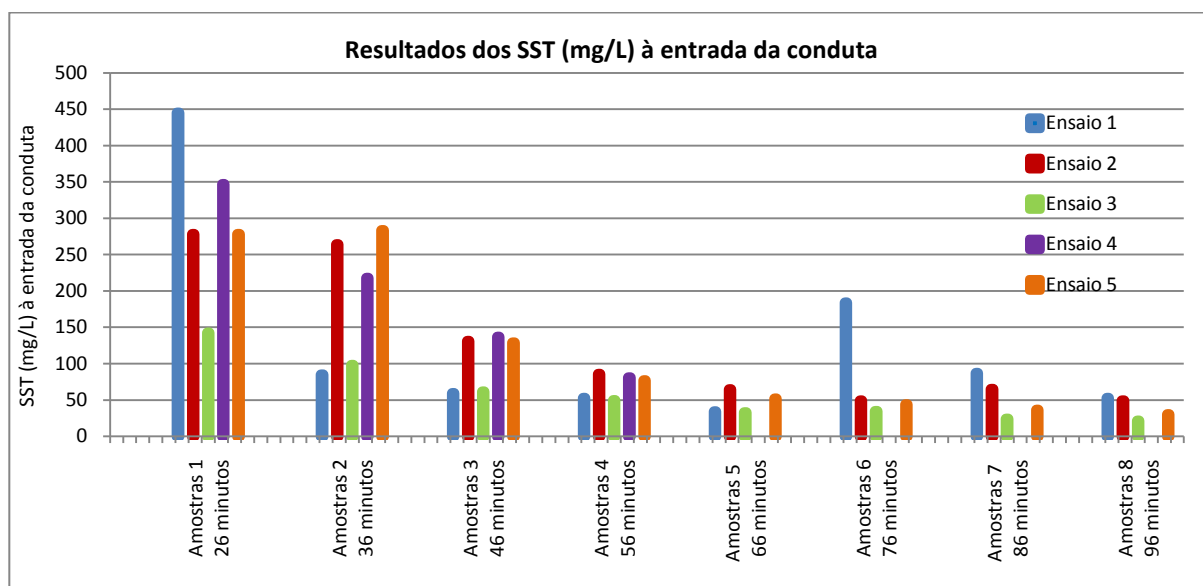


Figura 10-1 – comparação da concentração de SST medidos à entrada da conduta (saída da mangueira), obtidos nos ensaios.

Para melhor visualizar a variação existente entre a amostragem manual – feita no centro da coluna de água; e a amostragem automática – realizada com amostrador automático são apresentados os resultados dos vários ensaios em gráficos, expostos nos subcapítulos seguintes. Nesses gráficos (*vd* Figura 10-2 à Figura 10-7), é apresentada a variação de caudal descarregado da conduta. Onde é possível verificar que, os valores de caudal descarregado são nulos até ao início das amostragens, uma vez que, estas começam a ser feitas apenas quando o nível de água na conduta atinge o vértice do descarregador.

10.1 Ensaios com caudal de abastecimento variável

O ensaio 1 e 2 foram realizados com variação do caudal de abastecimento, feita manualmente através da válvula à saída do depósito.

No ensaio 1 foi feita a adição adicional de solo durante o ensaio, a 3 minutos da 6ª amostragem. Neste ensaio verifica-se uma tendência de aumento dos desvios entre as amostragens com a diminuição da concentração de sólidos (*vd* gráfico da Figura 10-2). Esta tendência nos desvios parece ser resultante do aumento da deposição de sólidos mais facilmente recolhidos quando a recolha automática é na base da conduta.

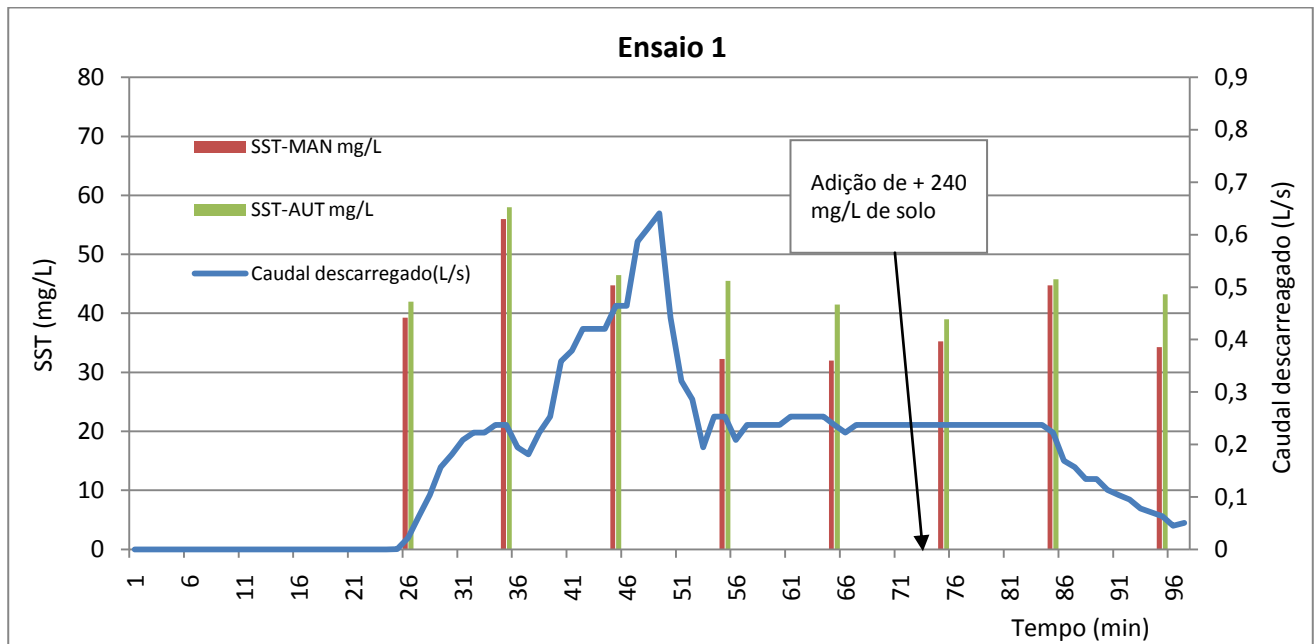


Figura 10-2 - Gráfico dos resultados obtidos, de SST para as amostragens manual e automática e variação do caudal ao longo do ensaio 1. Adição inicial de 600 mg/L + 240 mg/L aos 73 minutos de solo de granulometria máxima 500 μm - Filtro de sucção, na amostragem automática, na base da conduta.

Da análise dos resultados entre as amostragens manual e automática do ensaio 1 (*vd* gráfico da Figura 10-2), é evidente a tendência da concentração de SST, para ambas as amostragens e ao longo do tempo, de aumentar inicialmente (até à 2ª amostragem) depois diminuir sempre. Esta tendência é comum aos restantes ensaios, e explica-se com o funcionamento do sistema. Enquanto a concentração de sólidos na água que abastece a conduta não sofre diluição, decorrente da recirculação da amostra no sistema, a concentração de SST na conduta aumenta. Ao longo do tempo verifica-se um aumento da deposição dos sólidos e consequentemente uma redução dos sólidos suspensos na água, em recirculação, que entra na conduta. Logo, a concentração dos SST, medida nas amostragens manual e automática, também diminui.

O ensaio 2 foi realizado na sequência do ensaio 1, com a mesma água deste mas após remoção de grande parte dos sólidos sedimentados na conduta, desconhecendo-se a quantidade inicial de sólidos. Por essa razão é importante avaliar as concentrações de SST medidas á entrada da conduta nos ensaios 1 e 2, visíveis no gráfico da Figura 10-1. No ensaio 1, a diminuição da concentração de SST ao longo das amostragens é mais acentuada, comparativamente com o ensaio 2. Este efeito resulta da remoção, feita no ensaio 2, da maior parte de sólidos sedimentáveis, aumentando a fração de sólidos finos com menor tendência para sedimentar. Outra consequência deste efeito é a redução dos desvios

percentuais entre a amostragem manual e a automática no ensaio 2 comparativamente com os ensaios que usam a mesma granulometria e a mesma posição do filtro do amostrador automático na base da conduta (vd Tabela 10-2).

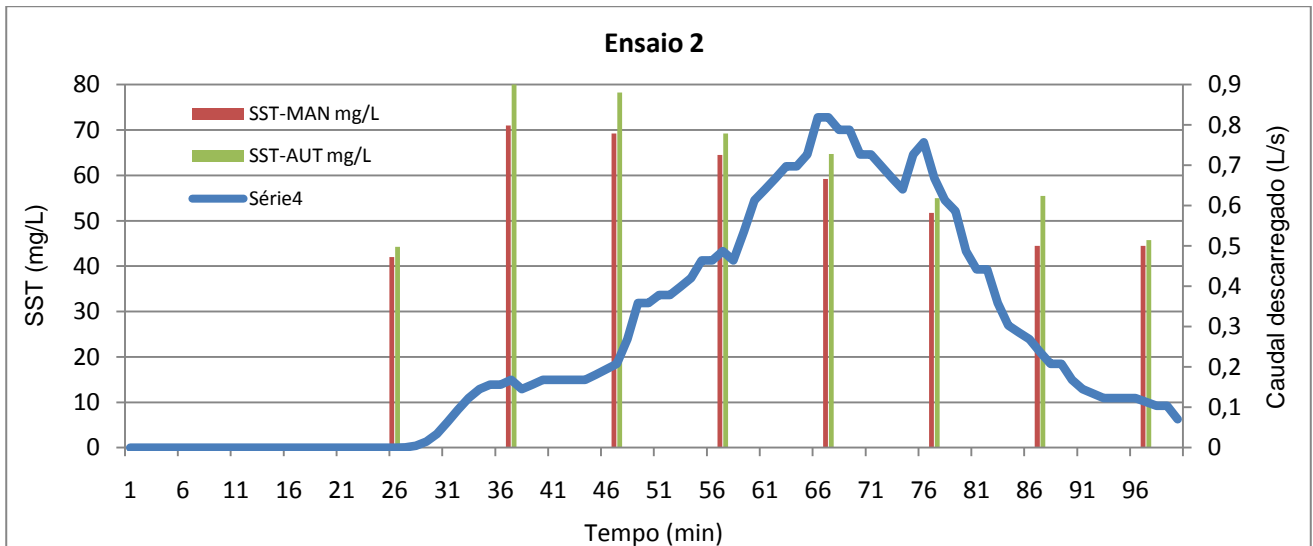


Figura 10-3 – Gráfico dos resultados obtidos de SST para as amostragens manual e automática e variação do caudal descarregado, ao longo do ensaio 2. Concentração de solo inicial incerta, granulometria máxima 500 μm - Filtro de sucção, na amostragem automática, na base da conduta.

Os ensaios apresentados, não evidenciam influência do caudal de abastecimento nos desvios entre os 2 tipos amostragem estudados. Assim, optou-se por realizar um conjunto de ensaios com caudal de abastecimento constante.

10.2 Ensaios com caudal de abastecimento constante

Nos ensaios sem variação de caudal a montante, do ensaio 3 ao ensaio 5 apresentados no gráfico da Figura 10-4, as variações de caudal apresentadas (após início das descargas) são devidas somente às oscilações inerentes ao próprio sistema e apresentam uma variação máxima de 0,07 L/s.

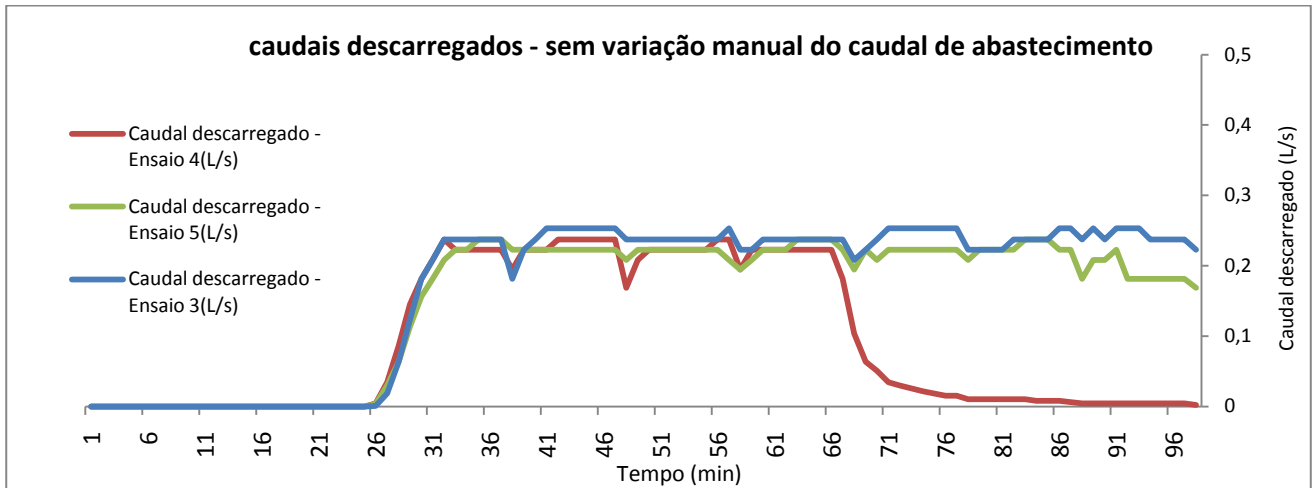


Figura 10-4 – Gráfico dos caudais descarregados para os ensaios sem variação manual do caudal de abastecimento.

Dos ensaios realizados sem variação manual do caudal, o ensaio 3 apresenta um desvio entre as amostragens inferior aos restantes (Tabela 10-2). No ensaio 3 (vd Figura 10-5) observa-se que a diferença entre as amostragens diminui ao longo do tempo, ao contrário do observado no ensaio 1 (vd Figura 10-2). Esta diminuição sugere que amostras com sólidos de granulometria inferior apresentam uma menor sedimentação de partículas e, conseqüentemente, um menor desvio entre os dois tipos de amostragem em análise. Considera-se que, o facto de ter sido utilizada uma quantidade de solo inferior aos restantes ensaios, não interfere na conclusão anterior, sobre a granulometria, uma vez que os desvios apresentados são expressos em percentagem.

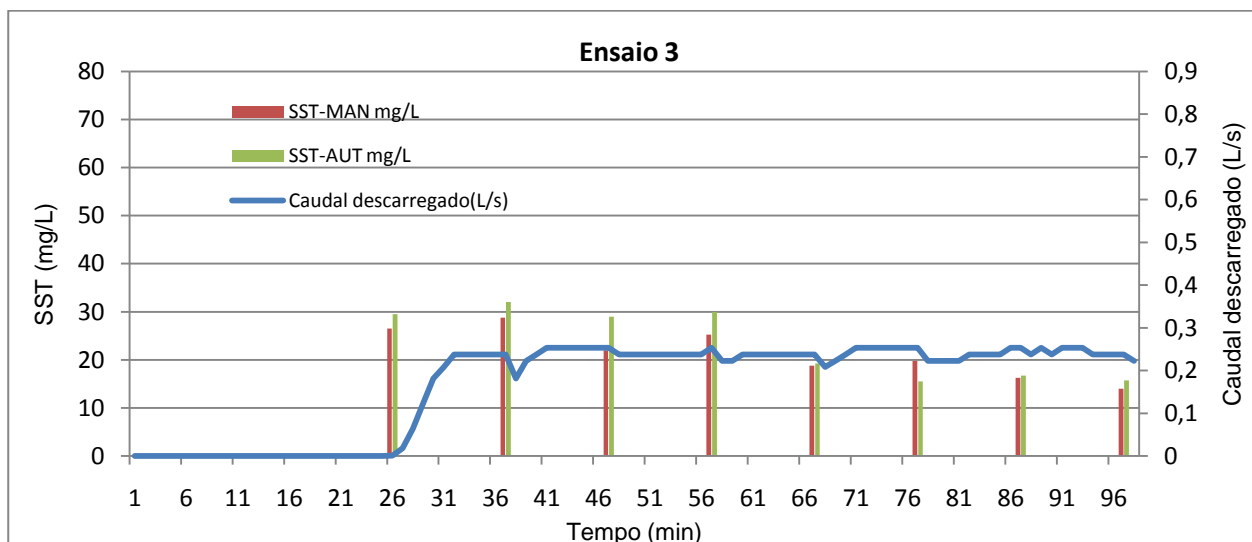


Figura 10-5 – Gráfico dos resultados obtidos de SST para as amostragens manual e automática e variação do caudal descarregado, ao longo do ensaio 3, adição de solo inicial de 200 mg/L com granulometria máxima de 125 µm - Filtro de sucção, na amostragem automática, na base da conduta.

Os ensaios 4 e 5, embora tenham sido realizados a caudal constante, tiveram com objetivo avaliar a posição do filtro do amostrador automático na conduta. Assim, serão discutidos no subcapítulo seguinte.

10.3 Ensaios de avaliação da posição do filtro do amostrador automático

Os ensaios 4 e 5 foram realizados nas mesmas condições, com a exceção na posição do filtro do amostrador automático na conduta (*vd* Tabela 9-1). Os resultados das amostragens entre os ensaios 4 e 5 são apresentados nos gráficos da Figura 10-6 e Figura 10-7 e os respetivos desvios na Tabela 10-2. No ensaio 5 pode observar-se uma notória redução na diferença entre os resultados das amostragens manual e automática (desvio de 7,9%), em relação ao ensaio 4 (desvio de 21,8%).

Assim, pode afirmar-se que nas recolhas a posição do filtro do amostrador automático influencia o teor de sólidos amostrados. Sendo que, quando depositado na base da conduta ocorre a inflação do parâmetro SST.

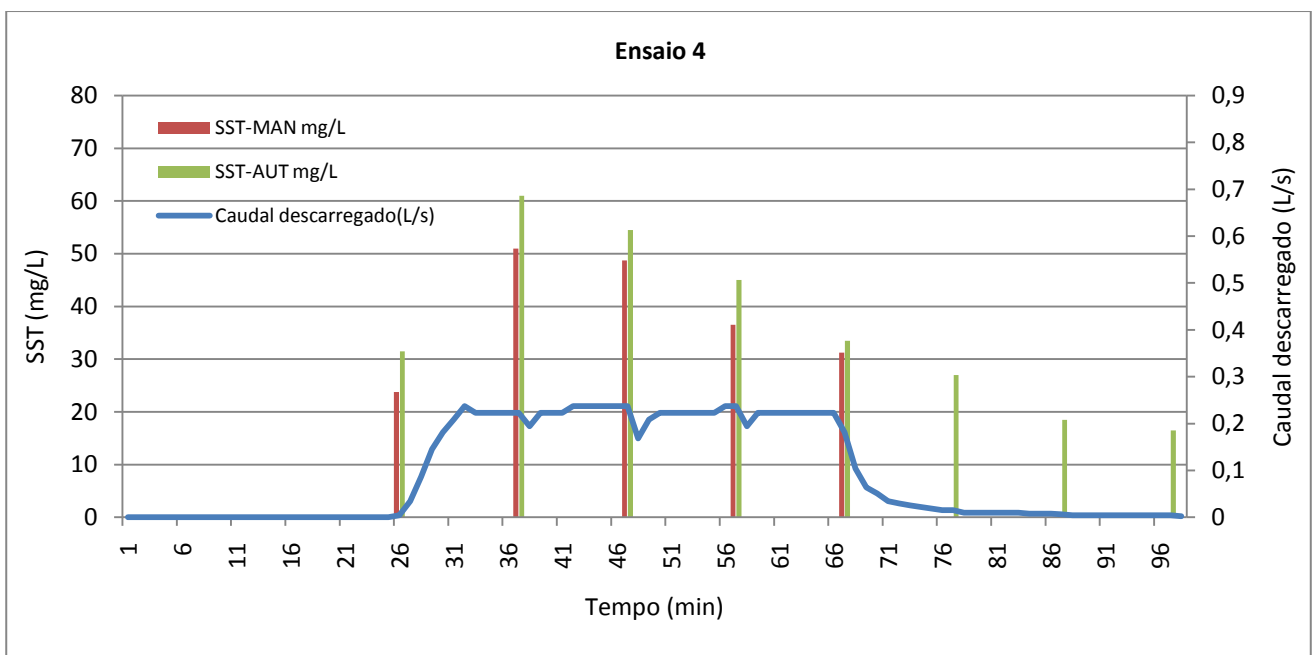


Figura 10-6 - Gráfico dos resultados obtidos, de SST para as amostragens manual e automática e variação do caudal ao longo do ensaio 4. Adição inicial de 400 mg/L de solo com granulometria máxima de 500µm - Filtro de sucção, na amostragem automática, na base da conduta.

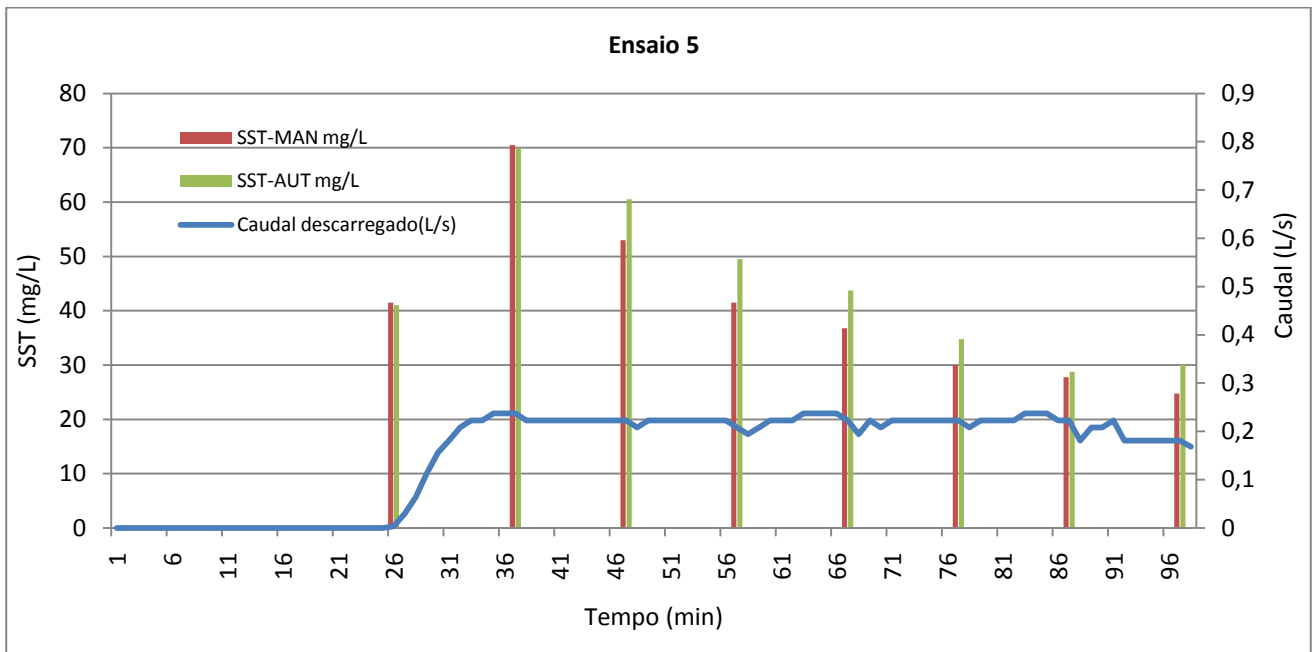


Figura 10-7 - Gráfico dos resultados obtidos, de SST para as amostragens manual e automática e variação do caudal ao longo do ensaio 5, com adição inicial de 400 mg/L de solo com granulometria máxima de 500µm - Filtro de sucção, na amostragem automática, elevado.

10.4 Correlação entre resultados das amostragens manual e automática

Para avaliar de que forma os resultados da amostragem manual no centro da coluna de água e da automática na base da conduta (ensaio 1 ao 4) se relacionam, foi realizada uma correlação entre ambas, o resultado da mesma é apresentado no gráfico da Figura 10-8. No gráfico é apresentada uma reta “y=x” a qual resultaria caso os resultados da amostragem automática coincidirem exatamente com os da amostragem manual, sendo o valor de y e x os resultados de SST, respetivamente, por amostragem automática e manual. Nesta, observa-se que os resultados da amostragem automática são sistematicamente superiores aos da amostragem manual. Demonstrando, assim, a inflação de SST amostrados por esta metodologia, com o filtro de sucção colocado na base da conduta. Este resultado, atendendo ao objetivo principal da experiência, face ao teoricamente esperado, corresponde à expectativa.

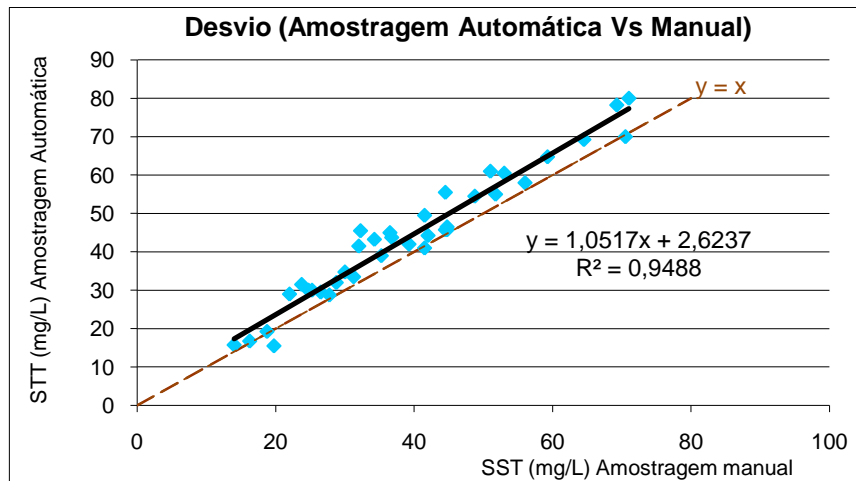


Figura 10-8 – Correlação entre os resultados das amostragens em análise, manual no centro da coluna de água e automática na base da conduta, obtidos nos ensaios do 1 ao 4.

O gráfico da Figura 10-8 é possível identificar uma ligeira tendência, através do declive da reta superior a 1, para os desvios serem superiores para concentrações de SST mais elevadas. Para avaliar a mesma tendência individualmente por ensaio, foram efetuadas as correlações entre os resultados das amostragens em cada ensaio, apresentados nos gráficos da Figura 10-9.

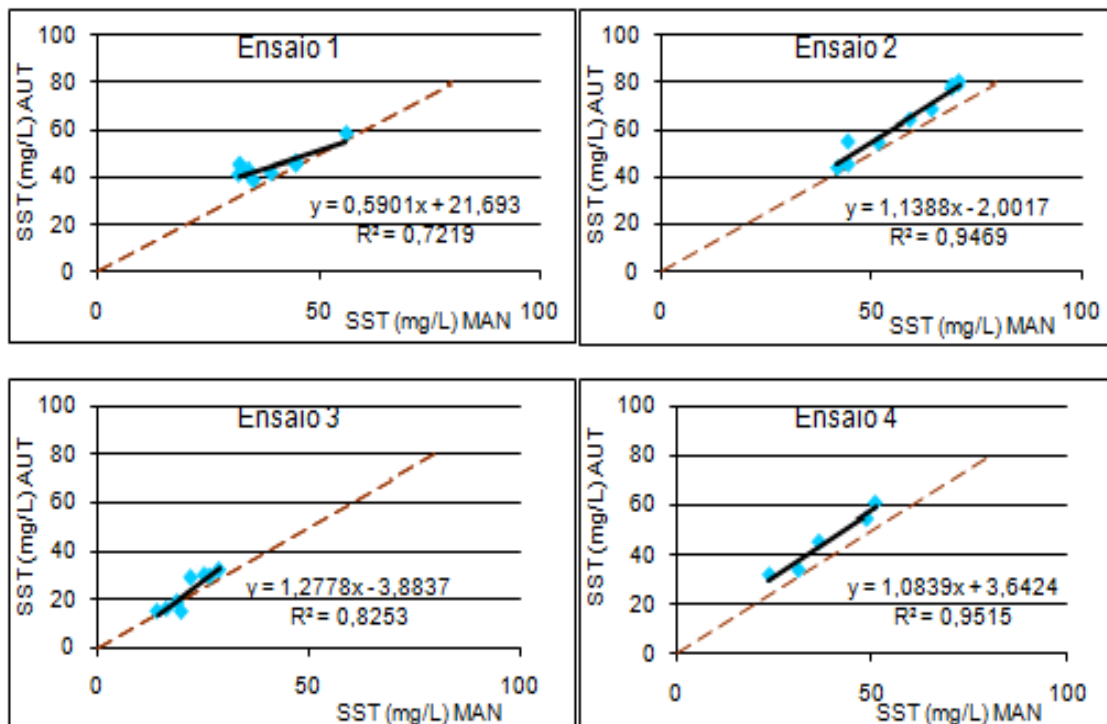


Figura 10-9 – Correlação entre os resultados da amostragem automática e a amostragem manual, para os ensaios 1 a 4 realizados.

Da análise dos gráficos da figura anterior, é possível visualizar quais os ensaios que apresentam desvios superiores entre amostragens – são eles os ensaios 1, 2 e 4. Como se pode confirmar nos valores numéricos apresentados na Tabela 10-2.

Através dos valores do declive da reta, apresentados nos gráficos da Figura 10-9, é possível identificar a tendência dos desvios em função da concentração de sólidos. No ensaio 1 é mais evidente os desvios entre ambas as amostragens tendencialmente aumentarem com a diminuição da concentração de SST, como já se havia mostrado anteriormente (vd subcapítulo 10.1). Presume-se que os desvios aumentam com a diminuição da concentração de SST, em consequência do aumento do tempo de sedimentação, já que, a concentração de SST diminui em função do tempo. Nos ensaios 2 e 3, o primeiro com maior quantidade de sólidos finos e o segundo com sólidos de granulometria inferiores, a tendência do desvio em função da concentração de sólidos, não é evidente como no ensaio 1.

Fazendo a comparação entre os desvios da amostragem automática face à amostragem manual, para os ensaios 4 e 5, onde se pretende mostrar a influência da posição do filtro de sucção na conduta (colocado na base para o ensaio 4 e no centro da coluna de água para o ensaio 5), verifica-se que os desvios entre amostragens são superiores no ensaio 4 (vd Figura 10-10). Fazendo a média dos desvios, para as 4 amostras comparáveis entre os dois ensaios (vd Tabela 10-2), obtém-se para o ensaio 4 um desvio médio de 21,8% e para o ensaio 5 um desvio médio de 7,9%.

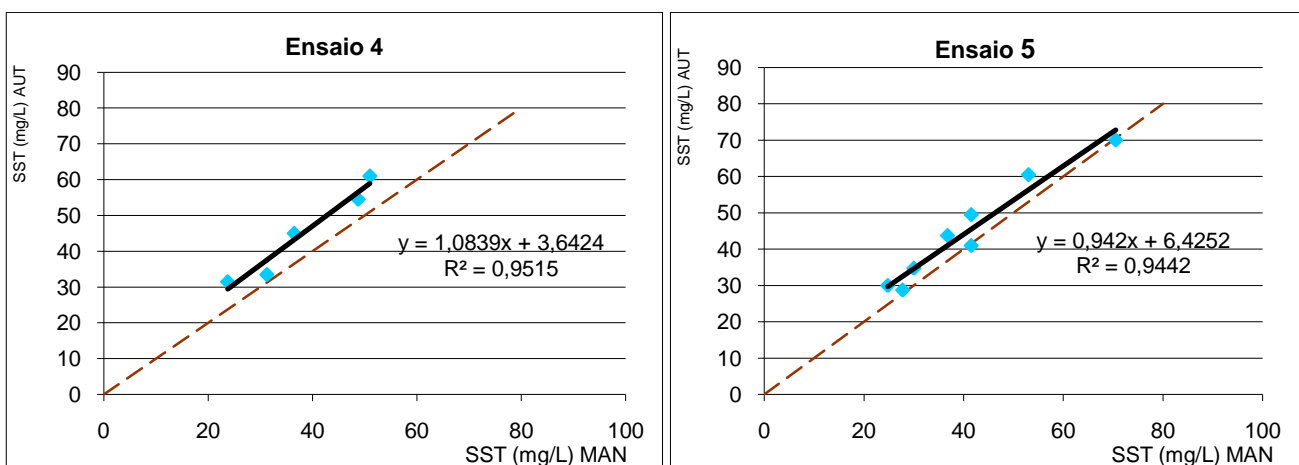


Figura 10-10 – Desvios da amostragem automática em relação à amostragem manual, para os ensaios 4 e 5.

Apesar de substancialmente inferior, o desvio entre as amostragens realizadas no ensaio 5, ambas ao centro da coluna de água, ainda apresentam um desvio médio de 7,9%. Teoricamente esperava-se que, neste ensaio, o desvio fosse mais próximo de zero. Presume-se que o mesmo possa dever-se à

metodologia da amostragem manual, na qual, como anteriormente referido, se procedeu à recolha da água no centro da coluna de água com recurso a um gobelé de 500 mL, com um diâmetro de abertura próximo de 15 cm. Apesar de durante a recolha o gobelé ser mergulhado à profundidade do centro da coluna de água, suspeita-se que a recolha tenha sido, inadvertidamente, realizada a uma altura superior ao centro da coluna de água. Estes resultados evidenciam a variabilidade da concentração em função da altura na coluna de água, que tendem a ser inversamente proporcionais. A concentração de SST tenderá a ser inferior em função do aumento da altura da coluna de água.

Atendendo ao anteriormente referido da análise comparativa entre os ensaios 4 e 5, sobre a altura efetiva da amostragem na coluna de água da amostragem manual e consequente deflação dos valores de SST nesta, não se poderá fazer, como se objetivou inicialmente, a quantificação do desvio.

Pode dizer-se que, nas condições dos referidos ensaios, a inflação do parâmetro SST nas amostras recolhidas pelo amostrador automático com o filtro de sucção depositado é de 14%.

10.5 Tendência dos desvios entre as amostragens em função da concentração de SST

Visando avaliar a tendência do desvio entre amostragens manual e automático, em função da concentração de SST resultantes da amostragem manual – utilizada como referência. Fez-se o gráfico seguinte (vd Figura 10-11), onde é possível visualizar que ocorrerem, tendencialmente, desvios superiores para valores de concentrações de SST menores. Tendência igualmente identificada na análise do ensaio 1, nos restantes ensaios a mesma tendência não se verificou evidente.

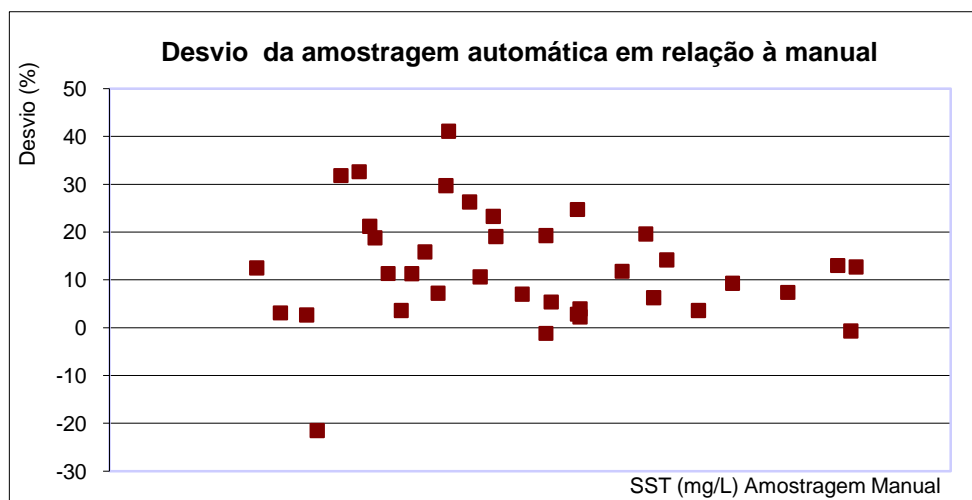


Figura 10-11 – Gráfico dos desvios da amostragem automática em relação à amostragem manual para todos os ensaios.

10.6 Análise Crítica aos ensaios realizados e sugestões de melhoria

Após a análise global dos resultados obtidos é possível detetar algumas situações, relacionadas com o desenho experimental, que caso sejam melhoradas se prevê resultarem em dados mais conclusivos.

A situação que se verifica mais crítica, nos ensaios realizados, é o desvio entre as amostragens em comparação, quando a posição do filtro é a considerada ideal (ensaio 5), como referido anteriormente, esta diferença pode dever-se ao procedimento de amostragem manual. Sugere-se como melhoria futura, e atendendo à importância desta amostragem nos ensaios – amostragem padrão, proceder a uma recolha mais cuidada de forma obter a amostra exatamente do local desejado, como por exemplo, através de frascos com tampa, os quais podem ser mergulhados fechados e abertos só à altura da recolha desejada, evitando assim amostrar meio a profundidades indesejadas.

Como referido anteriormente (*vd* capítulo 4) a posição ideal do filtro de sucção do amostrador automático seria na vertical para promover uma recolha integrada, no centro da coluna de água; essa posição não foi adotada devido às dimensões do filtro, face à altura da coluna de água (*vd* subcapítulo 7.2). Contudo, poderia ter-se impermeabilizado os orifícios necessários, no filtro de sucção, de forma a conseguir essa posição e assim otimizar a posição do filtro de sucção para uma recolha mais representativa da coluna de água.

As variáveis introduzidas nos ensaios, deveriam ter sido melhor programadas e consistentes nos vários ensaios, sobretudo no que diz respeito à quantidade de solo adicionado no início, na sequência da qual resultou alguma entropia para a análise dos resultados obtidos nos ensaios.

Uma das grandes lacunas desta componente experimental, associada principalmente à morosidade de cada ensaio *vs* disponibilidade de tempo para a sua execução, é a reduzida quantidade de ensaios efetuados e decorrente reduzido número de resultados, inviabilizando por isso uma análise de variância aos diferentes fatores induzidos e suspeitos de influenciar o desvio entre as amostragens.

Outra situação a melhorar, no que diz respeito à qualidade dos resultados, é o aumento do número de réplicas para a determinação analítica do parâmetro em análise, de 2 para um mínimo de 3 réplicas por amostra.

A avaliação de algumas das variáveis induzidas nos ensaios, não se verificou suficientemente evidente nos resultados apresentados, no que diz respeito ao seu efeito na variação entre as amostragens em estudo (desvio); nomeadamente: a variação do caudal à entrada e do caudal

descarregado; os SST à entrada da conduta; os SST adicionados ao depósito; e, a lavagem automática do amostrador. Por esse motivo, tentou fazer-se o tratamento estatístico para avaliar o nível de significância estatística do efeito das múltiplas variáveis, sobre o desvio entre as amostragens manual e automática. Assim, realizou-se uma análise de variância (ANOVA), contudo, os resultados disponíveis para a análise, obtidos dos ensaios realizados, verificaram-se insuficientes e com resultados da ANOVA inconclusivos para a maioria das variáveis, não se justificando, por isso, o recurso a esta análise neste trabalho.

Neste estudo, para além das melhorias referidas, seria ainda pertinente avaliar a diferença entre a amostragem realizada com o descarregador na conduta comparativamente com a amostragem feita com calha, no lugar do descarregador. Como foi anteriormente referido, pressupõe-se que a utilização de calha reduzirá a inflação de SST decorrente da sedimentação de sólidos, verificada aquando a utilização de descarregador.

PARTE V – CONCLUSÃO E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

CAPÍTULO 11 CONCLUSÃO

Várias situações foram identificadas como críticas e suscetíveis de afetar depreciativamente os resultados da caracterização físico-química de AEE, salienta-se:

- o número de amostras por evento amostrado, em número e período fixo, originando casos de eventos de precipitação subamostrados e conseqüentemente dados da caracterização não representativos e tendencialmente inflacionados, dada a propensão de concentrações de poluentes superiores ocorrerem no início dos eventos;
- a posição do tubo de sucção do amostrador automático, durante a amostragem, colocado na base da conduta facilitando a inflação de SST amostrados;
- a falta de alguns controlos de qualidade, durante a amostragem - brancos, e durante a análise - controlos de interferentes de matriz; importantes na determinação analítica dos parâmetros, sobretudo os que se apresentam em concentrações vestigiais; e,
- a utilização de uma metodologia de amostragem desadequada para a determinação do parâmetro O&G, a amostragem por equipamentos automáticos promove a deflação do parâmetro, inerente à adsorção dos O&G aos componentes do equipamento e à tendência natural deste poluente se manter à superfície, contrastando com a amostragem automática que é submersa.

Das várias situações identificadas e dentro das possibilidades, foi avaliada experimentalmente a situação considerada mais pertinente - a influência da posição do tubo de sucção, durante a amostragem, na inflação de SST amostrados. Demonstrou-se que nas condições de amostragem realizadas no caso em estudo, com o tubo de sucção depositado na base da conduta, ocorre uma inflação do parâmetro SST e conseqüentemente de todos os parâmetros que se relacionem com os SST, como Cu, Fe, Zn e Pb totais, Turvação, CQO, COT e outros. Essa variação mostrou-se depender da granulometria dos sólidos presentes na amostra - para granulometrias maiores a inflação do parâmetro aumenta. Há evidências que sugerem que ocorre o aumento do desvio entre as amostragens ao longo do tempo de deposição, no entanto, com os resultados obtidos não é possível concluir esse aspeto.

Não se verificou possível avaliar a influência de algumas das variáveis, introduzidas nos ensaios, sobre o desvio observado. Essas variáveis foram, nomeadamente, a lavagem do amostrador automático e a variação do caudal ao longo dos ensaios. Relativamente à quantidade de solo adicionado inicialmente ao ensaio, verificou-se que os desvios tendem a aumentar com a diminuição da concentração de SST presentes na amostra. No entanto, a variação da concentração pode dever-se ao tempo de deposição ao longo do ensaio, da granulometria e da fração de sedimentáveis presente, todas aparentemente relacionadas. Assim, torna-se difícil identificar qual ou quais das referidas variáveis afeta diretamente o desvio entre as amostragens.

Nas condições de amostragem realizadas no caso em estudo, a determinação dos metais pesados dissolvidos, pressupõem-se ser mais fiável para a avaliação destes indicadores de poluição, já que os metais dissolvidos não estarão, à partida, sujeitos à influência da sobreamostragem de SST.

CAPÍTULO 12 DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Após este estudo podem perspetivar-se algumas alterações à caracterização físico-química das AEE efetuada no caso estudado – projeto G-Terra, consideradas importantes e tendentes a melhorar a representatividade dos resultados da mesma, nomeadamente:

- Definir os critérios de seleção do evento de precipitação, no que diz respeito à relação percentagem mínima de evento amostrado e nº de amostras. Garantindo os mínimos teoricamente aceites como representativos, rejeitando os eventos amostrados fora dos referidos critérios. No caso de aceites eventos subamostrados, eventualmente considerar para o volume do evento não amostrado, a carga poluente equivalente utilizando para o cálculo desta a concentração da última amostra, tendencialmente com carga poluente inferior à média das restantes amostras.
- Elevar o filtro de sucção do amostrador automático ao centro da coluna de água, para reduzir a referida inflação de SST e respetivos parâmetros associados.
- Realizar os controlos de qualidade em falta, recomendados. Como os brancos ao processo de amostragem e os controlos de interferentes de matriz.
- Avaliar a importância do parâmetro O&G na caracterização em causa e decidir sobre a anulação deste parâmetro ou a sua amostragem. Sendo para este, necessário definir um plano de amostragens manuais adequado à amostragem deste parâmetro.
- Definir um procedimento de alerta, para sempre que ocorram níveis de precipitação insuficientes para desencadear uma amostragem, seja, antes da amostragem do evento seguinte, removida a água e sedimentos a montante do descarregador. Eventualmente, para solucionar esta situação, poderá considerar-se a substituição do descarregador por um sistema de calha, no qual não se verifica a referida estagnação.
- Adequar sondas multi-parâmetros no amostrador automático, para analisar os parâmetros *in situ* (durante a recolha). Realizar um plano de manutenção e calibração para as referidas sondas, de acordo com as recomendações do respetivo fornecedor.
- Alterar os métodos analíticos, para os parâmetros que apresentam Limites de Detecção elevados, para métodos analíticos mais sensíveis, capazes de corresponder às necessidades observadas.

PARTE VI - BIBLIOGRAFIA

- Antunes, P.A., Barbosa, A.E. (2005) Highway runoff characteristics in coastal areas – A case study in Aveiro, Portugal, 10th International Conference on Urban Drainage, 21-26 August 2005, Copenhaga, Dinamarca.
- Antunes, P.B., Barbosa A.E. (2008) Effects of atmospheric salt deposition on highway runoff characteristics – A pilot case study, Proceedings of the 9th Highway and Urban Environment Symposium, 9-11 June, 2008, Madrid, Espanha.
- APHA (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 1998, Washington DC, EUA.
- ASTM, 1989 American Society for Testing and Materials, Annual Book of Standards, EUA.
- Barbosa, A. E., Telhado, A., Caliço, J., Vieira, J., Almeida, L., Fernandes, Vieira, J., Almeida, F., Whitehead, M., Ramísio, P. J., Antunes, P.B., Baguinho, R. (2011) Directrizes para a Gestão Integradas da Poluição das Escorrências de Estradas em Portugal: G-TERRA, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Março 2011, Lisboa, Portugal.
- Barbosa, A. E., Ramísio, P.J., Antunes, P.B., Vieira, J. (2008b) Directrizes para a Gestão Integradas da Poluição das Escorrências de Estradas em Portugal: G-TERRA, 9th Highway and Urban Environment Symposium, 9-11 de Junho 2008, Madrid, Espanha.
- Barbosa, A. E., Antunes P. B. (2004). Águas de Escorrência de Estrada. Sistemas de Mitigação de Impactes, 2º Relatório 128/04-NRE/DHA, LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 2004, Lisboa, Portugal.
- Barbosa, A.E., Henriques M.J., Fernandes J. N. (2006) Quality of Highway Runoff in Coastal Areas: Special Cases? 8th Highway and Urban Environment Symposium, 12-14 June 2006, Nicosia, Chipre.
- Barbosa, A.E., Fernandes, J. (2008a) Evaluation of the Effectiveness of Measures for the Minimisation of Environmental Impacts in Portugal. Systems for Road Runoff Treatment,

- Relatório final 187/2008—NRE, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Maio 2008, Lisboa, Portugal.
- Barbosa, A.E., Fernandes, J. (2009) Assessment of Treatment Systems for Highway Runoff Pollution Control in Portugal, *Water Science & Technology—WST*, 59(9), 1733-1742.
 - Barbosa, A.E. e Hvitved-Jacobsen, T. (1996) Impactes das Estradas nos Recursos Hídricos – Redução da Poluição através de Sistemas de Detenção. Um Caso de Estudo no Norte de Portugal, 3º Congresso da Água, 25-29 Março 1996, Lisboa, Portugal.
 - Crabtree, B., Moy, F., Whitehead, M., Roe, A. (2006) Monitoring pollutants in highway runoff. *Water and Environment Journal*. 20, 287–294.
 - Crabtree, B., Dempsey, P., Johnson I., Whitehead M. (2009) The development of an ecological approach to manage the pollution risk from highway runoff, *Water and Environment Journal, Water Science & Technology—WST*, 59(3), 549-555.
 - Caltrans (2003) Caltrans Comprehensive Protocols – Guidance Manual – Stormwater Monitoring Protocols, CTSW-RT-03-105.51.42. California Department of Transportation, California, EUA.
 - FHWA (2001) Guidance Manual for Monitoring Highway Runoff Water Quality, Federal Highway Administration n.º FHWA-EP-01-022, U.S. Department of Transportation, Washington, EUA.
 - FHWA (2003) The National Highway Runoff Data and Methodology Synthesis, Volume I – Technical Issues for Monitoring Highway Runoff and Urban Stormwater, Federal Highway Administration, n.º FHWA-EP-03-054, Department of Transportation, 2003, Washington, EUA.
 - Figueiredo, E., P. Silva; N. Rodrigues, A. Figueirinha, P. Antunes (2010) Caracterização Físico-Química das Águas de Escorrência de Estrada - pontos críticos do planeamento da amostragem aos resultados finais, 14º ENaSB, SILUBESA, 26-29 Outubro 2010, Porto, Portugal.

- Gulliver, J.S., Erickson, A.J., Weiss, P.T. (2010) Stormwater Treatment: Assessment and Maintenance, University of Minnesota, St. Anthony Falls Laboratory, 2010, Minneapolis, EUA.
- *ISCO* (2001) Stormwater Monitoring Guide, *ISCO*, Inc., Lincoln, EUA.
- Lau, S., Younghan, H., Kayhanian, M., Stenstrom, M.K. (2006) Characteristics of Highway Stormwater Runoff in Los Angeles: Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Water Environment Research*, Volume 81, Number 3, 308-318.
- LNEC (2002) Avaliação e Gestão Ambiental das Águas de Escorrência de Estradas – 2.º Relatório, Proc. 607/1/14666, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Departamento de Hidráulica e Ambiente - Núcleo de Recursos Hídricos e Estruturas Hidráulicas, 2002, Lisboa, Portugal.
- LNEC (2010) Diretrizes para a Gestão Integrada das Águas de Escorrência de Estradas em Portugal – Relatório das Atividades do LNEC em 2008 e 2009, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Departamento de Hidráulica e Ambiente - Núcleo de Recursos Hídricos e Estruturas Hidráulicas Proc. 605/14/16561, 2010, Lisboa, Portugal.
- Mata-Lima, H., Raminhos, C., Silva, V.V. (2008) Controlo do Escoamento e Medição de Caudais: critérios de dimensionamento de descarregadores em canais, colectores e pequenas represas, Departamento de Matemática e Engenharias, Universidade da Madeira, 2008, Funchal, Portugal.
- Kayhanian, M., C. Suverkropp, et al. (2007) Characterization and prediction of highway runoff constituent event mean concentration, *Journal of Environmental Management* 85(2): 279-295.
- Khan, S., Lau, S.L., Kayhanian, M., Stenstrom, M.K., (2006) Oil and grease measurement in highway runoff—sampling time and event mean concentrations. *Journal of Environmental Engineering* 132 (3), 415–422.
- Pedro B A, Barbosa A.E. (2010) Effects of atmospheric salt deposition on highway runoff characteristics – A pilot case study, *Proceedings of the 9th Highway and Urban Environment Symposium*, 9-11 June, 2008, Madrid, Espanha.

- POLMIT (1997) - Pollution of Groundwater and soil by Road and Traffics sources: dispersal mechanisms, pathways and mitigation measures, TRANSPORT RESEARCH LABORATORY, visualizado em Novembro de 2010 em: <http://cordis.europa.eu/transport/src/polmit.htm>.
- Sansalone, J.J., Buchberge, S.G. (1997) Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water, J. Environmental Engeniring, 123(2), 134-143.
- Santos, D., Aguilera, A. (2004) Monitorização da Qualidade da Água na A22 - Via do Infante. Euroscut, Sociedade Concessionária da SCUT do Algarve, 2004, Algarve, Portugal.
- Stenstrom, M.K., Kayhanian, M. (2005) First Flush Phenomenon Characterization, California Department of Transportation, Division of Environmental Analysis, CTSW-RT-05-73-02.6, 2005, California, EUA.
- USEPA (1977) Sampling of Water and Wastewater. United States Environmental Protection Agency, EPA-600/4-77-039, Washington DC, EUA.
- Winkler M. (2005) The Characterization of Highway Runoff Water Quality, Institute of Urban Water Management and Landscape Water Engineering, 2005, Austria.