

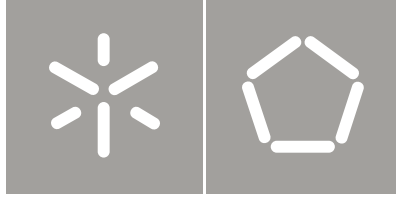


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Diana Freitas da Costa

Estimação de poluentes em sistemas
urbanos de drenagem de águas pluviais

Diana Freitas da Costa
Estimação de poluentes em sistemas
urbanos de drenagem de águas pluviais



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Diana Freitas da Costa

Estimação de poluentes em sistemas
urbanos de drenagem de águas pluviais

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia Civil

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor Paulo J. Ramísio

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos aqui expostos dirigem-se a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram de forma relevante para a concretização do trabalho de Dissertação.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Doutor Paulo Ramísio, pela orientação, dedicação, atenção despendida e excelentes sugestões; pelos esclarecimentos prestados e disponibilidade de atendimento e pela confiança e alento transmitidos, sobretudo nos momentos mais difíceis.

Agradeço igualmente ao Sr. Rui Oliveira pelo empenho no apoio do trabalho *in situ* e no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil e pelo esforço na resolução de problemas.

À Câmara Municipal de Guimarães, agradeço pela disponibilidade de atendimento e o auxílio prestado no trabalho *in situ*.

À Liliana, agradeço especialmente pela presença e apoio constantes ao longo dos últimos cinco anos e pelas sempre pertinentes observações e sugestões.

Às minhas queridas amigas Sílvia e Raquel, um muito obrigada pelo companheirismo nas horas de trabalho e palavras amigas e de encorajamento.

Ao Hélder, ao Manuel e ao João agradeço pelos momentos de diversão e boa disposição e pela partilha e reflexão de ideias de trabalho.

A todos os meus amigos, obrigada pelo apoio e paciência e por me proporcionarem momentos de alegria.

Um muito obrigada ao Fernando, pelo apoio, compreensão, carinho e palavras apaziguadoras.

Por último, um agradecimento muito especial aos meus Pais e à minha querida Irmã, pelas palavras de incentivo, carinho e preocupação.

RESUMO

O crescimento urbano verificado nas últimas décadas tem contribuído para a degradação da qualidade da água em cursos naturais. As superfícies impermeáveis, características de áreas urbanas, impedem em larga escala a infiltração da precipitação no solo e, durante o período seco, estão sujeitas à acumulação de poluentes, devido à concentração de atividades antropogênicas. A ocorrência de precipitação conduz à lixiviação de poluentes pelas escorrências geradas, contribuindo assim para a degradação da qualidade da água do meio recetor.

A poluição por escorrências urbanas tem origem fundamentalmente em fontes difusas, que apresentam um comportamento variável no tempo e no espaço. Tendo ainda em conta a natureza estocástica da precipitação, estes aspetos resultam num incremento da variedade de poluentes descarregados nos meios hídricos recetores. Atendendo à importância desta problemática, o objetivo geral do presente trabalho é a estimação de poluentes em sistemas urbanos de drenagem de águas pluviais.

Com vista a atingir o objetivo, foi definido e monitorizado um caso de estudo, na cidade de Guimarães. A utilização de um amostrador automático permitiu recolher amostras de água e obter os hidrogramas das escorrências. A temperatura, o pH, o oxigénio dissolvido, a condutividade elétrica e os sólidos dissolvidos totais foram medidos *in situ*, imediatamente após a recolha das amostras. As concentrações de dureza total, amónio, nitrato, fósforo total, fosfato, zinco total, cobre total e ferro total foram analisadas no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil, utilizando um fotómetro multiparamétrico.

Os parâmetros de qualidade da água selecionados foram analisados com a finalidade essencial de analisar polutogramas, pela representação da variação da concentração e massa com o tempo, e de avaliar a ocorrência do fenómeno de “Primeiro Fluxo”.

Face à ausência de legislação específica, ao nível da qualidade das águas pluviais, comparou-se os valores obtidos com as normas de descarga de águas residuais, tendo-se verificado, por vezes, que esses valores eram superiores. O presente estudo reforça, portanto, a urgente necessidade de se estabelecerem limites de descarga e normas para a proteção dos meios hídricos recetores.

Palavras-Chave: ambiente urbano; escorrências urbanas; polutogramas; poluição difusa; sistemas pluviais.

ABSTRACT

The urban growth, that has characterized last decades, has contributed to the degradation of the quality water of natural resources. The impervious surfaces, characteristic of urban areas, reduce the infiltration and, during the dry season, are subject to the accumulation of pollutants, due to the concentration of anthropogenic activities. The occurrence of precipitation leaches the accumulated pollutants, generating the runoff, that contribute to the degradation of receiving water quality.

Urban runoff pollutants have origin mainly in diffuse sources, which vary in time and space. Moreover, due to the stochastic nature of precipitation, the pollutants discharged to water resources receivers are extremely variable. Given the importance of this issue, the general objective of this study is the estimation of urban runoff pollutant loads.

To achieve this goal, a case study was defined and monitored in the city of Guimarães. The collection of runoff samples and hydrograph was obtained through an automatic sampler with flow measurement. The temperature, pH, dissolved oxygen, electric conductivity and total dissolved solids were measured *in situ*, immediately after the sampling. The concentrations of total hardness, ammonia, nitrate, total phosphorus, phosphate, total zinc, total copper and total iron were analyzed by a multiparameter photometer at the laboratory.

The water quality parameters selected were analyzed with the essential purpose of analyzing polutographs, representing the temporal variation of concentration and mass, and evaluating the occurrence of the "First Flux" phenomena.

Since there is no specific legislation related to quality of stormwater, the obtained values were compared to the standards for wastewater discharge. It was observed that several concentrations are above these standards. This study suggests, therefore, the urgent need to establish discharge limits and standards for the protection of water resources receivers.

Keywords: diffuse pollution; polutographs; stormwater systems; urban environment; urban runoff.

ÍNDICE DO TEXTO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	ENQUADRAMENTO E RELEVÂNCIA DO TEMA	3
1.2	OBJETIVOS	5
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5
2	ESCORRÊNCIAS URBANAS	7
2.1	CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA	9
2.2	ORIGENS DA POLUIÇÃO	13
2.3	CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA	18
2.3.1	Transporte de poluentes	18
2.3.2	Concentrações médias e massas específicas do evento	20
2.3.3	Concentrações médias do local	21
2.4	AVALIAÇÃO DO “PRIMEIRO FLUXO”	22
2.5	METODOLOGIAS DE ESTIMAÇÃO DE MASSAS POLUENTES	30
2.5.1	Método Simplificado	30
2.5.2	Leis de <i>Build-up</i> e <i>Wash-off</i>	34
3	CASO DE ESTUDO	37
3.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	39
3.2	MONITORIZAÇÃO DE ESCORRÊNCIAS URBANAS	40
3.2.1	Introdução	40
3.2.2	Caracterização da área de estudo	45
3.2.3	Metodologia de monitorização	49
3.2.4	Caracterização qualitativa	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	INTRODUÇÃO	61
4.2	PARÂMETROS HIDRÁULICOS	63
4.2.1	Caudal	63

4.2.2	Volume	66
4.3	PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA	69
4.3.1	Temperatura	69
4.3.2	pH	71
4.3.3	Oxigênio Dissolvido	72
4.3.4	Dureza total	76
4.3.5	Sólidos Dissolvidos Totais	80
4.3.6	Azoto	88
4.3.6.1	Amônio e Nitrato	89
4.3.6.2	Azoto Inorgânico Total	93
4.3.7	Fósforo	104
4.3.7.1	Fósforo total e fosfato	104
4.3.7.2	Fósforo total	107
4.3.8	Ferro	114
4.3.9	Zinco	120
4.3.10	Cobre	125
4.4	ANÁLISE DA OCORRÊNCIA DE “PRIMEIRO FLUXO”	133
4.5	ESTIMAÇÃO DE CME, CML E MEE	135
4.6	ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS	139
5	CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	143
5.1	CONCLUSÕES	145
5.2	PROPOSTAS PARA DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	147
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Princípio dos eventos consecutivos	11
2.2	Hietograma da chuvada e hidrograma da escorrência	12
2.3	Efeitos da urbanização nos padrões de escoamento superficial	14
2.4	Hidrograma da escorrência e correspondentes polutogramas	19
2.5	Polutogramas e CME para três eventos	21
2.6	Exemplo de curvas $M=f(V)$	23
2.7	Zonas das curvas $M=f(V)$ em função do parâmetro b	25
2.8	Processos de <i>build-up</i> e <i>wash-off</i> em superfície urbana	35
3.1	Pormenor da área urbana de estudo – Rua do Rei Pegú	46
3.2	Pormenor da área urbana de estudo – Parque de Estacionamento das Hortas	46
3.3	Ponto de monitorização	46
3.4	Bacia contributiva e respetiva rede de drenagem de águas pluviais	47
3.5	Amostrador automático ISCO da série 6712	50
3.6	Descarregador triangular de 12”	50
3.7	Sonda de medição de caudal ISCO modelo 730	50
3.8	Módulo de comunicações GSM	51
3.9	Amostras de escorrências urbanas armazenadas numa câmara fria	52
3.10	Sistema de monitorização automático instalado <i>in situ</i>	52
3.11	Descarregador triangular de 12” colocado no interior do coletor de 600 mm	53
3.12	Medidores portáteis <i>Hach HQ 30D flexi</i> (a), <i>HI 8424</i> (b) e <i>HI 98129</i> (c)	55
3.13	Fotómetro multiparamétrico <i>HI 83200</i> – Medição de NO_3^-	56
4.1	Terminologia de cálculo adotada para a determinação de V_p e M_p	63
4.2	Hidrograma dos eventos 1, 2 e 3	65
4.3	Volume no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3	68
4.4	Volume integral para os eventos 1, 2 e 3	69
4.5	Temperatura nos eventos 1, 2 e 3	70
4.6	pH nos eventos 1, 2 e 3	72

4.7	Concentração de OD nos eventos 1, 2 e 3	74
4.8	Concentração de DT, DC e DM: (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3	78
4.9	Concentração de SDT nos eventos 1, 2 e 3	82
4.10	Massa de SDT no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3	84
4.11	Massa integral de SDT nos eventos 1, 2 e 3	85
4.12	Curvas $M=f(V)$ de SDT para os eventos 1, 2 e 3	86
4.13	Curvas $M=f(V)$ de SDT e localização das zonas definidas por Bertrand-Krajewski <i>et al.</i> (1998)	87
4.14	Concentração de NH_4^+ e NO_3^- : (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3	90
4.15	Frações de $NH_4^+ - N$ e $NO_3^- - N$ contidas em NIT: (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3	95
4.16	Concentração de $NH_4^+ - N$, $NO_3^- - N$ e NIT: (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3	97
4.17	Concentração de NIT nos eventos 1, 2 e 3	99
4.18	Massa de NIT no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3	100
4.19	Massa integral de NIT nos eventos 1, 2 e 3	101
4.20	Curvas $M=f(V)$ de NIT para os eventos 1, 2 e 3	102
4.21	Curvas $M=f(V)$ de NIT e localização das zonas definidas por Bertrand-Krajewski <i>et al.</i> (1998)	103
4.22	Concentração de P_{total} e PO_4^{3-} : (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3	106
4.23	Concentração de P_{total} nos eventos 1, 2 e 3	109
4.24	Massa de P_{total} no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3	109
4.25	Massa integral de P_{total} nos eventos 1, 2 e 3	111
4.26	Curvas $M=f(V)$ de P_{total} para os eventos 1, 2 e 3	112
4.27	Curvas $M=f(V)$ de P_{total} e localização das zonas definidas por Bertrand-Krajewski <i>et al.</i> (1998)	113
4.28	Concentração de Fe nos eventos 1, 2 e 3	115
4.29	Massa de Fe no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3	117
4.30	Massa integral de Fe nos eventos 1, 2 e 3	118
4.31	Curvas $M=f(V)$ de Fe para os eventos 1, 2 e 3	119
4.32	Curva $M=f(V)$ de Fe e localização das zonas definidas por Bertrand-Krajewski <i>et al.</i> (1998)	120

4.33	Concentração de Zn nos eventos 1, 2 e 3	122
4.34	Massa de Zn no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3	123
4.35	Massa integral de Zn nos eventos 1, 2 e 3	124
4.36	Curvas $M=f(V)$ de Zn para os eventos 1, 2 e 3	125
4.37	Concentração de Cu nos eventos 1, 2 e 3	127
4.38	Massa de Cu no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3	128
4.39	Massa integral de Cu nos eventos 1, 2 e 3	130
4.40	Curvas $M=f(V)$ de Cu para os eventos 1, 2 e 3	131
4.41	Curvas $M=f(V)$ de Cu e localização das zonas definidas por Bertrand-Krajewski <i>et al.</i> (1998)	132
4.42	CME de Fe, Cu e Zn para os eventos 1, 2 e 3	137
4.43	MEE de Fe, Cu e Zn para os eventos 1, 2 e 3	138

ÍNDICE DE TABELAS

2.1	Poluentes e respectivas fontes consideradas importantes	18
2.2	Tipologia das curvas $M=f(V)$ em função do parâmetro b	26
2.3	Distribuição das curvas $M=f(V)$ pelas zonas A, B e C para os SST	27
2.4	Intervalos de valores de PF_{30}	28
2.5	Valores de C_m para aplicação do método simplificado [mg/L]	32
3.1	Tratamento de resultados da monitorização de escoências urbanas	44
3.2	Características da bacia contributiva em estudo	48
3.3	Características da área impermeável da bacia contributiva em estudo	48
3.4	Coefficiente de escoamento ponderado para a bacia contributiva em estudo	49
3.5	Gama de medição, resolução, precisão e desvio típico dos equipamentos <i>Hach HQ 30D flexi, HI 8424 e HI 98129</i>	56
3.6	Métodos utilizados e respectivas especificações do fotómetro multiparamétrico <i>HI 83200</i>	58
4.1	Informação relativa à campanha experimental <i>in situ</i>	61
4.2	Hidrograma do evento 1	64
4.3	Hidrograma do evento 2	64
4.4	Hidrograma do evento 3	64
4.5	Volume no período de tempo e integral (evento 1)	66
4.6	Volume no período de tempo e integral (eventos 2 e 3)	67
4.7	Temperatura (evento 1)	70
4.8	Temperatura (eventos 2 e 3)	70
4.9	pH (evento 1)	71
4.10	pH (eventos 2 e 3)	71
4.11	Concentração de saturação de OD em função da temperatura da água	72
4.12	Temperatura e concentração de OD (evento 1)	73
4.13	Temperatura e concentração de OD (evento 2)	73
4.14	Temperatura e concentração de OD (evento 3)	73

4.15	$T_{\text{média}}$ e $OD_{\text{sat médio}}$ obtidos para os eventos 1, 2 e 3	76
4.16	Concentração de DT, DC e DM (evento 1)	76
4.17	Concentração de DT, DC e DM (eventos 2 e 3)	77
4.18	Resultados obtidos para os SDT no evento 1	81
4.19	Resultados obtidos para os SDT no evento 2	81
4.20	Resultados obtidos para os SDT no evento 3	81
4.21	SDT – Variação de massa integral no evento	87
4.22	Valores de PF_{20} , PF_{30} , PF_{50} e $PF_{30/80}$ de SDT	88
4.23	Concentração de NH_4^+ e NO_3^- (evento 1)	89
4.24	Concentração de NH_4^+ e NO_3^- (eventos 2 e 3)	89
4.25	Q_{min} , $Q_{\text{máx}}$, C_{min} e $C_{\text{máx}}$ e correspondentes instantes de tempo t	92
4.26	Concentração de NH_4^+ , $NH_4^+ - N$, NO_3^- , $NO_3^- - N$ e NIT (evento 1)	94
4.27	Concentração de NH_4^+ , $NH_4^+ - N$, NO_3^- , $NO_3^- - N$ e NIT (evento 2)	94
4.28	Concentração de NH_4^+ , $NH_4^+ - N$, NO_3^- , $NO_3^- - N$ e NIT (evento 3)	94
4.29	Resultados obtidos para o NIT no evento 1	98
4.30	Resultados obtidos para o NIT no evento 2	98
4.31	Resultados obtidos para o NIT no evento 3	98
4.32	NIT – Variação de massa integral no evento	103
4.33	Valores de PF_{20} , PF_{30} , PF_{50} e $PF_{30/80}$ de NIT	104
4.34	Concentração de P_{total} e PO_4^{3-} (evento 1)	104
4.35	Concentração de P_{total} e PO_4^{3-} (eventos 2 e 3)	105
4.36	Resultados obtidos para o P_{total} no evento 1	107
4.37	Resultados obtidos para o P_{total} no evento 2	108
4.38	Resultados obtidos para o P_{total} no evento 3	108
4.39	P_{total} – Variação da massa integral no evento	113
4.40	Valores de PF_{20} , PF_{30} , PF_{50} e $PF_{30/80}$ de P_{total}	114
4.41	Resultados obtidos para o Fe no evento 1	114
4.42	Resultados obtidos para o Fe no evento 2	114
4.43	Resultados obtidos para o Fe no evento 3	115
4.44	Fe – Variação de massa integral no evento	119
4.45	Valores de PF_{20} , PF_{30} , PF_{50} e $PF_{30/80}$ de Fe	120
4.46	Resultados obtidos para o Zn no evento 1	121

4.47	Resultados obtidos para o Zn no evento 2	121
4.48	Resultados obtidos para o Zn no evento 3	121
4.49	Resultados obtidos para o Cu no evento 1	125
4.50	Resultados obtidos para o Cu no evento 2	126
4.51	Resultados obtidos para o Cu no evento 3	126
4.52	Cu – Variação de massa integral no evento	132
4.53	Valores de PF ₂₀ , PF ₃₀ , PF ₅₀ e PF _{30/80} de Cu	132
4.54	Valores de PF ₂₀ , PF ₃₀ e PF ₅₀ para os SDT, NIT, P _{total} , Fe e Cu	134
4.55	Instante de tempo em que ocorrem Q _{máx} e C _{máx} de SDT, NIT, P _{total} , Fe e Cu	135
4.56	Valores de PF _{30/80} para os SDT, NIT, P _{total} , Fe e Cu	135
4.57	CME e CML para os SDT, NIT, P _{total} , Fe, Zn e Cu	137
4.58	MEE para os SDT, NIT, P _{total} , Fe, Zn e Cu	138
4.60	Gama de valores obtidos para os nutrientes na A3, Sto Tirso, (Ramísio <i>et al.</i> , 2010) e no presente caso de estudo	140
4.59	Gama de valores obtidos nas estradas nacionais (Barbosa <i>et al.</i> , 2011) e no presente caso de estudo	141

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

C_e	Coeficiente de escoamento	Adimensional
C	Concentração de uma substância	ML^{-3}
Cu	Cobre	
E	Desvio entre a curva $M=f(V)$ e o bissetor	Adimensional
Fe	Ferro	
H	Nível de água na conduta de recolha de águas pluviais	L
M	Massa de uma substância	M
M_i	Massa integral	M
M_p	Massa no período de tempo	M
M_t	Massa total	M
NH_3	Amónia	
NH_4^+	Amónio	
N_{total}	Azoto total	
PO_4^{3-}	Fosfato	
P_{total}	Fósforo total	
Q	Caudal	L^3T^{-1}
T	Temperatura	$^{\circ}C$
V	Volume de água de escoamentos urbanos	L^3
V_i	Volume integral	L^3
V_p	Volume no período de tempo	L^3
V_t	Volume total	L^3
Y_B	Ordenada do bissetor da curva $M=f(V)$	Adimensional
Zn	Zinco	
Δt	Período de tempo	T

Siglas

CBO Carência Bioquímica de Oxigénio

CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigénio aos 5 dias	
CE	Condutividade Elétrica	
CEE	Comunidade Económica Europeia	
CME	Concentração Média do Evento	ML ⁻³
CML	Concentração Média do Local	ML ⁻³
CQO	Carência Química de Oxigénio	
DC	Dureza Cálcica	
DM	Dureza Magnésiana	
DQA	Diretiva Quadro da Água	
DT	Dureza Total	
EPA	Do inglês <i>Environmental Protection Agency</i>	
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais	
EUA	Estados Unidos da América	
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	
MEE	Massa Específica do Evento	ML ⁻²
NIT	Azoto Inorgânico Total	
NSQD	Do inglês <i>National Stormwater Quality Database</i>	
NURP	Do inglês <i>Nation Urban Runoff Program</i>	
OD	Oxigénio Dissolvido	
PF	Primeiro Fluxo	
PSA	Período Seco Antecedente	
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais	
SS	Sólidos Suspensos	
SST	Sólidos Suspensos Totais	
VLE	Valor Limite de Emissão	
VMA	Valor Máximo Admissível	
VmA	Valor Mínimo Admissível	

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO E RELEVÂNCIA DO TEMA

Segundo a *United Nations Population Division* (2010), pela primeira vez na História, em 2009, cerca de 50% da população mundial vivia em áreas urbanas. Em 1950, este número rondava os 30%, prevendo-se que, em 2050, 70% da população esteja a viver em cidades. Neste sentido, as taxas atuais de crescimento urbano atingem os valores mais altos de sempre da História, podendo-se apenas efetuar um paralelo histórico com o crescimento em algumas cidades da Europa durante a Revolução Industrial no século XVIII (Matos, 2000). Este crescimento acentuado, num curto período de tempo, provocou profundas alterações no ciclo hidrológico natural, que afetaram a qualidade de vida da população e geraram impactos nos recursos hídricos. Segundo Marsalek (1992), citado por Matos (2000), a urbanização tem implicado a crescente impermeabilização da cobertura superficial, originando um aumento acentuado dos caudais de ponta e dos volumes de escoamento superficial e, portanto, sido responsável pelo aumento da probabilidade de ocorrência de inundações. Por outro lado, a concentração de atividades humanas em ambiente urbano tem promovido a acumulação de substâncias que, em situações de precipitação, são lixiviadas pelas escorrências geradas, contribuindo de forma significativa para a deterioração da qualidade dos meios recetores. Assim, por um lado, é crescente a necessidade de tomar medidas de controlo dos caudais de cheia e, por outro lado, é urgente promover o controlo adequado da poluição com origem em escorrências urbanas.

Adicionalmente, a urbanização das bacias hidrográficas tem impacto ao nível do ciclo hidrológico natural, na medida em que promove a redução do grau de infiltração e aumento dos caudais de ponta devido às mudanças na superfície; a diminuição de zonas de retenção; a mudança nas condições da evapotranspiração à medida que a cobertura vegetal é removida e, por fim, a redução do tempo de permanência da água nos pontos de recolha, resultado do aumento das áreas impermeáveis ou da construção eficiente do sistema de drenagem (WEF/ASCE, 1998).

A manutenção dos padrões de qualidade necessários, face às crescentes pressões com origem nas atividades urbanas, requer a concepção, o planeamento, o desenvolvimento de projetos e, por fim, a construção e operação de infraestruturas adequadas. O controlo e gestão das redes urbanas de drenagem de águas pluviais, ao nível dos parâmetros quantitativos, têm sido objeto de profundos estudos, destacando-se alguns estudos realizados, mais recentemente, na Europa por Djordjević *et al.* (2011) e Villareal *et al.* (2004) e nos Estados Unidos da América por Gallien *et al.* (2011). Contrariamente, o controlo e gestão ao nível dos parâmetros qualitativos não têm

acompanhado o desenvolvimento verificado ao nível dos quantitativos. Todavia, nos últimos anos tem-se assistido a uma crescente preocupação da comunidade técnica e científica com a qualidade das águas pluviais em meio urbano. A poluição destas águas afeta significativamente os seus potenciais usos (abastecimento doméstico, irrigação, recreação, etc.) e a qualidade dos meios hídricos recetores. O número de estudos neste âmbito tem vindo a aumentar, referindo-se a título de exemplo estudos realizados na Europa por Gromaire-Mertz *et al.* (1999), Bergbäck *et al.* (2000), Gnecco *et al.* (2004), Zgheib *et al.* (2012) e os avanços significativos alcançados pelos EUA com a realização de programas a nível nacional pela *United States Environmental Protection Agency*, dos quais se destacam o *Nation Urban Runoff Program* (NURP) e o *National Stormwater Quality Database* (NSQD).

Em meio urbano, a escorrência da poluição forma-se com a precipitação. A água proveniente da precipitação dissolve os poluentes atmosféricos, escorre pelas superfícies impermeáveis (coberturas de edifícios, ruas, estradas, parques de estacionamento, etc.), transportando os poluentes aí existentes, até a um sistema de drenagem e daí para um meio recetor (rios, lagos ou águas costeiras) ou diretamente até ao meio recetor (Furumai *et al.*, 2011), onde parte dos poluentes são retidos em solução ou pelos sedimentos. Este mecanismo de transporte dos poluentes é apontado por Pitt *et al.* (1995) como o principal responsável pela introdução de poluentes, provenientes de fontes difusas, no meio recetor.

As fontes de poluição em meio urbano têm sido categorizadas em fontes pontuais e difusas (Atassi *et al.*, 2003). A maioria dos estudos realizados sobre poluição difusa tem evidenciado principalmente os nutrientes, pelo seu papel no processo de eutrofização, e os sedimentos. Contudo, e tal como refere Ramísio (2007) é importante considerar nestes estudos os metais pesados e os micropoluentes orgânicos, nomeadamente quando se consideram os seus efeitos nocivos na saúde humana. Ao contrário dos compostos orgânicos, alguns compostos metálicos caracterizam-se pela sua persistência no meio ambiente, não sendo facilmente degradados. Como consequência, Ramísio (2007) refere que os metais pesados podem gerar impactos agudos, caracterizados pela concentração ou atividade, e impactos crónicos, caracterizados pela acumulação de massa.

As águas pluviais com origem em meio urbano podem causar problemas nos meios recetores associados quer à sua natureza quantitativa quer à sua natureza qualitativa. Atassi *et al.* (2003) refere mesmo que o velho paradigma de apenas controlar o escoamento para mitigar os prejuízos

causados por inundações tem de ser estendido para incorporar a prevenção da deterioração da qualidade da água.

1.2 OBJETIVOS

A urbanização e a intensificação de atividades humanas incrementam a variedade e a quantidade de poluentes descarregados nos meios recetores, afetando a qualidade da água e os ecossistemas aquáticos. Atendendo a esta problemática, define-se como objetivo geral do presente trabalho a estimação de poluentes em sistemas urbanos de drenagem de águas pluviais.

Como objetivos específicos referem-se:

- a identificação das fontes de poluição da água em ambiente urbano;
- a definição de parâmetros quantitativos e qualitativos para o estudo de sistemas de drenagem de águas pluviais, em meio urbano, que possam ter impacto nos meios hídricos adjacentes;
- a análise e seleção do local mais adequado para um caso de estudo;
- a definição de uma metodologia *in situ* para caracterização de hidrogramas e da variação temporal das concentrações de poluentes presentes na escorrência;
- a definição de uma metodologia de análise qualitativa de amostras de água, recolhidas *in situ*;
- a análise crítica das concentrações e massas de poluentes, identificadas no caso de estudo, com a informação encontrada na literatura.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A Dissertação está organizada em cinco capítulos, incluindo o presente capítulo que serve de introdução à Dissertação, cujos conteúdos são descritos resumidamente nos parágrafos que se seguem.

O **Capítulo 2** é dedicado ao enquadramento do tema em estudo, dando-se ênfase à problemática das “Escorrências Urbanas”, nomeadamente à sua caracterização quantitativa e qualitativa, às origens da poluição, à avaliação do fenómeno de “Primeiro Fluxo” e às metodologias correntes de estimação de massas poluentes.

O **Capítulo 3**, intitulado de “Caso de Estudo”, inicia com uma breve contextualização do tema da qualidade das águas pluviais ao nível legislativo, seguindo-se uma descrição de conceitos relacionados com a monitorização de águas de escorrências urbanas. Este capítulo prossegue com a descrição da área urbana selecionada para o caso de estudo e a metodologia de monitorização implementada *in situ*, concluindo com a apresentação e descrição dos parâmetros de qualidade da água selecionados para a análise das amostras recolhidas *in situ* e da respetiva metodologia de medição.

No **Capítulo 4** são apresentados e discutidos os resultados obtidos com a realização do caso de estudo. Numa primeira fase, são analisados os resultados relativos a parâmetros hidráulicos e, numa segunda fase, os relativos a parâmetros de qualidade da água. Na parte final do capítulo, procede-se a uma análise global do fenómeno de “Primeiro Fluxo”, à estimação da concentração média do evento, da massa específica do evento e da concentração média do local e, por último, a uma análise crítica dos resultados obtidos.

No **Capítulo 5** apresentam-se um resumo e as principais conclusões de todo o trabalho. São ainda apresentadas algumas limitações, reservas e pontos fracos do trabalho e, por fim, propostas para desenvolvimentos futuros no domínio de investigação da presente Dissertação.

Capítulo 2

ESCORRÊNCIAS URBANAS

2.1 CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA

As escorrências urbanas referem-se ao fluxo, gerado pela precipitação, que escoam superficialmente através de terrenos, coberturas de edifícios, arruamentos, etc. e que promove a lixiviação de substâncias, acumuladas pela concentração de atividades humanas. Assim, a precipitação pode ser entendida como a causa da poluição, mas também como o meio de transporte de poluentes de escorrências (Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010). Por este motivo, é fulcral explorar o conceito de precipitação, relacionando-o com a correspondente escorrência.

O ciclo hidrológico, vulgarmente conhecido por ciclo da água, refere-se à evolução contínua da água na Hidrosfera, apresentando as seguintes fases principais: evaporação, transpiração, precipitação, escoamento superficial e escoamento subterrâneo. A precipitação abrange todas as águas meteorológicas que caem sobre a terra, tanto no estado líquido (chuva), como no estado sólido (neve, granizo, geada). Após a ocorrência da precipitação, as águas pluviais iniciam o seu percurso para zonas de menor energia. Durante este percurso, uma parte da água volta para a atmosfera por evaporação e transpiração, outra passa a constituir o escoamento subterrâneo por efeito da infiltração e outra parte ainda pode ser retida por interceção ou retenção em depressões naturais ou artificiais. Resta apenas a parte que constitui o escoamento superficial, cujo controlo e encaminhamento, em meio urbano, é assegurado pelos sistemas de drenagem de águas pluviais. Este escoamento superficial é o que dá origem às escorrências urbanas. Sousa (1983) citado em Abreu (1983) afirma que os processos que levam à formação de escoamento, em zonas urbanas, por intermédio da precipitação são complexos, devido aos inúmeros fatores intervenientes, tais como os climáticos, o tipo de ocupação do solo e a configuração da bacia de drenagem.

De acordo com o fenómeno meteorológico que deu origem às precipitações (convecção térmica, relevo e ação frontal de massas de ar), estas podem-se classificar em precipitações convectivas, orográficas e frontais. Para a compreensão da noção de precipitação importa conhecer as suas características fundamentais: altura e intensidade de precipitação, duração e frequência.

A altura de precipitação, normalmente representada pela letra h e relativa a um tempo de precipitação t , é a altura, medida na vertical, da lâmina de água horizontal acumulada sobre uma superfície plana e impermeável, referente a todas as chuvadas que caíram nesse mesmo tempo t . Assim, admite-se que não há perdas de qualquer natureza. Para medir a altura de precipitação

utilizam-se pluviómetros ou udómetros.

A intensidade de precipitação, i , é a derivada da altura de precipitação em ordem ao tempo (Eq. 2.1).

$$i = \frac{dh}{dt} \quad (2.1)$$

Em que,

i é a intensidade de precipitação [LT^{-1}];

h é a altura de precipitação [L].

A quantificação da precipitação pode ser representada por um gráfico, designado por hietograma, que relaciona a intensidade média de precipitação com o tempo.

A duração da precipitação é outra grandeza importante para a sua caracterização. Corresponde ao período de tempo desde o início até ao fim da precipitação.

A noção de frequência de precipitação está associada ao facto de ser um fenómeno do tipo aleatório. A sua previsão, na maioria dos problemas, é realizada com recurso a uma análise estatística de dados históricos, que permite verificar com que frequência ocorreram, a uma determinada intensidade, estimando as probabilidades teóricas da sua ocorrência. O conhecimento desta grandeza é importante, por exemplo, em projetos associados a aproveitamento de recursos hídricos e de controlo de caudais de cheia originados por chuvas intensas.

As três grandezas anteriormente descritas estão interligadas pelas curvas Intensidade /Duração /Frequência (IDF), que podem ser usadas para construir as denominadas “chuvadas de projeto” (Ramísio, 2007), a considerar em estudos relativos à drenagem de águas pluviais. As curvas IDF, em Portugal, estão preconizadas no Regulamento Geral dos Sistemas Públicos e Prediais de Abastecimento de Água e Drenagem de Águas Residuais (MOPTC, 1995) e foram obtidas através da análise estatística de séries históricas de registos udográficos para um número elevado de anos. Neste regulamento, Portugal é dividido em três regiões pluviométricas (A, B e C) às quais correspondem as curvas IDF, que permitem obter a intensidade de precipitação referente a um dado tempo de precipitação e período de retorno.

A variação da precipitação com o tempo é analisada, geralmente, pela divisão da precipitação em chuvadas consecutivas, estudadas estatisticamente de forma independente, identificando-se

o período mais curto sem chuva entre duas chuvadas. Este período é designado por “Período Seco Antecedente” (PSA) (Ramísio, 2007).

Na análise das escorrências geradas pela precipitação, a independência entre dois fenómenos consecutivos é mais complexa do que entre chuvadas consecutivas, pois depende da distância e do transporte. Em geral, as escorrências independentes exigem um PSA maior do que o exigido para as chuvadas, devido ao desfasamento temporal entre o momento da precipitação e o momento em que as escorrências atingem a secção em estudo. Concluiu-se que o padrão da escorrência é dependente não só da chuvada, como também das características da bacia hidrográfica e dos processos hidráulicos envolvidos (Ramísio, 2007).

Um evento é então uma escorrência que pode ser tratada estatisticamente como um fenómeno independente. O princípio dos eventos consecutivos é representado de forma gráfica na Figura 2.1.

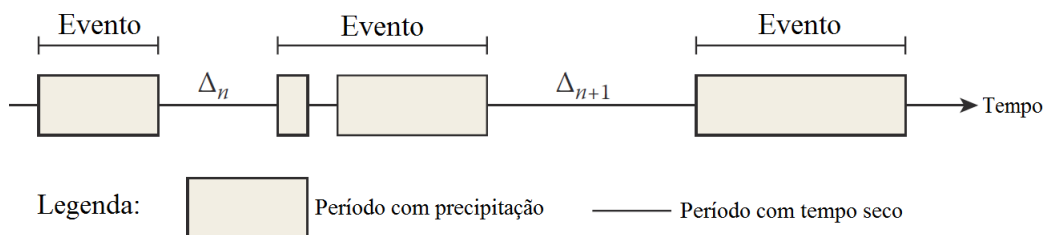


Figura 2.1: Princípio dos eventos consecutivos
(adaptada de Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010)

Analisadas as variações da precipitação e respetiva escorrência com o tempo, é importante referir a variação do caudal da escorrência durante a chuvada, em função do tempo. Esta variação é traduzida pelo hidrograma da escorrência, que é diretamente influenciado pela intensidade de precipitação e, conseqüentemente, pelo hietograma da chuvada (Figura 2.2).

O hidrograma de escorrência permite determinar o volume de água escoado ao fim de determinado período de tempo. No caso de uma superfície plana completamente impermeável, toda a precipitação contribui para a escorrência e o volume da chuvada é relacionado com o caudal da escorrência pelas Eqs. 2.2 e 2.3.

$$dV = Q(t) dt = i(t) A dt \quad (2.2)$$

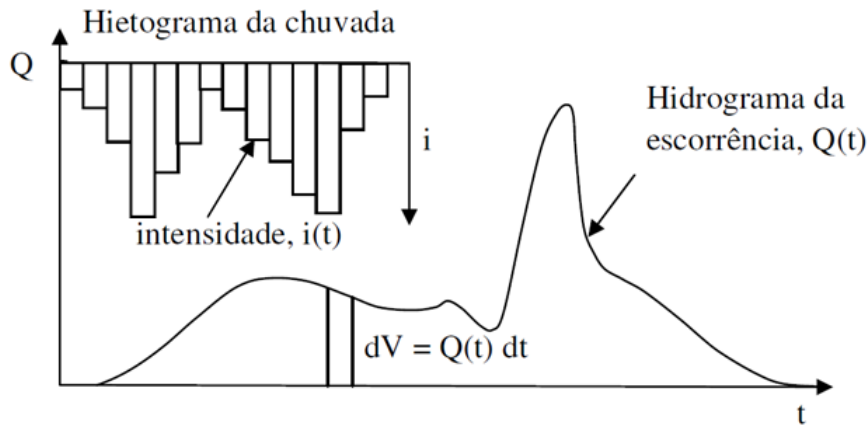


Figura 2.2: Hietograma da chuvada e hidrograma da escoência
(adaptada de Ramísio, 2007)

$$V = \int_0^t i(t) A dt \quad (2.3)$$

Em que,

V é o volume total da precipitação [L^3];

Q é o caudal da escoência [L^3T^{-1}];

A é a área da bacia hidrográfica [L^2].

No entanto, verifica-se que em casos reais nem toda a precipitação é transformada em escoência, o que se explica pelo movimento e troca de água nos seus diferentes estados físicos que ocorre na Hidrosfera (ciclo hidrológico). A precipitação que efetivamente contribui para o caudal de escoência designa-se por precipitação eficaz, à qual está associada o conceito de altura eficaz de precipitação, traduzida pela Eq. 2.4.

$$h_e = \frac{V'}{A} \quad (2.4)$$

Em que,

h_e é a altura eficaz de precipitação [L];

V' é o volume total de água que contribui para o caudal de escoência [L^3].

A razão entre a altura eficaz e a altura total de precipitação define o coeficiente de escoamento para um determinado período (Eq. 2.5). Este coeficiente depende das características da bacia

(tempo de concentração, capacidade de retenção, permeabilidade, etc.), da pluviosidade e dos intervalos de tempo escolhidos.

$$C_e = \frac{h_e}{h} \quad (2.5)$$

Em que,

C_e é o coeficiente de escoamento;

h é a altura total de precipitação [L].

Concluiu-se, portanto, que em casos reais o volume da escorrência, V' , correspondente à área abaixo do hidrograma, é menor do que o volume total da precipitação, V , no intervalo de tempo t . Assim, V' pode ser representado pela Eq. 2.6. Esta conclusão revela-se da maior importância no estudo da relação entre o hidrograma de precipitação e a variação temporal dos caudais numa dada secção de estudo.

$$V' < A \int_0^t i(t) dt \quad (2.6)$$

O aumento de superfícies impermeáveis, em meio urbano, provoca alterações no hidrograma da escorrência (Figura 2.3), na medida em que proporciona a diminuição da infiltração e o aumento do volume e da velocidade de escoamento com redução do tempo de pico e aumento do caudal de pico (Parkinson *et al.*, 2005). O estudo geológico dos solos e subsolos, tendo em vista a sua classificação segundo a maior ou menor permeabilidade, é da maior importância, pois tal característica influencia a rapidez de crescimento das cheias (Ribeiro, 1987).

2.2 ORIGENS DA POLUIÇÃO

O processo de urbanização conduziu à construção de inúmeras infraestruturas, como estradas, arruamentos, edifícios comerciais, institucionais e residenciais, que progressivamente aumentaram o número de superfícies impermeáveis, diminuindo a infiltração de água no solo.

A definição de tipos relevantes de superfícies de drenagem, em meio urbano, constitui um ponto importante, na medida em que os tipos de poluentes acumulados, em superfícies impermeáveis

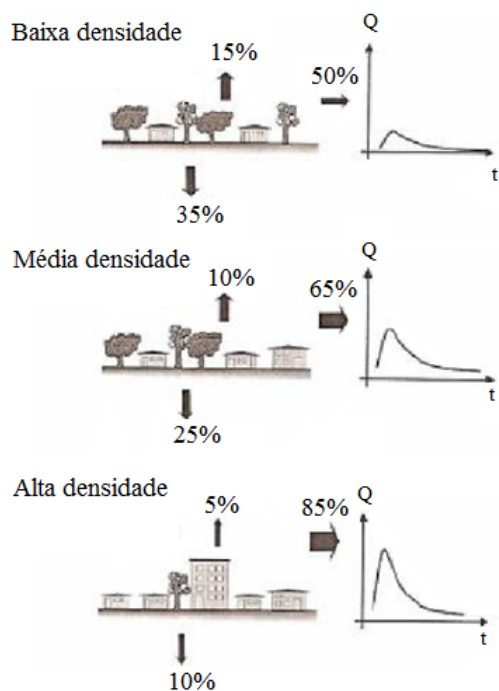


Figura 2.3: Efeitos da urbanização nos padrões de escoamento superficial (adaptada de Parkinson *et al.*, 2005)

e semipermeáveis, e respectiva concentração na escorrência diferem em cada um. Por exemplo, é de esperar que as escorrências rodoviárias apresentem maior concentração de metais pesados e hidrocarbonetos do que as escorrências das coberturas de edifícios.

Os poluentes presentes nas escorrências urbanas têm origem, em sentido lato, no incremento de superfícies impermeáveis e atividades humanas. Aliás, estes fatores têm promovido a acumulação de poluentes que em, situações de precipitação são lixiviados pelas escorrências, e o aumento da variedade e quantidade de poluentes descarregados nos meios recetores, afetando a qualidade da água e os ecossistemas aquáticos. Mais especificamente, a poluição das escorrências em meio urbano provém fundamentalmente de fontes difusas (Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010). Estas não estão associadas a um ponto específico de descarga de poluentes, apresentando daí uma maior dificuldade de identificação, caracterização e tratamento. A poluição resultante é um fenómeno descontínuo e de grande dispersão espacial, atendendo a que o transporte dos poluentes está intimamente ligado ao ciclo hidrológico. As fontes difusas apresentam ainda um carácter intermitente, pois o transporte dos poluentes pelas escorrências está dependente da precipitação que é um fenómeno aleatório. De acordo com Ramísio (2007), em estudos recentes, as fontes difusas têm sido apontadas como responsáveis por uma significativa parte dos polu-

entes presentes nos meios hídricos. A complexidade das fontes difusas ainda acresce pela sua ligação com as características físicas da bacia hidrográfica.

As fontes difusas das escorrências urbanas podem ser subdivididas em fontes estacionárias e móveis (Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010). As fontes móveis mais importantes estão ligadas aos veículos, em particular à degradação dos pneus, queima parcial do combustível, desgaste dos travões, etc.. A degradação dos pavimentos rodoviários e do mobiliário urbano e a erosão dos solos são exemplos de fontes estacionárias (Ramísio, 2007).

A atmosfera também contribui para o aparecimento de poluentes em escorrências urbanas, pois serve como meio de transporte e, até certo ponto, de transformação de poluentes. O transporte pode ocorrer a curta e longa distâncias, sendo relevante em ambos os casos. No entanto, é uma fonte poluidora considerada secundária em meio urbano, pois a abordagem pragmática e muitas vezes usada é a de relacionar a poluição com as atividades locais de elevada densidade populacional, tais como de lazer, industriais, comerciais, etc.. O escoamento de telhados inclui principalmente poluentes provenientes da atmosfera e, em comparação com o escoamento de ruas, é tipicamente menos poluído, pois não sofre a influência das atividades humanas. Os poluentes que aparecem na atmosfera são maioritariamente gases, aerossóis e partículas sólidas suspensas. Podem ser provenientes de fontes estacionárias e/ou móveis, situadas a uma longa distância da bacia hidrográfica em estudo. Por exemplo, a queima do combustível e as emissões industriais contribuem para o aumento de substâncias poluidoras na atmosfera. Estas podem ser transferidas para as superfícies urbanas, em condições de precipitação ou tempo seco, constituindo parte das escorrências (Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010).

Além das fontes supramencionadas, podem ainda ser consideradas outras, mais específicas, como manuseamento inapropriado de materiais (por exemplo, derramamentos de resíduos industriais), acidentes (por exemplo, colisão de veículos seguida de fogo) e atividades ilegais. Apesar de a probabilidade de inserirem poluentes em meio urbano ser menor, comparativamente com as outras fontes, estas podem dar origem a picos extremos e inesperados de cargas poluentes, resultando em efeitos ambientais agudos.

Os principais poluentes presentes em escorrências urbanas e respetivas concentrações típicas são assuntos que têm vindo a ser estudados, cada vez com mais afinco, sobretudo pela realização de estudos de monitorização em vários centros urbanos do mundo.

Um poluente pode ser considerado como um elemento cuja concentração é maior do que aquela que apresenta naturalmente na água, ar e solo. Chiew *et al.* (1997) e Hvitved-Jacobsen *et al.* (2010) apresentam e descrevem os seguintes grupos de poluentes e contaminantes comuns em escoamentos urbanos:

- **Sedimentos:** Os sedimentos, muitas vezes representados pela sua fração não sedimentável (SS), apresentam-se normalmente associados a outros poluentes e a sua origem está relacionada, em geral, à degradação de outros materiais. A sua concentração em escoamentos urbanos é tipicamente duas a dez vezes superior à concentração em zonas agrícolas e florestais.
- **Nutrientes:** Estes elementos, essenciais à vida dos organismos, quando apresentam níveis excessivos podem afetar o balanço natural do ecossistema. Os nutrientes principais a considerar são o azoto e fósforo, que podem aparecer na forma dissolvida ou associadas a partículas de sedimentos. O fósforo aparece dissolvido essencialmente na forma de fosfato (PO_4^{3-}) e o azoto na forma de amónia (NH_3), amónio (NH_4^+) e azoto oxidado (nitrito, NO_2^- , e nitrato, NO_3^-). A forma particulada do azoto é principalmente orgânica. O azoto Kjeldahl total é o composto usado para quantificar o azoto orgânico total e a amónia. O aparecimento dos nutrientes está associado, em parte, à utilização de fertilizantes em campos agrícolas. Deste modo, a concentração de nutrientes em áreas agrícolas, geralmente, é um pouco maior do que em áreas urbanas. Todavia, a concentração de fósforo total (P_{total}) em escoamentos urbanos é tipicamente duas a dez vezes superior à concentração em áreas florestais e a concentração de N_{total} em escoamentos urbanos é duas a cinco vezes superior à concentração em bacias não urbanizadas.
- **Matéria orgânica:** Os detritos orgânicos biodegradáveis, como os restos de alimentos em decomposição e os resíduos de jardins, contribuem para a depleção do oxigénio nas águas pluviais, o que afeta a atividade e sobrevivência dos microrganismos aeróbios, plantas e animais presentes no meio recetor. O parâmetro mais comum para a medição da matéria orgânica biodegradável é a carência bioquímica de oxigénio (CBO), sendo, por vezes, também usado o carbono orgânico total. A CQO mede a matéria orgânica degradável e o rácio CBO/CQO é uma medida de biodegradabilidade, em que $CBO/CQO > 0,5$ indica uma biodegradabilidade da ordem de grandeza de águas residuais domésticas. A matéria orgânica biodegradável encontrada em superfícies urbanas e rodoviárias é geralmente

dominada por matéria vegetal. Os níveis de CQO e CBO em escorrências urbanas são caracteristicamente duas a cinco vezes superiores aos níveis em zonas agrícolas e florestais.

- **Metais pesados:** Os principais metais pesados considerados são o Cu, Pb, Zn e Cd. O Cr e o Ni são outros metais pesados usados com frequência para caracterização qualitativa de águas pluviais. No caso de escorrências urbanas, o Fe, apesar de não ser um metal pesado, é um constituinte que ocorre tipicamente em concentrações relativamente elevadas, podendo adsorver um número relevante de poluentes. A concentração de metais pesados em áreas urbanas é geralmente muito superior à concentração em áreas rurais, pois as suas origens estão essencialmente ligadas à intensificação de atividades humanas.
- **Micropoluentes orgânicos:** Têm origem num grande número de fontes e são o resultado do uso generalizado de diferentes materiais e produtos químicos em casa, na indústria e no setor dos transportes. Apesar de estas substâncias serem lançadas ao ambiente em quantidades reduzidas, a sua acumulação no ecossistema causa efeitos tóxicos a longo prazo. Os pesticidas, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), os fenóis e os bifenilos policlorados são alguns exemplos de micropoluentes orgânicos mais correntes. Os HPA aparecem em áreas urbanas, devido à massificação do uso do automóvel e outros meios de transportes, estando sobretudo associados ao uso de óleos e gorduras em veículos.
- **Microrganismos patogénicos:** Incluem as bactérias, vírus e protozoários. A presença destes microrganismos não se reduz às águas residuais, pois aparecem, em menor grau, nas águas pluviais, devido a erros de ligação nas redes de drenagem de águas residuais e mista e pela contribuição fecal de animais domésticos e selvagens. Os indicadores de bactérias mais usados são os coliformes totais e fecais, estreptococos fecais, *Escherichia coli* e enterococos intestinais.

A identificação dos poluentes relevantes, em termos do seu impacto e quantidade, em escorrências urbanas é geralmente mais complexa do que em águas residuais domésticas afluentes a estação de tratamento de águas residuais (ETAR), cujas origens são por norma pontuais. No entanto, Hvitved-Jacobsen *et al.* (2010) referem que as escorrências são caracterizadas fortemente por substâncias inorgânicas, associadas a uma fração sólida, e tipicamente apresentam um reduzido teor de matéria orgânica biodegradável.

Tendo por base um alargado número de investigações realizadas em diferentes países, foi possível associar fontes específicas a determinados poluentes (Tabela 2.1). De salientar que as condições locais desempenham um papel primordial para a seleção dos parâmetros de interesse e, por esse motivo, num caso de estudo, a lista apresentada deve ser aplicada com o devido cuidado e sujeita a alterações sempre que a área urbana contemple, por exemplo, novos materiais e medidas de controlo das fontes de poluição. É de realçar que o tráfego de veículos está associado ao aparecimento de um grande número de metais pesados e micropoluentes orgânicos nas escorrências urbanas. O Cu, Pb, Zn e Cd, e, por vezes, o Ni e Cr, são considerados os metais pesados mais importantes associados às fontes móveis e estacionárias do tráfego de veículos (Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010). Há também vários fatores que condicionam o grau de poluição relacionado com o tráfego, tais como o volume de tráfego, a manutenção das estradas e veículos e os materiais usados para a construção dos mesmos.

Tabela 2.1: Poluentes e respetivas fontes consideradas importantes

(adaptada de Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010; Chiew *et al.*, 1997 e Zoppou, 2000)

Poluente	Fonte
Azoto	Fertilizantes agrícolas, excreções de animais, atmosfera
Fósforo	Excreções humanas e animais (na forma de fosfato), atmosfera
Cobre	Produção de aço, coberturas de edifícios e tubos em cobre, fungicidas, veículos (peças do motor e travões)
Crómio	Incineração de resíduos, galvanostegia, sistemas sépticos, veículos (peças do motor e travões)
Cádmio	Galvanostegia, tintas, baterias descartadas, corrosão de tubos galvanizados, desgaste de pneus, fertilizantes
Chumbo	Gasolina com chumbo, tubos em chumbo, baterias descartadas, desgaste de pneus e travões, óleo de lubrificação para veículos
Mercúrio	Amalgamas, equipamentos elétricos, fungicidas, revestimentos de espelhos
Zinco	Estruturas rodoviárias, desgaste de pneus
Níquel	Óleo lubrificante e combustível diesel para veículos

2.3 CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA

2.3.1 Transporte de poluentes

As escorrências urbanas são apontadas como o principal mecanismo de transporte de poluentes (Pitt *et al.*, 1995 e Zoppou, 2000). A intensidade e duração da precipitação, o tempo que decorreu desde o último evento de precipitação e as características da bacia hidrográfica afetam a quantidade e o transporte de poluentes (Ramísio, 2007).

O transporte de poluentes numa dada escorrência urbana, ao longo de um determinado período de tempo, pode ser representado graficamente por um polutograma. Os polutogramas podem representar a variação da concentração ou da massa do poluente com o tempo. Ramísio (2007) refere que a primeira representação é proveitosa no estudo de efeitos agudos, usualmente associados a eventos com baixa probabilidade de ocorrência, podendo ser necessário analisar séries temporais amplas, não forçosamente com uma elevada resolução temporal. Por sua vez, a segunda representação é mais indicada para o estudo de efeitos cumulativos ou balanços de massa, nos quais pode ser suficiente determinar a quantidade anual ou sazonal de água descarregada e o correspondente valor médio da concentração da poluição, sendo importante considerar todas as chuvadas significativas.

Na Figura 2.4 são apresentados esquematicamente os polutogramas descritos, associados ao hidrograma da escorrência, para uma dada chuvada.

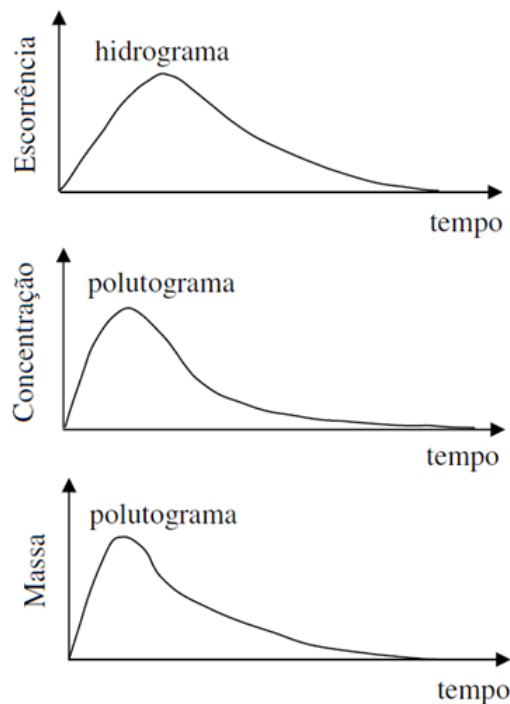


Figura 2.4: Hidrograma da escorrência e correspondentes polutogramas
(adaptada de Ramísio, 2007)

2.3.2 Concentrações médias e massas específicas do evento

As concentrações e massas específicas de poluentes podem variar entre eventos de escoamentos, num mesmo local, na medida em que as precipitações e as respectivas escoamentos geradas são um fenómeno aleatório. A maior ou menor intensidade da chuva, assim como a sua duração afetam o volume de água do escoamento e, conseqüentemente, a quantidade de poluentes transportados. Então, para um dado local, é necessário estudar um número de eventos que possibilite definir uma concentração e massa específica características dos poluentes nesse local (Ramísio, 2007).

Neste contexto, é importante apresentar e definir duas noções usadas para caracterizar a variação entre eventos da concentração e massa específica de constituintes das escoamentos urbanas (Ramísio, 2007 e Quin *et al.*, 2010):

- Concentração Média do Evento (CME): Concentração média de um dado constituinte na escoamento, para o evento estudado, ponderada pelo caudal;
- Massa Específica do Evento (MEE): Massa integral de um dado constituinte, por unidade de área, durante o período de análise.

A CME é um conceito importante para avaliar o impacto das escoamentos nos meios recetores e projetar medidas de gestão e controlo (Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010). Pode ser definida como a razão entre a massa total de um poluente, medido num dado local, durante um evento de duração t , e o volume total da escoamento descarregada durante o evento (Sansalone e Buchberger, 1997; Charbeneau e Barretti, 1998 em Lee *et al.*, 2002), tal como apresentado na Eq. 2.7.

$$CME = \frac{M}{V} = \frac{\int_0^t C_t Q_t dt}{\int_0^t Q_t dt} \cong \frac{\sum C_t Q_t \Delta t}{\sum Q_t \Delta t} \quad (2.7)$$

Em que,

M é a massa total de um determinado constituinte;

V é o volume total de água de escoamentos durante o evento;

C_t é a função que representa a concentração do poluente ao longo do tempo;

Q_t é a função que representa a variação do caudal ao longo do tempo;

Δt é o intervalo de tempo discreto.

A CME refere-se a todo o evento e não tem em conta fenómenos como o PF (Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010). Representa a concentração média do poluente para esse mesmo evento, relacionando-se, por isso, com o respetivo polutograma da escorrência urbana (Figura 2.5).

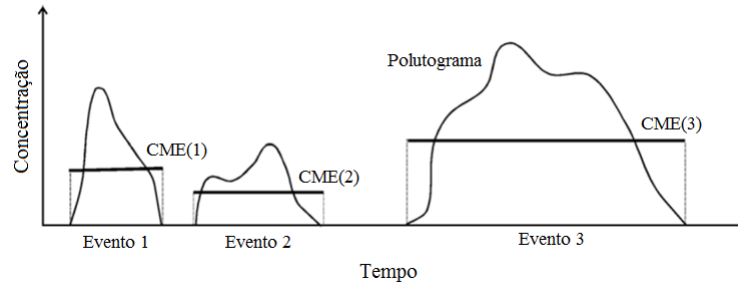


Figura 2.5: Polutogramas e CME para três eventos
(adaptada de Göbel *et al.*, 2006)

A MEE, calculada segundo a Eq. 2.8, pode ser utilizada para o controlo da massa total de poluentes numa determinada bacia hidrográfica.

$$MEE = \frac{M}{A} = \frac{\int_0^t C_t Q_t dt}{A} \cong \frac{\sum C_t Q_t \Delta t}{A} \quad (2.8)$$

Em que,

A é a área da bacia hidrográfica.

2.3.3 Concentrações médias do local

As escorrências urbanas apresentam ainda concentrações de poluentes muito variadas de local para local. Cada local tem um padrão de escoamento específico, influenciado por inúmeros fatores, tais como: condições climáticas, características físicas da bacia hidrográfica, categorias do uso do solo, atividades humanas, etc.. Neste contexto, apresenta-se o conceito de Concentração Média do Local (CML), definido como a concentração de um determinado constituinte que caracteriza um local, em termos do valor médio, para todos os eventos aí ocorridos (Ramísio, 2007 e Quin *et al.*, 2010).

A CML, sendo uma concentração característica de um local, é calculada com base num determinado número de valores de CME desse local. Hvitved-Jacobsen *et al.* (2010) apresentam três

métodos para estimar o valor da CML: o método da média aritmética, da média ponderada e do valor mediano.

De acordo com o método da média aritmética, o valor da CML é determinado pela Eq. 2.9. Dependendo do número total de eventos n , o valor de CML pode ser fortemente influenciado, por exemplo, por eventos com valores de CME elevados e volumes de escoamento reduzidos. O método da média ponderada não apresenta essa limitação, pois considera o volume de escoamento V na equação de cálculo (Eq. 2.10), referindo-se diretamente a um balanço de massa. Por último, o método do valor mediano, tal como o anterior, não é sensível a altos valores de CME.

$$CML = \frac{\sum_{j=1}^n CME}{n} \quad (2.9)$$

$$CML = \frac{\sum_{j=1}^n CME \cdot V}{\sum_{j=1}^n V} \quad (2.10)$$

2.4 AVALIAÇÃO DO “PRIMEIRO FLUXO”

Os poluentes, transportados pelas escorrências urbanas, aparecem normalmente em concentrações variadas durante um evento. A concentração dos poluentes é frequentemente maior no período inicial de um evento do que durante as fases posteriores do mesmo evento. Este fenómeno, designado por “Primeiro Fluxo” (PF), tem sido referenciado e estudado por diversos autores, com maior frequência nos últimos 20 anos (Gupta e Saul, 1996; Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998; Lee e Bang, 2000; Lee *et al.*, 2002; Li-ying *et al.*, 2007; etc.), estando relacionado com a ocorrência do pico da concentração do poluente antes do pico de caudal.

O fenómeno do PF, para uma dada escorrência, pode ser quantificado a partir do caudal e do transporte de poluentes relativos acumulados (Ramísio, 2007). As curvas $M=f(V)$ representam a massa relativa (M) de poluente em função do volume relativo (V) de escorrência. Estas variáveis adimensionais indicam a razão entre o valor integral num determinado instante e o valor total

verificado no final do evento. Na Figura 2.6 é apresentado um exemplo de curva $M=f(V)$ com a indicação do bissetor, que traduz uma concentração de poluentes constante ao longo do evento, caso puramente teórico, dado que essa concentração tende a variar significativamente ao longo do mesmo.

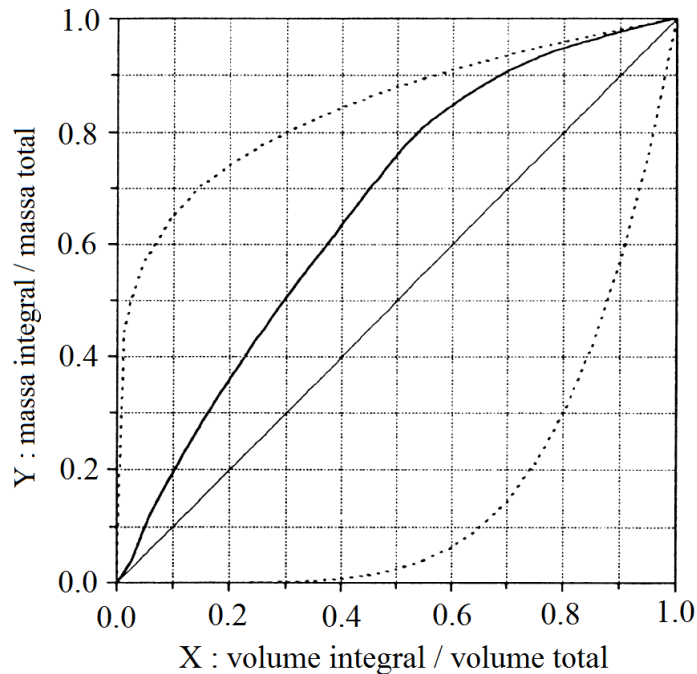


Figura 2.6: Exemplo de curvas $M=f(V)$
(adaptada de Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998)

Regra geral, as curvas $M=f(V)$ podem ser aproximadas por uma função exponencial, de acordo com a Eq. 2.11. Esta aproximação é usualmente satisfatória para um coeficiente de determinação (r^2) igual ou superior a 0,9 (Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998). O parâmetro b , designado por coeficiente de PF (Lee *et al.*, 2002), indica o desvio entre a curva $M=f(V)$ e o bissetor e pode ser facilmente calculado por uma regressão linear (Eq. 2.12). Bertrand-Krajewski *et al.* (1998) reportam que quanto menor o valor de b , mais pronunciado é o PF, dado que a principal porção da massa poluente total é transportada pela primeira porção do volume total. De acordo com a base de dados francesa QASTOR, não foi identificada uma relação evidente entre os valores de b e a inclinação da superfície de drenagem, a altura de precipitação, a sua intensidade máxima em 5 minutos e o período seco antecedente (Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998). Estes resultados estão de acordo com observações anteriores (Geiger, 1984), segundo as quais parece não haver uma forma padrão de hietograma que conduz a uma maior probabilidade de ocorrência de baixos valores de b . Contudo, os hietogramas com vários picos sucessivos, que conduzem

a hidrogramas com picos sucessivos bem definidos, geralmente originam curvas $M=f(V)$ mais próximas do bissetor, do que os hietogramas que conduzem a um hidrograma com um único pico (Menacher e Augustin, 1992 em Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998). Atualmente, e devido ao desenvolvimento tecnológico ao nível dos equipamentos de medição dos diversos parâmetros, são cada vez mais frequentes estudos que apresentam curvas $M=f(V)$, elaboradas a partir de medições temporais contínuas, com dezenas ou centenas de valores, em vez do número habitual e limitado (tipicamente 5 a 15) de amostras recolhidas durante um evento. Este facto conduz ao aparecimento de curvas mais representativas mas, ao mesmo tempo, com configurações mais complexas, que não podem ser descritas pelo único parâmetro da função exponencial mencionada acima (Métadier e Bertrand-Krajewski, 2012).

$$F(X) = X^b \quad (2.11)$$

$$\ln(F(X)) = b \ln(X) \quad (2.12)$$

De acordo com Lee e Bang (2000), relacionando o rácio acumulativo adimensional da massa $[M_i/\sum M_i]$ com o do volume $[V_i/\sum V_i]$, é possível inferir acerca da existência do fenómeno de PF (Eqs. 2.13 e 2.14).

$$\frac{[M_i/\sum M_i]}{[V_i/\sum V_i]} > 1 : \text{ocorre PF} \quad (2.13)$$

$$\frac{[M_i/\sum M_i]}{[V_i/\sum V_i]} \leq 1 : \text{não ocorre PF} \quad (2.14)$$

Geiger (1987) sugere que o PF ocorre quando a inclinação da curva inicial $M=f(V)$ é maior do que a inclinação do bissetor (45°), apesar de assumir que é apenas significativo quando a distância máxima entre a curva e o bissetor é maior do que 0,2. Por sua vez, Bertrand-Krajewski *et al.* (1998) sugerem que o fenómeno deve ser definido não só pelo desvio da curva ao bissetor, como também pela posição dessa distância no eixo do rácio acumulativo adimensional do volume, pois a distância maior do que 0,2 pode-se situar em qualquer parte da curva, o que pode não corresponder necessariamente à primeira porção do volume total. Gupta e Saul (1996) propõem uma abordagem diferente ao conceito de PF, dado que consideram a distância máxima entre o rácio acumulativo adimensional da massa e o do volume, representada

num gráfico em que o eixo das abscissas corresponde à razão entre o tempo integral e o tempo total do evento. A diferença entre a representação gráfica proposta por Gupta e Saul (1996) e as curvas $M=f(V)$ é a inclusão da variável tempo. Porém, esta variável está também implícita nas curvas $M=f(V)$, pois o tempo aumenta à medida que a curva se desenvolve.

Bertrand-Krajewski *et al.* (1998) propõem um critério mais estrito, denominado de $PF_{30/80}$, considerando que o fenômeno é significativo quando pelo menos 80% da massa de poluente é transportada nos primeiros 30% do volume de escoamento. Este critério corresponde também a valores de b inferiores a 0,185 (quanto menor o valor de b , mais pronunciado é o PF). Tendo como ponto de partida diferentes pares de valores (X, Y) com X ou Y igual a 0,30 ou 0,80, a aproximação dada pela função exponencial (Eq. 2.11) e os resultados de Geiger (1984), Bertrand-Krajewski *et al.* (1998) definiram 6 zonas para a curva $M=f(V)$, simétricas em relação ao bissetor, que estão relacionadas com o parâmetro b , como mostra a Figura 2.7 e a Tabela 2.2. Os mesmos autores sugerem a elaboração de um estudo estatístico das curvas $M=f(V)$ para estimar a frequência do fenômeno de PF, segundo o critério 30/80. A frequência é definida pela razão entre o número de curvas com PF e o número total de curvas, obtidas durante um longo período de tempo (maior do que 6 meses), para uma dada bacia hidrográfica e poluente.

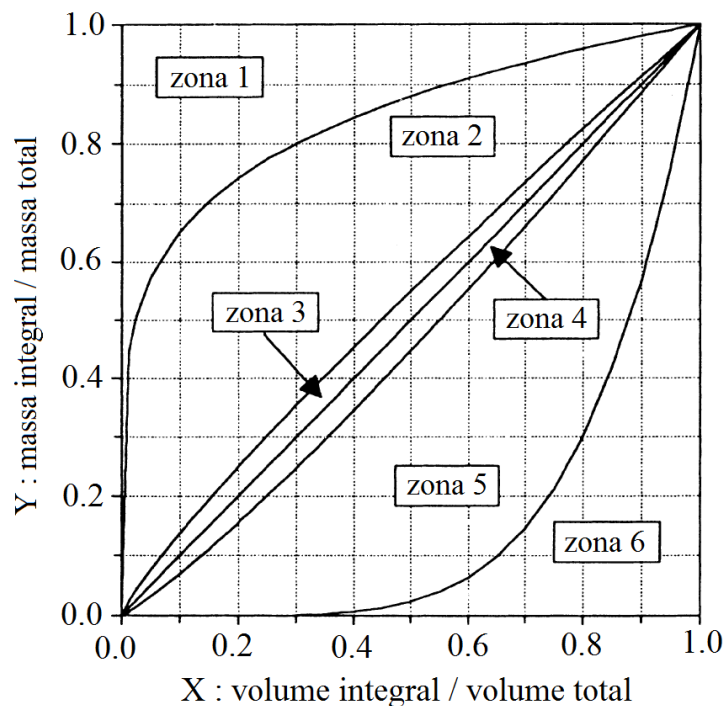


Figura 2.7: Zonas das curvas $M=f(V)$ em função do parâmetro b
(adaptada de Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998)

Tabela 2.2: Tipologia das curvas $M=f(V)$ em função do parâmetro b

(adaptada de Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998)

	Valor de b	Zona	Desvio entre $M=f(V)$ e bissetor	
$b < 1$	$0 < b \leq 0,185$	1	Positivo	Alto
	$0,185 < b \leq 0,862$	2		Médio
	$0,862 < b \leq 1,000$	3		Insignificante
$b > 1$	$1,000 < b \leq 1,159$	4	Negativo	Insignificante
	$1,159 < b \leq 5,395$	5		Médio
	$5,395 < b \leq +\infty$	6		Alto

Com o objetivo de facilitar comparações entre estudos, Lacour (2009) propôs apenas 3 zonas (A, B e C) para a curva $M=f(V)$, com base nas 6 zonas definidas por Bertrand-Krajewski *et al.* (1998). As 3 zonas propostas são igualmente simétricas em relação ao bissetor e as suas curvas limites são também funções exponenciais. No estudo elaborado em França por Métadier e Bertrand-Krajewski (2012), foi usada esta classificação baseada em 3 zonas. A zona A incluiu eventos com uma grande porção de massa transportada por uma pequena fração de volume de escoamento, a zona B incluiu eventos com uma porção de massa similar à de volume e, por fim, a zona C incluiu eventos com uma pequena porção de massa transportada por uma grande fração de volume de escoamento. O conceito de PF enquadra-se na zona A, pois se um dado número de curvas se localiza frequentemente nesta zona, significa que pequenos volumes são suficientes para interceptar uma determinada fração de massa de poluentes. A distribuição das curvas $M=f(V)$ pelas zonas A, B e C, obtida no mesmo estudo para os sólidos suspensos totais (SST), encontra-se sumarizada na Tabela 2.3. Os resultados obtidos nas duas bacias hidrográficas são similares, concluindo-se que a maioria das curvas, mais de 70%, se localiza na zona C e apenas 7–8% se localiza na A, o que aponta para uma baixa ocorrência do fenómeno de PF. Uma análise pormenorizada às curvas $M=f(V)$ revelou que a sua concavidade se altera no início do evento; tal facto justifica-se pelo atraso temporal do transporte de poluentes em relação ao caudal. Apesar de a zona A conter uma baixa percentagem de curvas, verificou-se que este fenómeno aparece de forma expressiva nessa zona. Métadier e Bertrand-Krajewski (2012) concluem que as séries contínuas temporais do caudal e da concentração de poluentes apresentam uma dinâmica diferente e complexa para a maioria dos eventos estudados. Neste sentido, acrescentam que estes resultados devem ser usados para a modelação de polutogramas, pois a maioria dos modelos correntes baseia-se simplesmente nos conceitos de *build-up* e *wash-off*. De facto, a modelação de séries contínuas temporais, em forma de polutogramas, gera novas questões sobre a estrutura e calibração da modelação atual.

Tabela 2.3: Distribuição das curvas $M=f(V)$ pelas zonas A, B e C para os SST

(adaptada de Métadier e Bertrand-Krajewski, 2012)

Bacia hidrográfica	N.º total de curvas	Zona A	Zona B	Zona C
Chassieu	263	8%	13%	79%
Ecully	239	7%	21%	72%

Deletic (1998) e Ramísio (2007) referem também o critério PF_{20} , em que é definido um valor de PF_{20} , que representa a massa poluente relativa transportada pelos primeiros 20% do volume de escorrência. Outros estudos apontam critérios semelhantes a estes, como o critério PF_{30} (Li-qing *et al.*, 2007) ou PF_{50} (Qin *et al.*, 2010).

A acumulação de poluentes, principalmente em forma particulada, nas superfícies urbanas tem vindo a aumentar e ocorre, em parte, pela erosão e ressuspensão quando o caudal aumenta no início do escoamento (Ramísio, 2007). Esta acumulação e consequente lixiviação, pela precipitação, pode constituir um dos fatores explicativos para a ocorrência do fenómeno PF. Ramísio (2007) aponta os fatores que afetam a magnitude do PF num dado local, sendo eles a duração do período seco antecedente à chuvada, a duração e intensidade da chuvada.

Ao avaliar a existência do fenómeno de PF é necessário considerar a origem dos poluentes e a sua velocidade de transporte ao longo da bacia hidrográfica. Assim, as escorrências das superfícies impermeáveis alcançam primeiramente o emissário para o meio hídrico do que as escorrências das superfícies semipermeáveis e permeáveis. Consequentemente, é de esperar que o fenómeno ocorra, com maior probabilidade, numa bacia com grande área de superfícies impermeáveis. Desta forma, a ocorrência do PF depende não só das características da precipitação, como também das características da bacia hidrográfica (Papa, 2000 e Deletic, 1998 em Maestre *et al.*, 2005).

É expectável que o pico de concentrações de constituintes ocorra geralmente durante os períodos de pico de caudal e de maior energia de precipitação. Contudo, em áreas pavimentadas relativamente pequenas é provável que haja sempre um curto período inicial em que as concentrações são relativamente altas, estando associadas à lixiviação das substâncias acumuladas (Pitt, 1987 citado em Maestre *et al.*, 2005). Este curto período inicial com altas concentrações pode ser disfarçado por períodos de precipitação intensa, que podem ocorrer num período mais tardio do evento. Maestre *et al.* (2005) afirma ainda que o fenómeno de PF é observado com maior probabilidade se a precipitação, durante um evento, ocorrer a intensidades relativamente

constantes em áreas pavimentadas e com um sistema de drenagem do tipo separativo. O autor acrescenta ainda que se o pico de caudal ocorrer num período mais tardio do evento, o PF provavelmente não será notado. Tal não sucede se o pico de intensidade da precipitação ocorrer no início do evento.

Li-qing *et al.* (2007), num estudo elaborado na cidade de Wuhan na China, com o objetivo de avaliar o fenómeno de PF em escoamentos urbanos, concluíram que, no período inicial, os intervalos entre os picos de concentração de poluentes e os picos de caudal foram menores em chuvadas com maior intensidade do que em chuvadas com menor intensidade. Os autores estudaram a evolução da concentração dos SST, carência química de oxigénio (CQO), N_{total} e P_{total} . Os intervalos obtidos para as massas de poluentes relativas, transportados pelos primeiros 30% do volume de escoamento (PF_{30}), são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Intervalos de valores de PF_{30}

(adaptada de Li-qing *et al.*, 2007)

Parâmetro	PF_{30} (%)
SST	52,2 – 72,1
CQO	53,0 – 65,3
N_{total}	40,4 – 50,6
P_{total}	45,8 – 63,2

Refira-se também o estudo elaborado por Lee e Bang (2000), na Coreia do Sul, para caracterização de escoamentos urbanos, com conclusões pertinentes acerca do fenómeno de PF. Os autores reportaram, pela observação de hidrogramas e polutogramas de 9 bacias de drenagem, a existência de PF em bacias com área inferior a 100 hectares e com mais de 80% de áreas impermeáveis. No entanto, observaram que o pico de concentração de poluentes ocorre após o pico do caudal em bacias com área superior a 100 hectares e com mais de 50% de áreas permeáveis. Neste estudo e, com base nos resultados obtidos em todos os eventos, foi apresentado um diagrama padrão, com a caracterização do PF, para materiais particulados e dissolvidos, que mostra que o fenómeno ocorre mais fortemente à medida que a área da bacia hidrográfica diminui e a intensidade da precipitação aumenta. Os autores referem ainda que existe uma tendência de resposta diferente para os materiais particulados e dissolvidos, que necessita de ser objeto de estudo mais profundo.

Na continuação do estudo realizado em 2000, Lee *et al.* (2002) elaboraram um novo estudo

experimental focado essencialmente na análise do fenómeno de PF em 13 bacias urbanas, com áreas residenciais e industriais, da Coreia do Sul. Os autores concluíram que o fenómeno é mais pronunciado em bacias com menores áreas e não foi detetada nenhuma relação entre o PF e o PSA. Adicionalmente, concluíram que a magnitude do PF é maior em alguns poluentes (por exemplo, nos sólidos suspensos – SS – em áreas residenciais), e menor em outros (por exemplo, CQO em áreas industriais). A propósito das categorias de uso do solo impermeáveis, Qin *et al.* (2010) num estudo experimental elaborado na cidade de Shenzhen, na China, concluíram que as áreas residenciais são as que apresentam o maior efeito do PF, mas que outras categorias, como áreas industriais e estradas, apresentam alguns efeitos de PF, especialmente em eventos de precipitação intensa.

No programa NSQD, Maestre *et al.* (2005) concluíram que o fenómeno de PF não estava presente em todas as categorias de uso do solo e constituintes estudados. As áreas comerciais e residenciais são as que tendem a mostrar este fenómeno, especialmente se o pico da precipitação ocorrer próximo do início do evento. Ao contrário do inicialmente esperado, os resultados obtidos mostraram que o fenómeno ocorre em menos de 50% das amostras recolhidas em áreas impermeáveis. A justificação para esta conclusão pode residir nas variações das condições da precipitação, durante diferentes eventos e em amostras que não representam a duração completa do escoamento. Relativamente aos constituintes analisados, concluiu-se que todos os metais pesados mostraram concentrações mais elevadas no início do evento na categoria comercial de uso do solo. Da mesma forma, todos os nutrientes, à exceção do azoto total (N_{total}) e ortofosfato, apresentaram concentrações mais elevadas no início, mas em áreas residenciais. O fenómeno de PF não foi observado para a população de bactérias.

Deletic (1998) analisou os valores de PF_{20} , usando métodos estatísticos com múltiplas regressões, registados em duas bacias hidrográficas: Miljakovac na Sérvia e Lund na Suécia. Para os SS e condutividade registados nas escorrências urbanas foi observado um efeito de PF leve em ambas as bacias. Em média, os primeiros 20% do volume de escorrência transportam apenas 25,5% da massa de SS em Miljakovac e 30,8% em Lund, onde 33,8% dos eventos têm um valor de PF_{20} maior do que 40%. Relativamente à condutividade, a ocorrência do PF é mais suave: a percentagem de eventos com um valor de PF_{20} maior do que 40% em Miljakovac é de 13 e em Lund de 7,3. Contrariamente, não foi reportado nenhum efeito para o pH e temperatura. A autora concluiu que um efeito forte de PF observado no fim do sistema de drenagem não é provável estar associado a um fenómeno de PF de entrada no sistema, mas sim a processos de

transformação e transporte de poluentes durante o percurso da água no sistema.

De acordo com WEF/ASCE (1998), este fenómeno tem sido observado em bacias relativamente pequenas, mas a sua existência em bacias maiores é menos clara. Chiew *et al.* (1997) reforça a ideia de que o PF é mais evidente em bacias pequenas e áreas impermeáveis, referindo que em bacias maiores, o tempo que cada poluente leva a alcançar uma determinada secção pode ser diferente, o que origina um PF não tão notório. Apesar do crescente interesse da comunidade científica na realização de programas de investigação acerca do PF, são vários os estudos que o referem como um assunto controverso (Deletic, 1998; Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998, Zhang *et al.*, 2011), sendo, no entanto, clara a complexidade associada ao mesmo e a multiplicidade de observações a que está sujeito, demonstrada, por exemplo, pelos inúmeros critérios definidos para a sua identificação. Porém, é de salientar a importância do estudo do fenómeno, pois pode ser usado para determinar a fração de volume de escoamento poluído que é necessário interceptar para reduzir, numa determinada percentagem, as massas de poluentes, interferindo, por este motivo, com a seleção de tecnologias de tratamento apropriadas das águas pluviais. Li-qing *et al.* (2007) sugere mesmo que o controlo deste fenómeno constitui uma medida crítica na redução da poluição das escorrências urbanas.

2.5 METODOLOGIAS DE ESTIMAÇÃO DE MASSAS POLUENTES

A estimação de massas poluentes baseia-se no conhecimento da variação temporal da precipitação e, respetivos caudais de escorrências, e das concentrações de poluentes. No presente subcapítulo serão apresentados e explicados dois dos métodos mais conhecidos e usados para a estimação de massas poluentes: o método simplificado e as leis de *build-up* e *wash-off*.

2.5.1 Método Simplificado

O método simplificado, desenvolvido por Schueler (1987), permite estimar as massas poluentes de escorrências em meio urbano e áreas desenvolvidas.

O método baseia-se numa equação empírica que exige uma quantidade modesta de informação, nomeadamente a área de drenagem, a cobertura impermeável da bacia, as concentrações de poluentes do escoamento das águas pluviais e a precipitação anual (McCarthy, 2008). Este

método aplica-se usualmente a bacias hidrográficas pequenas, com área inferior a 2,5 km², e pode ser usado para planeamento local. Adicionalmente, o método possibilita o cálculo das massas poluentes para as seguintes categorias do uso do solo: residencial, comercial e industrial (EPA, 2004).

O método foi desenvolvido usando os dados resultantes do estudo NURP na cidade de Washington e da análise de dados nacionais do NURP. No entanto, as equações resultantes deste estudo podem ser aplicadas em qualquer zona dos EUA (EPA, 2004). Pela sua simplicidade e generalidade, o método é adequado para auxiliar o processo de decisão ao nível do planeamento.

Segundo o método simplificado, a massa poluente é estimada pela Eq. 2.15 (EPA, 2004).

$$L_P = H_R P_j R_V C_m A / 98,6 \quad (2.15)$$

Em que,

- L_P é a massa de poluente no intervalo de tempo em estudo [kg];
- H_R é a quantidade de chuva correspondente à profundidade total de chuva que caiu durante o intervalo de tempo em estudo [mm];
- P_j é a percentagem de chuva, durante o intervalo considerado, que produz escoamento. Este parâmetro é usado para contabilizar os eventos de precipitação, durante o intervalo, que são tão pequenos que não produzem escoamento apreciável. As chuvas resultantes destes pequenos eventos ou são intercetadas e armazenadas antes de criar escoamento ou evaporam. Se a equação está a ser usada para um evento de chuva única, P_j deve ser definido como igual a zero;
- R_V é o coeficiente de escoamento;
- C_m é a concentração média ponderada do poluente no escoamento [mg/L]. Este valor varia de acordo com a categoria de uso do solo (urbano, suburbano, industrial, florestal e vias de transporte). Os valores propostos para C_m de acordo com vários estudos realizados e para cada poluente são apresentados na Tabela 2.5;
- A é a área do desenvolvimento local [ha];
- 98,6 é o fator de conversão de unidade.

Tabela 2.5: Valores de C_m para aplicação do método simplificado [mg/L]

(adaptada de Schueler, 1987 em EPA, 2004)

Pollutant	National Urban Highway Runoff	New Suburban NURP Sites (Washington, DC)	Older Urban Areas (Baltimore)	Central Business District (Washington, DC)	National NURP Study Average	Hardwood Forest (Northern Virginia)
Phosphorus						
Total	-	0.26	1.08	-	0.46	0.15
Ortho	-	0.12	0.26	1.01	-	0.02
Soluble	0.59	0.16	-	-	0.16	0.04
Organic	-	0.10	0.82	-	0.13	0.11
Nitrogen						
Total	-	2.00	13.6	2.17	3.31	0.78
Nitrate	-	0.48	8.9	0.84	0.96	0.17
Ammonia	-	0.26	1.1	-	-	0.07
Organic	-	1.25	-	-	-	0.54
TKN	2.72	1.51	7.2	1.49	2.35	0.61
COD	124.0	35.6	163	-	90.8	>40.0
BOD ₅	-	5.1	-	36	11.9	-
Metals						
Zinc	0.380	0.037	0.397	0.250	0.176	-
Lead	0.550	0.018	0.389	0.370	0.180	-
Copper	-	-	0.105	-	0.047	-

TKN = total Kjeldahl nitrogen; COD = chemical oxygen demand; BOD₅ = biochemical oxygen demand.

No método simplificado, o coeficiente de escoamento, R_V , é calculado com base na impermeabilidade da bacia hidrográfica, segundo a Eq. 2.16 (EPA, 2004).

$$R_V = 0,05 + 0,009 I_a \quad (2.16)$$

Em que,

I_a é a percentagem de área impermeável na bacia hidrográfica.

O método simplificado permite estimar as massas poluentes de compostos químicos, como um produto do volume do escoamento anual e concentração de poluentes, usando a Eq. 2.17 (McCarthy, 2008).

$$L = 0,226 RCA \quad (2.17)$$

Em que,

- L é a massa anual [libras];
 R é o escoamento anual [polegadas];
 C é a concentração do poluente [mg/L];
 A é a área [acres];
 0,226 é o fator de conversão de unidade.

O método simplificado permite ainda estimar as massas de bactérias, segundo a Eq. 2.18, ligeiramente diferente da Eq. 2.17, para ter em conta as diferenças de unidades (McCarthy, 2008).

$$L = 0,00103 RCA \quad (2.18)$$

Em que,

- L é a massa anual [mil milhões de colónias];
 R é o escoamento anual [polegadas];
 C é a concentração da bactéria [col/100 mL];
 A é a área [acres];
 0,00103 é o fator de conversão de unidade.

No método simplificado, o escoamento anual, R , é calculado com base no coeficiente de escoamento, R_V , segundo a Eq. 2.19 (McCarthy, 2008).

$$R = PP_j R_V \quad (2.19)$$

Em que,

- R é o escoamento anual [polegadas];
 P é a precipitação anual [polegadas];
 P_j é a percentagem de chuva, durante o intervalo considerado, que produz escoamento;
 R_V é o coeficiente de escoamento.

O método simplificado é considerado o mais adequado para a avaliação e comparação das mudanças de massas poluentes de diferentes usos do solo e de diferentes cenários de gestão de águas pluviais, uma vez que fornece estimativas de exportação de poluentes próximas do valor real. Todavia, este método é inapropriado para a avaliação de cenários relativamente parecidos como, por exemplo, a comparação de um cenário com 34,3% de cobertura vegetal com um de 36,9% (McCarthy, 2008). Além disso, só é adequado a uma escala de bacia de desenvolvimento local ou sub-bacia. Para a análise de bacias hidrográficas maiores e mais complexas devem ser utilizadas modelações mais sofisticadas.

2.5.2 Leis de *Build-up* e *Wash-off*

Os fenômenos de *build-up* e *wash-off* estão intimamente ligados ao transporte dos poluentes pelas escorrências urbanas. O *build-up* inclui um largo número de processos complexos, como a deposição, a erosão eólica e a limpeza de ruas, que ocorrem durante o período seco e conduzem à acumulação de poluentes nas superfícies semi-permeáveis e impermeáveis. Tendo em conta a complexidade e variabilidade do fenômeno, a sua formulação matemática baseia-se em equações empíricas, que devem ser calibradas segundo os dados relevantes do local. Por sua vez, o *wash-off* inclui processos de erosão, ressuspensão e transporte dos poluentes, acumulados nessas áreas, pela sua incorporação nas escorrências geradas pela precipitação (Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010). Estes conceitos são fundamentais para prever a massa específica poluente e a sua variabilidade numa dada bacia hidrográfica. A poluição das águas pluviais pode, então, ser vista como um processo ocorrendo em duas fases: *build-up* e *wash-off*, tal como ilustrado pela Figura 2.8.

Bryant *et al.* (2000) referem que os processos de *build-up* e *wash-off* podem ser estimados utilizando uma distribuição exponencial. De acordo com Sartor e Boyd (1972) citado por Bryant *et al.* (2000), a distribuição de *build-up* dos sólidos é dada em função dos dias secos antecedentes pela Eq. 2.20.

$$P_t = P_i + (P \times A - P_i)(1 - e^{-kt}) \quad (2.20)$$

Em que,

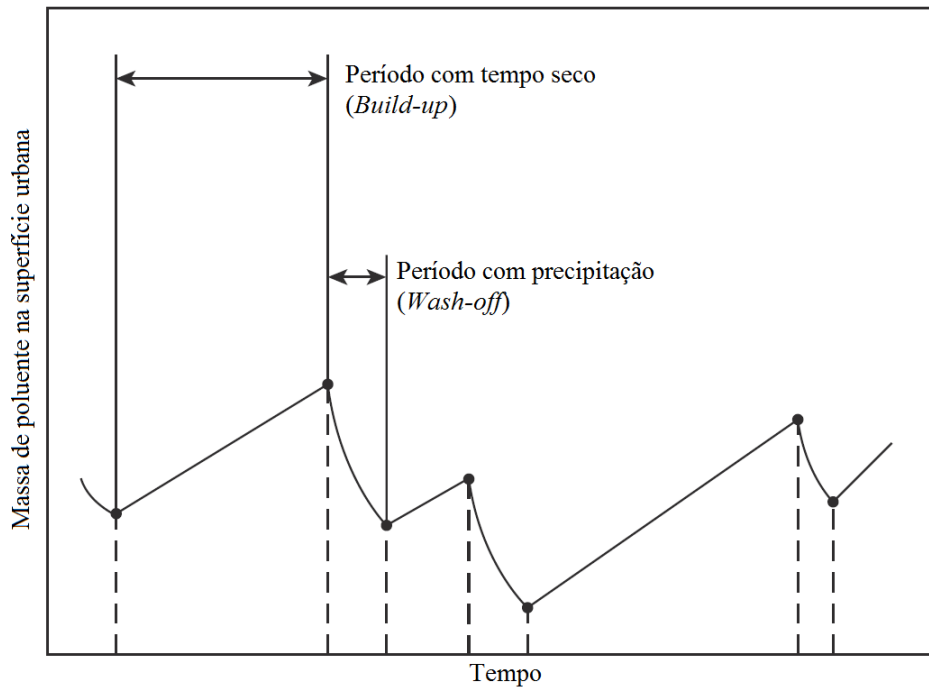


Figura 2.8: Processos de *build-up* e *wash-off* em superfície urbana
(adaptada de Hvitved-Jacobsen *et al.*, 2010)

P_t é a acumulação de sólidos até ao dia t [kg];

P_i é a massa inicial de sólidos na superfície, não lixiviados na chuvada anterior [kg];

P é o máximo *build-up* dos sólidos [2,4 kg/ha];

A é a área de drenagem [ha];

k é o fator exponencial de *build-up* (0,4) [dia^{-1}];

t é o tempo seco antecedente.

O fator exponencial de *build-up*, k , de 0,4 é um valor reportado na literatura, nomeadamente no Manual de Utilizador do *Storm Water Management Model* (SWMM – versão 4.3). Um valor de k de 0,4 traduz-se em 90% do máximo *build-up* dos sólidos que ocorre após 5,66 dias. Quando a acumulação de poluentes atinge o limite de 2,4 kg/ha, a adição de *build-up* não é admitida (Bryant *et al.*, 2000).

Segundo o mesmo autor, o fenómeno de *wash-off* é estimado pela Eq. 2.21.

$$P_t = P_i e^{kV} \quad (2.21)$$

Em que,

P_t são os sólidos lixiviados no dia t [kg];

P_i é a massa inicial dos sólidos (P_t da Eq. 2.20) [kg];

k é o fator de decaimento exponencial (0,2) [mm^{-1}];

V é o volume do escoamento superficial [mm^3].

O fator de decaimento exponencial, k , de 0,2 foi baseado numa pesquisa da literatura, que indica valores de k no intervalo [0,03–0,55] mm^{-1} (Alley, 1981; Charbeneau e Barrett, 1998 citados em Bryant *et al.*, 2000).

Capítulo 3

CASO DE ESTUDO

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

No conjunto dos países da União Europeia, o aumento de projetos de monitorização de casos de estudos deve-se, em parte, à integração de políticas ambientais cada vez mais concretas e ambiciosas.

Na União Europeia, a legislação ambiental alcançou um novo patamar com a Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro de 2000. Esta Diretiva denominada por Diretiva Quadro da Água (DQA) designa um quadro de ação comunitária no domínio da política da água, definindo como propósitos ambientais essenciais a prevenção da deterioração adicional das águas e uma maior proteção e melhoria do estado ecológico dos ecossistemas aquáticos. No mesmo documento é referido que “O controlo da quantidade é um elemento acessório de garantia da boa qualidade das águas e portanto devem também ser adotadas medidas quantitativas que irão contribuir para o objetivo de garantia de uma boa qualidade.” Com esta diretriz fica claro, ao nível da legislação, a importância da qualidade da água e a sua interligação com o controlo da quantidade. No Anexo VIII da DQA é apresentada uma lista indicativa dos principais poluentes, dos quais se destacam os metais, arsénio, cianetos, hidrocarbonetos, biocidas, matéria em suspensão, hidrocarbonetos persistentes e substâncias orgânicas tóxicas persistentes e bioacumuláveis. A DQA apresenta também como objetivo essencial a eliminação da poluição das águas superficiais causada pelas substâncias prioritárias, que “apresentam um risco significativo para o ambiente aquático ou por seu intermédio”. A transposição da DQA para Portugal ocorreu em Dezembro de 2005 com a publicação da Lei n.º 58/2005, designada por “Lei da Água”.

Em Novembro de 2001, na Decisão n.º 2455/2001/EC, o Parlamento Europeu e do Conselho define uma lista com 33 substâncias prioritárias, no domínio da política da água, cuja concentração nas massas de água deve ser reduzida até 2015 ou eliminada até 2020, caso as substâncias sejam classificadas também de perigosas. Desta lista evidenciam-se as substâncias pertencentes ao grupo dos metais pesados, nomeadamente: o cádmio e compostos de cádmio, o chumbo e compostos de chumbo, o mercúrio e compostos de mercúrio e, por último, o níquel e compostos de níquel.

Na União Europeia, a introdução de legislação relativa às águas residuais é anterior à DQA, tendo sido um fator impulsionador para o grande número de estudos realizados, dos quais re-

sultaram avanços significativos que proporcionaram a construção alargada de redes de drenagem de águas residuais (recolha) e de estações de tratamento de águas residuais (tratamento). Refira-se a Diretiva n.º 91/271/CEE, do Conselho, de 21 de Maio, que diz respeito à “recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas e ao tratamento e descarga de águas residuais de determinados setores industriais”. A transposição da referida Diretiva para o ordenamento jurídico português deu origem ao Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de Junho. Este Decreto-Lei apresenta alguns requisitos para as descargas das ETAR urbanas, aplicados na forma de valores de concentração ou percentagem de redução (Quadros n.º 1 e 2 do Anexo I). Após um ano, e com o objetivo de proceder a uma revisão do Decreto-Lei n.º 74/90, de 7 de Março, surge o Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, que define os valores limites de emissão (VLE) na descarga de águas residuais (Anexo XVIII) e os valores máximos admissíveis (VMA) para atingir os objetivos ambientais de qualidade mínima para as águas doces superficiais (Anexo XXI).

No âmbito da qualidade das águas pluviais, em meio urbano, não existe nenhum documento legislativo em vigor, o que comprova que esta temática ainda está a dar os primeiros passos ao nível da investigação científica. Apesar de, atualmente, o número de estudos de monitorização de escoamentos urbanos já ser representativo, são escassos os estudos incidentes sobre o impacto da poluição dessas escoamentos nos meios recetores. Face à ausência de legislação específica e à semelhança do realizado no Projeto de Investigação *G-Terra*, “Diretrizes para a Gestão Integrada das Escoamentos de Estradas em Portugal”, para efeitos de tratamento de resultados da monitorização de escoamentos urbanos, considera-se pertinente comparar as concentrações de poluentes obtidas com os VLE definidos no Decreto-Lei n.º 236/98.

3.2 MONITORIZAÇÃO DE ESCORRÊNCIAS URBANAS

3.2.1 Introdução

A monitorização da qualidade das águas pluviais tem-se tornado nos últimos anos uma componente essencial dos programas de investigação nacionais e internacionais. Estes programas têm em conta a sensibilidade dos meios recetores às descargas de águas pluviais, a monitorização de poluentes alvo e a identificação de fontes de poluição críticas à escala local (Zgheib *et al.*, 2011).

Ferreira (2010), num estudo realizado em Portugal, refere que os estudos de monitorização, realizados *in situ*, se revestem de enorme importância, por permitirem reproduzir as condições de estudos internacionais, adaptando a temática da qualidade das águas pluviais à realidade portuguesa. A autora acrescenta ainda que estes estudos levarão a uma melhor calibração e otimização das leis de *build-up* e *wash-off*, sugerindo que se devem iniciar pelos poluentes principais e mais problemáticos, a saber: SST, P, N, CQO, CBO₅, Pb, Zn, Cu e Cd.

A poluição das escorrências urbanas apresenta-se como um processo complexo, onde intervêm fenómenos cumulativos, difusos e intermitentes. Por isso, o seu controlo e monitorização são processos críticos. A monitorização deve compreender três etapas principais: a amostragem, as análises e o tratamento de resultados, com o intuito de se obter a maior aproximação possível às características efetivas das escorrências a monitorizar.

Num relatório elaborado em 2011, no âmbito do Projeto de Investigação *G-Terra*, Barbosa *et al.* (2011) afirmam que a monitorização de águas de escorrências de estradas pode concretizar-se através de uma monitorização manual, com recolha de uma ou várias amostras, e de uma monitorização automática. Este estudo, elaborado em Portugal, permite estabelecer um conjunto de metodologias e sugestões pertinentes, que podem ser extrapoladas para um âmbito mais lato associado às escorrências urbanas.

A monitorização manual com colheita de uma amostra é o meio mais simples mas simultaneamente o que apresenta mais desvantagens, associadas à menor fiabilidade dos resultados e daí uma caracterização deficiente das escorrências, e à necessidade de elevada disponibilidade de uma equipa técnica responsável. A monitorização manual, composta por várias amostras, já permite obter uma caracterização mais aproximada das águas de escorrência e, segundo Barbosa *et al.* (2011), deve incidir com maior relevo sobre o início do evento e prolongar-se, com uma dada periodicidade, até a uma fase do evento em que concentrações de poluentes são muito reduzidas. Esta metodologia requer, então, que a equipa técnica esteja presente no início do evento de precipitação, o que releva para a sua fraca aplicabilidade, dada a aleatoriedade associada à precipitação.

A monitorização automática compreende um sistema com diversos equipamentos a operar em conjunto, o que possibilita, por um lado, recolher várias amostras para um mesmo evento de precipitação e, por outro lado, monitorizar vários eventos sob diferentes condições meteorológicas. Nos estudos de monitorização de escorrências de estradas é frequente recolher 8 amostras, com

frequência superior no início do evento, em 6 a 10 eventos de precipitação, cuja duração é igual à duração média dos eventos de precipitação do local. Esta metodologia possibilita não só a recolha de dados de precipitação, como também de dados de caudais das águas de escorrências. Aliada a esta vantagem, existe ainda a minimização da mão-de-obra e de deslocações ao local de monitorização. Desta forma, a monitorização automática apresenta-se como o método mais conveniente e com a relação custo/benefício mais proveitosa. No entanto, há que salientar que o método de monitorização deve ser selecionado de acordo com o âmbito da monitorização e os recursos disponíveis, tanto a nível material como humano.

A monitorização automática *in situ* é concretizada através de uma estação de monitorização, na forma de uma cabine de proteção, por exemplo. Esta estação deve ser constituída pelos seguintes equipamentos principais: amostrador automático, udómetro, equipamento para medição de caudal e módulo de comunicações.

Um amostrador automático permite recolher as amostras e gerir todo o procedimento de amostragem, a partir de uma determinada condição imposta e segundo uma programação previamente estabelecida. Apresenta várias vantagens, das quais se destaca o facto de ser compacto, portátil e, portanto, de fácil transporte, e de ser possível de programar. Sempre que se verifique um período de recolha de amostras, deve-se ligar ao amostrador um computador portátil ou um *data logger*, para recolher a informação da base de dados. O udómetro permite efetuar as medições de precipitação e, por isso, deve ser colocado na cobertura da estação. Aquando da sua colocação *in situ* deve verificar-se a sua verticalidade e que a distância mínima a qualquer obstáculo é igual a 5 m ou a duas vezes a altura desse obstáculo. A medição de caudal em canais de superfície livre pode ser executada através de uma estrutura hidráulica (Grant e Dawson, 1995 em Barbosa *et al.*, 2011) da qual é conhecida a curva de caudal, isto é, a relação altura de água-caudal. Assim, dispondo de um medidor de leitura da altura da lâmina de água mecânico, elétrico, ultrassónico ou de pressão, obtém-se o caudal. Barbosa *et al.* (2011) refere que, para o caso concreto das águas de escorrência de estradas, a estrutura hidráulica típica é um descarregador, sendo os mais comuns o retangular, triangular e trapezoidal. No vértice do descarregador está implantado o medidor de leitura da altura de água. Por último, o módulo de comunicações é um equipamento acessório que permite enviar a informação da base de dados da amostragem, através de, por exemplo, mensagens SMS, *emails* ou dados *online* em tempo real. A instalação deste equipamento é muito importante, pois permite reduzir o número de deslocações entre os laboratórios e as estações de monitorização e ainda minimizar o tempo

entre a recolha e o transporte das amostras para o laboratório, para que não se degradem, sobretudo no que concerne à matéria orgânica. De referir ainda que a estação de monitorização necessita de ser alimentada por energia elétrica e, como na maioria das situações a sua localização não permite um fornecimento direto, é necessário instalar uma bateria que deverá ser trocada/recarregada regularmente.

A seleção do local de monitorização e dos parâmetros de qualidade a determinar são etapas essenciais para que as amostras recolhidas sejam representativas das escorrências urbanas que se pretendem monitorizar. Esta seleção deve ter em conta a proximidade entre a estação de monitorização e a localização do operador (para que as deslocações ao local ocorram com frequência e prontidão), a garantia de boa acessibilidade (dado que a maioria das deslocações se vai efetuar após eventos de precipitação, podendo haver solos encharcados), a garantia de segurança do operador e dos equipamentos (para tal, o local de instalação da estação deve estar protegido por vegetação) e, por fim, a cobertura de rede GSM, caso o equipamento tenha essa funcionalidade. Para o planeamento da monitorização é necessário também averiguar quais os parâmetros básicos para a caracterização das escorrências urbanas que, posteriormente, serão analisados em laboratório. Os parâmetros devem ser selecionados segundo as especificidades do local, os objetivos do caso de estudo e dos locais de descarga, incluindo os usos da água.

A seleção pela monitorização automática requer a definição prévia da condição para o início da amostragem e da programação do tempo de recolha das amostras. De acordo com Barbosa *et al.* (2011), a condição para o início da amostragem pode ser dada pelos níveis de precipitação e/ou pelo nível de água na conduta de recolha. No caso de o volume de precipitação retido na bacia em estudo ser desconhecido e dado que é variável de acordo com o período seco antecedente, o nível de água na conduta é a condição mais adequada e segura. Para a programação do tempo de recolha das amostras deve-se ter em conta os seguintes fatores: o número e volume dos frascos do equipamento; a duração média dos eventos de precipitação do local em estudo; e uma amostragem com frequência superior no início do evento, mas que contemple uma fase do evento com concentrações de poluentes muito reduzidas, para uma melhor definição dos parâmetros da CME e CML.

Com a finalidade de obter a melhor aproximação possível às características das escorrências urbanas, é importante considerar uma adequada etapa de tratamento de resultados da monitorização. Na verdade, os estudos de monitorização requerem a recolha de grandes volumes de

informação antes e durante o processo de amostragem, que devem ser devidamente tratados, organizados e analisados. Na Tabela 3.1 apresenta-se uma sistematização dos parâmetros que se devem ter em conta no tratamento dos dados obtidos ao longo da monitorização.

Tabela 3.1: Tratamento de resultados da monitorização de escoamentos urbanos

(adaptada de Barbosa *et al.*, 2011)

Amostragem	Data e hora de início da recolha de cada amostra Dados excepcionais (por exemplo, relativos à ocorrência de acidentes)
Precipitação, volumes e caudais durante o evento e totais	Dados de precipitação e caudal armazenados no <i>data logger</i> Intensidade da precipitação Estimativa do coeficiente de escoamento Estimativa do tempo e volume de retenção da bacia Estimativa do volume de águas de escoamentos nos eventos Apresentação de gráficos na forma de hidrogramas e hietogramas dos eventos
Outros dados do evento e do período seco antecedente	Duração do evento Período seco antecedente Duração, volume e intensidade da chuvada antecedente
Concentrações e massas dos parâmetros analisados	Concentrações para todas as amostras e eventos Comparação das concentrações com o Valor Limite de Emissão (Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto que define VLE na descarga de águas residuais) Cálculo de massas poluentes totais do evento Cálculo de concentrações médias por evento (CME) Cálculo de concentrações médias do local (CML) Apresentação de gráficos na forma de polutogramas de concentrações do evento
Avaliação da ocorrência do fenómeno de primeiro fluxo	Cálculo da % de massa de cada poluente transportada numa dada % de volume, face ao total Apresentação de gráficos na forma de massa relativa <i>versus</i> volume relativo de águas de escoamentos urbanos

3.2.2 Caracterização da área de estudo

O estudo de monitorização de águas de escorrências urbanas foi conduzido na cidade de Guimarães, situada no distrito de Braga, região Norte e sub-região do Ave, uma das sub-regiões de Portugal com maior industrialização. Guimarães é sede de um município com 69 freguesias e 244 km² de área e, segundo os resultados provisórios dos Censos de 2011, apresenta 158 124 habitantes residentes, 66 789 alojamentos e 43 927 edifícios (Instituto Nacional de Estatística, 2011).

O clima na cidade é predominantemente temperado com invernos frescos e verões moderados a quentes, em que a temperatura média anual é de 14 °C. Apresenta elevados níveis de precipitação e um período estival seco curto (inferior a 45 dias), com uma precipitação média anual de 1514,8 mm. O mês com menor precipitação é Julho (20,9 mm) e com maior é Janeiro (271,1 mm) (*in* <http://www.cm-guimaraes.pt>).

A área de estudo foi selecionada na zona urbana da cidade de Guimarães, com o intuito de recolher amostras de água o mais representativas possível das escorrências urbanas. Esta área situa-se na freguesia de Oliveira do Castelo, pertencente ao Centro Histórico da cidade, na Rua do Rei Pegú (Figura 3.1), próximo do parque de estacionamento das Hortas (Figura 3.2). As amostras foram retiradas de um coletor (Figura 3.3), construído em betão com um diâmetro de 600 mm, de saída de águas pluviais para a Ribeira de Couros. A Ribeira de Couros é um sistema natural hídrico que percorre toda a cidade de Guimarães, desde a Serra da Penha, onde nasce, atravessando zonas de lazer como o Parque da Cidade, o Centro Histórico, e até mesmo zonas comerciais como o Guimarães Shopping, desaguando no Rio Selho.

O ponto de monitorização selecionado tem boa acessibilidade, a nível de estradas e estacionamento, e situa-se a cerca de 2,5 km da Universidade do Minho (Campus de Azurém), fatores que contribuem para o rápido transporte das amostras para o Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho. Como a área de estudo se situa na malha urbana de Guimarães, é ponto de passagem de inúmeros peões e veículos e não dispõe de vegetação suficiente para proteger os equipamentos, e devido à impossibilidade de instalar uma cabine de proteção, considerou-se que o requisito de segurança dos equipamentos não estava garantido. Esta facto impossibilitou a instalação contínua dos equipamentos no ponto de monitorização, obrigou à presença permanente do operador junto dos equipamentos, sempre

que o Instituto de Meteorologia de Portugal previa precipitação, e excluiu a noite do período de recolha das amostras.



Figura 3.1: Pormenor da área urbana de estudo – Rua do Rei Pegú



Figura 3.2: Pormenor da área urbana de estudo – Parque de Estacionamento das Hortas



Figura 3.3: Ponto de monitorização

A delimitação da bacia contributiva em estudo e a representação simplificada da rede de drenagem de águas pluviais são apresentadas na Figura 3.4. Apesar de a bacia ter sido selecionada a partir da consulta de um cadastro do sistema de drenagem de águas pluviais da cidade, disponibilizado pela Câmara Municipal de Guimarães, foi necessário realizar o levantamento de algumas tampas de caixas de visita de modo a clarificar o sentido de escoamento das águas pluviais. Tal, permitiu delimitar a bacia com mais rigor. De salientar que atualmente o parque de estacionamento em terra batida, localizado na Rua do Rei Pegú, não existe, tendo sido substituído por um passeio mais largo e um terreno relvado. Da mesma forma, no local assinalado com (1) existe atualmente um prédio, cuja drenagem de águas pluviais possibilita o seu encaminhamento para o coletor monitorizado.

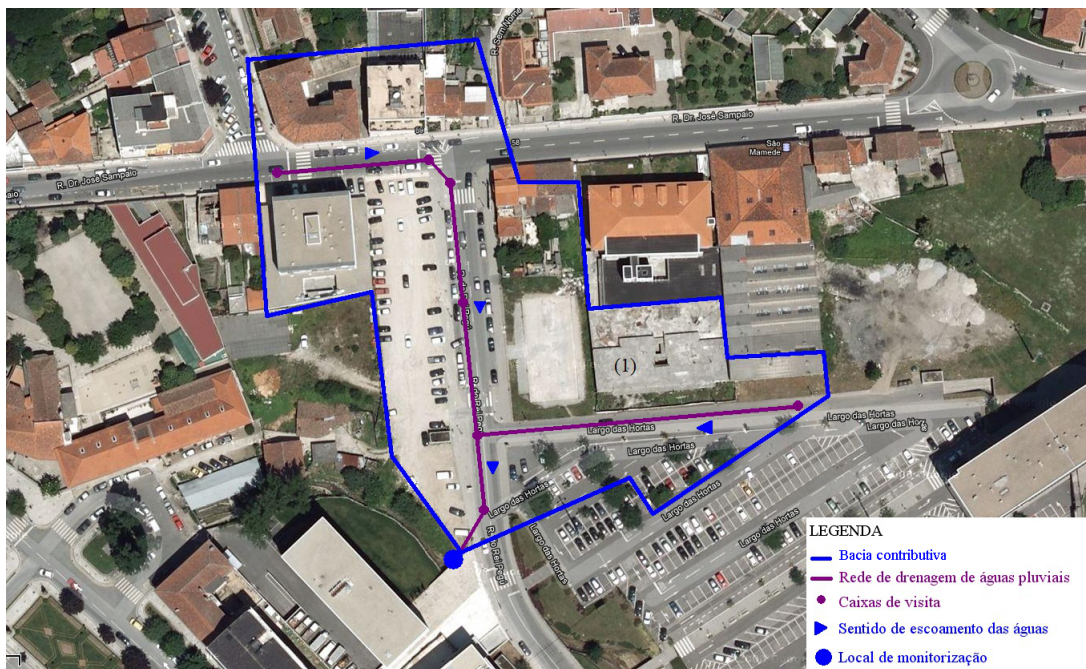


Figura 3.4: Bacia contributiva e respetiva rede de drenagem de águas pluviais
(adaptada de <http://www.maplandia.com/portugal/norte/ave/guimaraes/guimaraes/>)

As principais características da bacia contributiva são apresentadas na Tabela 3.2. Destaca-se a área total de 8226 m², dos quais 80-85% são área impermeável e 15-20% área permeável. Além disso, constata-se que 60% da área total impermeável corresponde a pavimentos e 40% a coberturas de edifícios. Relacionando estas classificações com os usos do solo, verifica-se que da área de pavimentos, 11% dizem respeito a pavimento ao abandono, 15% a parques de estacionamento, 22% a passeios e 52% a estradas (Tabela 3.3). Assume-se que o tráfego de veículos é acentuado, devido à presença de um parque de estacionamento gratuito com cerca de

10000 m² de área, decorrendo daí uma circulação de peões considerada média, e que o asfalto do pavimento das estradas e parques de estacionamento se encontra em bom estado. Por sua vez, na área de coberturas de edifícios admitiu-se que 70% correspondem a zonas residenciais e os restantes 30% a zonas de comércio, não havendo na bacia contributiva presença de indústria. A maioria dos edifícios, 65%, apresenta uma cobertura plana, típica da arquitetura moderna, 30% apresenta uma cobertura de telha cerâmica de duas ou mais águas e os restantes 5% respeitam a uma cobertura de fábrica abandonada, possivelmente construída em chapa de liga de zinco. Nas edificações, o cobre e o zinco têm aplicações várias na evacuação das águas pluviais, como sejam nas caleiras, algerozes, tubos de queda, pormenores de vedações (juntas de dilatação, chaminés, soleira, cumeeira, murete, etc.). Estes fatores poderão ser indicadores da presença de Cu e Zn nas escorrências urbanas. De referir ainda que o sistema de drenagem de águas pluviais, na bacia em estudo, é constituído por uma rede de coletores construída em betão, com um desenvolvimento aproximado de 200 m.

Tabela 3.2: Características da bacia contributiva em estudo

Localização	Guimarães, Oliveira do Castelo
Sistema de drenagem	Águas pluviais
Declive da Rua do Rei Pegú (%)	4
Área total (m²)	8226
Área impermeável (%)	80 - 85

Tabela 3.3: Características da área impermeável da bacia contributiva em estudo

	Pavimentos	Coberturas de edifícios
Área	4212 m ² 60%	2666 m ² 40%
Usos do solo	11% Pavimento ao abandono 15% Parque de estacionamento 22% Passeios 52% Estradas	30% Comercial 70% Residencial
Características	Asfalto em bom estado Tráfego acentuado de veículos Circulação média de peões	5% Cobertura de fábrica abandonada 30% Cobertura de telha cerâmica 65% Cobertura plana

Outra variável importante a referir neste contexto é o coeficiente de escoamento, C_e , que se considera constante ao longo do período de chuvada, no presente trabalho, e apenas dependente das características físicas da bacia, nomeadamente dos tipos de urbanização e de superfície e da inclinação do terreno. A verdade é que este coeficiente varia ao longo da chuvada e, para

uma igual área de bacia, depende das condições anteriores à chuvada, podendo mesmo variar em função das condições climáticas e sazonais (Silva, 2007). Como a bacia em estudo permite a clara distinção de áreas heterogêneas, segundo os tipos de superfície referenciados na bibliografia, assumiu-se por simplificação que C_e depende apenas do tipo de superfície. Tendo por base as tabelas existentes na bibliografia da especialidade, Silva (2007) apresenta o intervalo de valores em que C_e deve estar compreendido para os seguintes tipos de superfície: pavimento de betão betuminoso e de pedra, telhados e relvados (Tabela 3.4). Adotando coeficientes médios, estimou-se um coeficiente de escoamento ponderado de 0,7 para a bacia em estudo, em função da área calculada para cada tipo de superfície.

Tabela 3.4: Coeficiente de escoamento ponderado para a bacia contributiva em estudo

Tipo de Superfície	Intervalo de C_e	C_e adotado	Área na bacia contributiva (%)	C_e ponderado
Pavimento de betão, betuminoso e de pedra	0,70 a 0,90	0,80	51	0,7
Telhados	0,75 a 0,95	0,85	32	
Relvados	0,10 a 0,20	0,15	16	

3.2.3 Metodologia de monitorização

No presente caso de estudo, opta-se pela metodologia de monitorização automática concretizada na forma de um sistema de monitorização *in situ*. Este será constituído pelo amostrador automático ISCO da série 6712 (Figura 3.5), descarregador triangular de diâmetro de 12" com um vértice interno de 90° (Figura 3.6), sonda de medição de caudal ISCO modelo 730 (Figura 3.7) e pelo módulo de comunicações GSM (Figura 3.8). O amostrador automático contém 8 frascos de vidro, devidamente numerados, cada um com um volume de 1800 mL. Do conjunto dos descarregadores disponíveis, o descarregador utilizado é o que apresenta o maior diâmetro.



Figura 3.5: Amostrador automático ISCO da série 6712



Figura 3.6: Descarregador triangular de 12"



Figura 3.7: Sonda de medição de caudal ISCO modelo 730



Figura 3.8: Módulo de comunicações GSM

O amostrador automático, sendo a componente central do sistema de monitorização, regula todo o procedimento de recolha de amostras de acordo com a programação estabelecida. O equipamento disponibiliza dois tipos de programação, a programação *standard* e *extended*. Selecionou-se a programação *extended*, por ser mais completa, fornecendo várias possibilidades e características adicionais. Nesta etapa, estabeleceu-se que a frequência de amostragem é superior na fase inicial do evento, dado que vários autores reportaram maiores concentrações nesta fase e o conseqüente aparecimento do fenómeno de PF (Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 2002; etc.), pretendendo-se obter uma caracterização mais pormenorizada da fase inicial de cada evento. Estabeleceu-se ainda que a condição de início de amostragem é o nível de água na conduta de recolha. Tendo em conta o diâmetro do descarregador, definiu-se o *set point* 1,5 cm acima do vértice e daí um nível de água de 9 cm. De salientar que, na eventualidade do nível de água na conduta de recolha descer abaixo dos 9 cm, o amostrador permanece a recolher as amostras de água, pelo que a condição imposta se aplica apenas ao início de amostragem, tal como supracitado. Adicionalmente, programou-se a recolha de dados de caudal das águas de escorrências durante o tempo de amostragem, mais precisamente no instante t em que cada amostra é recolhida. De salientar que a recolha de dados de precipitação anterior ao tempo de amostragem teria grande interesse, para identificar a relação entre o hietograma de precipitação e a variação temporal dos caudais, mas tal não foi possível programar, por limitações próprias do equipamento. O funcionamento do equipamento *in situ* ficou garantido pela instalação de uma bateria.

O módulo de comunicações GSM envia informação da base de dados da amostragem através de SMS ao operador. O amostrador automático foi programado para enviar SMS quando a recolha de amostras tinha início e fim e ocorria algum erro durante a amostragem. Isto possibilitou o rápido transporte das amostras para o Laboratório de Hidráulica da Universidade do Minho, o

que contribuiu para a sua preservação. No laboratório, as amostras foram armazenadas numa câmara fria, a cerca de 5 °C (Figura 3.9), até ao momento da análise dos parâmetros qualitativos.



Figura 3.9: Amostras de escoamentos urbanos armazenadas numa câmara fria

O sistema de monitorização *in situ* foi instalado no passeio, o mais próximo possível do coletor, respeitando sempre a mesma ordem de colocação de cada equipamento em cada evento monitorizado, tal como pode ser visualizado na Figura 3.10. Dado que o diâmetro do coletor monitorizado é de 600 mm e o do descarregador triangular utilizado é de 12” (aproximadamente 300 mm), foi necessário fixar, com espuma de poliuretano, na parte inferior do coletor uma ponta de tubo com 315 mm. Tal permitiu a colocação do descarregador no interior do coletor (Figura 3.11).

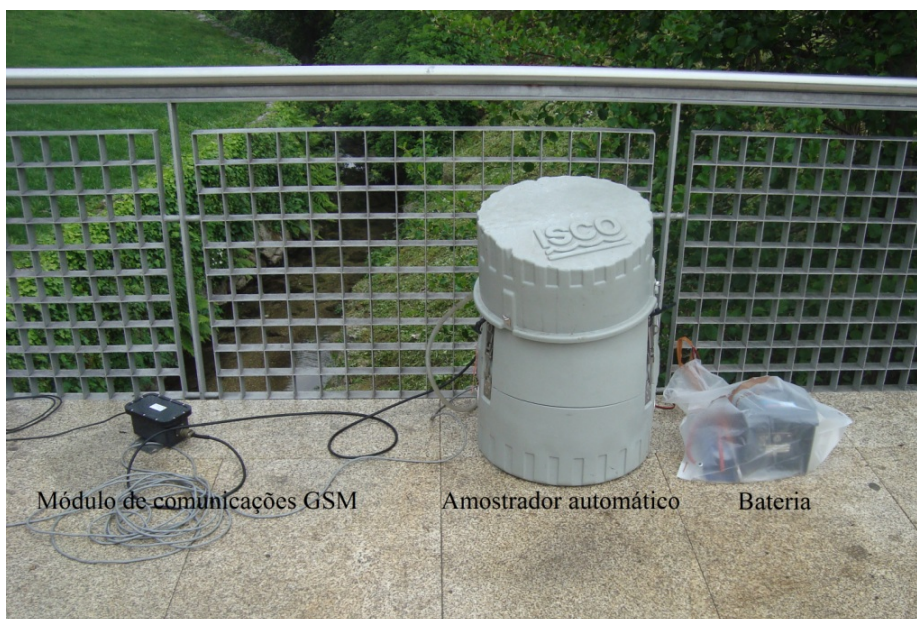


Figura 3.10: Sistema de monitorização automático instalado *in situ*



Figura 3.11: Descarregador triangular de 12” colocado no interior do coletor de 600 mm

3.2.4 Caracterização qualitativa

Os parâmetros qualitativos para análise de águas de escorrências urbanas foram selecionados de acordo com os equipamentos disponíveis no Laboratório de Hidráulica e os parâmetros de base da caracterização qualitativa das escorrências de estradas, recomendados pelo *G-Terra*, dado ser um Projeto de Investigação de âmbito nacional, baseado na experiência internacional na monitorização de escorrências rodoviárias. Listam-se em seguida os parâmetros medidos nas amostras recolhidas:

- Temperatura, pH e Oxigénio Dissolvido (OD);
- Condutividade Eléctrica (CE) e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT);
- Dureza;
- Amónia (NH_3), Amónio (NH_4^+), Nitrato (NO_3^-), Fósforo total (P_{total}) e Fosfato (PO_4^{3-});
- Ferro total (Fe); Zinco total (Zn); Cobre total (Cu).

A temperatura da água é um parâmetro muito importante devido aos seus efeitos nas características físicas e químicas da água, afetando a solubilidade dos gases e reações químicas, e na atividade biológica. Um aumento da temperatura provoca uma diminuição da concentração de OD. O OD, por sua vez, é necessário para manter as condições de vida dos seres aquáticos, sendo o principal elemento no metabolismo dos microrganismos aeróbios, e, por conseguinte, é

um parâmetro essencial na análise da poluição de águas pluviais que descarregam diretamente numa linha de água. Valores baixos de OD nas águas de escorrências, poderão ser indicadores da presença de quantidades apreciáveis de matéria orgânica, que, uma vez no meio hídrico, poderão estimular o crescimento de bactérias causando o consumo do oxigénio presente na massa de água.

O pH é outro parâmetro de medição que indica a concentração de iões hidrogénio (H^+) em solução. O intervalo de variação típico para a manutenção da maior parte da vida aquática é de 6 a 9 (Tchobanoglous *et al.*, 2003). O pH da água controla as reações químicas de vários compostos, salientando-se o aumento da composição de materiais potencialmente tóxicos para valores de pH baixos.

A CE é uma medida da concentração de iões livres presentes na água, podendo ser considerada uma medida da concentração da matéria dissolvida (Deletic, 1998) e um indicador da especiação dos metais pesados (Barbosa *et al.*, 2011). Valores elevados de CE podem indicar a presença de concentrações elevadas de sais na água.

A medição da dureza de cálcio e magnésio serve para inferir acerca da dureza total da água, sendo um parâmetro de elevado interesse para águas de abastecimento. Contudo, o estudo da dureza em águas pluviais é igualmente importante de modo a avaliar o comportamento agressivo ou incrustante dessas águas, que está também relacionado com o pH de saturação, o teor total de CO_2 livre e a alcalinidade total. O comportamento das águas poderá afetar o desempenho dos coletores, aumentando ou diminuindo a secção de escoamento. Adicionalmente, os valores de dureza total poderão interferir com métodos de análise de outros parâmetros e possíveis sistemas de tratamento de escorrências urbanas.

O azoto e o fósforo são nutrientes essenciais para o crescimento de microrganismos, plantas e animais. As principais formas de azoto referenciadas na bibliografia especializada são o NH_3 , NH_4^+ e NO_3^- , compostos interligados no processo de nitrificação. A quantidade de NH_3 e NH_4^+ presente em solução aquosa depende do pH dessa solução. O excesso de fósforo e o azoto pode conduzir ao fenómeno da eutrofização. O fosfato é uma das principais formas de fósforo encontrada em solução aquosa, daí a sua inclusão no estudo, e a sua presença na água significa que está poluída com detergentes ou fertilizantes.

Por último, inclui-se na lista de parâmetros o Fe, Zn e Cu, pertencentes ao grupo dos metais. O ferro contribui para aumentar a turvação da água, conferindo-lhe cor, podendo levar à redução da penetração da radiação solar e diminuição da fotossíntese e consequentemente do OD. A análise do zinco e cobre, metais pesados, reveste-se da maior importância, pela sua capacidade de bioacumulação ao longo da cadeia trófica e por serem altamente tóxicos em níveis excessivos. A dureza e o pH da água são dois dos fatores que influenciam amplamente a toxicidade destes metais pesados. Tanto o Zn, como o Cu têm origem essencialmente em estruturas rodoviárias, mas também no sistema de evacuação das águas pluviais dos edifícios. Dada a considerável percentagem de pavimentos e edifícios presentes na bacia contributiva, é da maior importância o estudo destes metais pesados. O chumbo, apesar de largamente referenciado nos estudos da especialidade, é um metal pesado cuja concentração tem diminuído expressivamente não só em Portugal, como noutros países (Barbosa *et al.*, 2011), daí a sua exclusão da lista de parâmetros medidos.

A temperatura, o pH, o OD, a CE e os SDT foram medidos *in situ*, imediatamente após a recolha das amostras terminar, com recurso a medidores portáteis. Mais concretamente, a temperatura e o OD foram medidos com o equipamento *Hach High Quality 30D flexi* combinado com a sonda de OD luminescente *IntelliCAL™ LDO101*, o pH com o equipamento *Hanna Instruments 8424* combinado com o elétrodo de pH *Hanna Instruments 1230B*, e, finalmente, a CE e os SDT com o equipamento *Hanna Instruments 98129* (Figura 3.12). Todos os elétrodos foram frequentemente calibrados segundo os procedimentos e com as soluções padrão indicadas pelo fabricante dos equipamentos. A gama de medição, a resolução, a precisão e o desvio típico de cada equipamento supracitado é apresentada na Tabela 3.5.

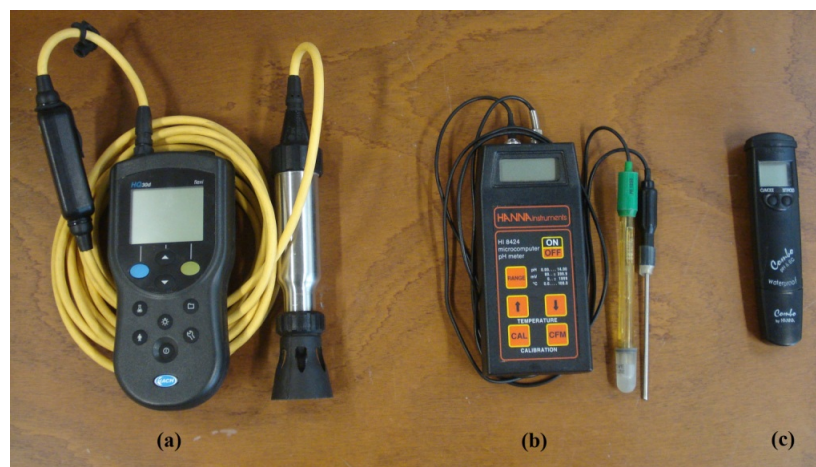


Figura 3.12: Medidores portáteis *Hach HQ 30D flexi* (a), *HI 8424* (b) e *HI 98129* (c)

Tabela 3.5: Gama de medição, resolução, precisão e desvio típico dos equipamentos *Hach HQ 30D flexi*, *HI 8424* e *HI 98129*

Parâmetro	Equipamento	Gama	Resolução	Precisão	Desvio Típico EMC
Temperatura	Hach HQ 30D flexi	-10 a +110°C	0,1°C	± 0,3°C	-
OD		0,00 a 20,0 mg/L; 0 a 200%	0,01 ou 0,1 mg/L; 0,1 saturação	± 1% da gama de medição	-
pH	HI 8424	-2,00 a 16,00 pH	0,01 pH	± 0,01 pH (a 20°C)	± 0,02 pH
CE	HI 98129	0 a 3999 µS/cm	1 µS/cm	± 2% da gama de medição (a 20°C)	± 2% da gama de medição
SDT		0 a 2000 ppm	1 ppm	± 2% da gama de medição (a 20°C)	± 2% da gama de medição

A medição dos restantes parâmetros, em termos de concentração, ocorreu no laboratório, tendo-se utilizado o fotómetro de bancada multiparamétrico *Hanna Instruments 83200* (Figura 3.13). Este fotómetro pode medir até 44 parâmetros e exige a utilização de reagentes específicos, em líquido ou pó. No manual de instruções deste equipamento são apresentados os métodos e descritos os procedimentos laboratoriais de medição, indicando-se concentrações de parâmetros ou simplesmente parâmetros que podem interferir com a medição de um determinado parâmetro. Na análise dos diversos parâmetros, respeitaram-se criteriosamente estes procedimentos e os conselhos para obter uma medição precisa.



Figura 3.13: Fotómetro multiparamétrico *HI 83200* – Medição de NO_3^-

Os métodos utilizados para a medição dos parâmetros, a gama de medição, a resolução, a precisão e o desvio típico para cada método são apresentados em detalhe na Tabela 3.6. Pela

Tabela 3.6 verifica-se que o fotómetro permite determinar baixos níveis de dureza, cálcica e magnésiana, usualmente encontrados em sistemas de purificação de água. Ora, as amostras a analisar não se enquadram nesta classificação, esperando-se níveis de dureza superiores à gama de medição imposta. De modo a solucionar este problema, efetuou-se a diluição das amostras com água destilada, tendo-se seguido rigorosamente o procedimento descrito no manual. Para a análise do Cu e Fe utilizaram-se dois métodos, denominados de gama baixa e gama alta, cuja principal diferença reside precisamente na gama de medição. Privilegiou-se a utilização do método de gama baixa, por apresentar uma resolução e precisão mais elevadas e um desvio típico mais reduzido, utilizando-se o método de gama alta em toda a amostragem quando considerado oportuno, por exemplo, no caso de haver duas amostras consecutivas com concentração superior à gama de medição baixa. Tendo em conta a totalidade dos parâmetros medidos, os únicos métodos suscetíveis de sofrer interferências são o da amónia, nitrato e ferro (gama baixa). O ferro pode causar interferências na medição da amónia e a amónia e o cobre na medição do nitrato, não sendo indicado em ambos os métodos os valores de concentração a partir dos quais esses parâmetros causam interferências. No método do ferro – gama baixa – é referido que o pH da amostra deve variar entre 3 e 4, para evitar que a cor desenvolvida desvaneça ou a formação de turvação. Esta indicação não foi cumprida, embora só se tenha utilizado o método em cerca de 1/3 das amostras. Por último, convém referir que o método usado para a medição do nitrato requer um conjunto de procedimentos, relacionado com o tempo e modo de agitação da amostra, cujo cumprimento de forma não rigorosa pode afetar sensivelmente a medição, sendo portanto um método relativamente instável quando comparado com os restantes.

Tabela 3.6: Métodos utilizados e respectivas especificações do fotómetro multiparamétrico HI 83200

Método utilizado	Gama	Resolução	Precisão	Desvio Típico EMC	Resultados possíveis
Dureza de cálcio	0,00 a 2,70 mg/L	0,01 mg/L	± 0,11 mg/L ± 5% da leitura	± 0,01 mg/L	Dureza de cálcio como CaCO_3 ; Ca^{2+}
Dureza de magnésio	0,00 a 2,00 mg/L	0,01 mg/L	± 0,11 mg/L ± 5% da leitura	± 0,02 mg/L	Dureza de magnésio como CaCO_3 ; Mg^{2+}
Amónia - Gama Média	0,00 a 10,00 mg/L	0,01 mg/L	± 0,05 mg/L ± 5% da leitura	± 0,01 mg/L	$\text{NH}_3 - \text{N}$; NH_3 ; NH_4^+
Nitrato	0,0 a 30,0 mg/L	0,1 mg/L	± 0,5 mg/L ± 10% da leitura	± 0,1 mg/L	$\text{NO}_3^- - \text{N}$; NO_3^-
Fósforo	0,0 a 15,0 mg/L	0,1 mg/L	± 0,3 mg/L ± 4% da leitura	± 0,2 mg/L	PO_4^{3-} ; P_{total} ; P_2O_5
Ferro - Gama Baixa	0 a 400 µg/L	1 µg/L	± 10 µg/L ± 8% da leitura	± 1 µg/L	Fe
Ferro - Gama Alta	0,00 a 5,00 mg/L	0,01 mg/L	± 0,04 mg/L ± 2% da leitura	± 0,01 mg/L	Fe
Zinco	0,00 a 3,00 mg/L	0,01 mg/L	± 0,03 mg/L ± 3% da leitura	± 0,01 mg/L	Zn
Cobre - Gama Baixa	0 a 1000 µg/L	1 µg/L	± 10 µg/L ± 5% da leitura	± 1 µg/L	Cu
Cobre - Gama Alta	0,00 a 5,00 mg/L	0,01 mg/L	± 0,02 mg/L ± 4% da leitura	± 0,01 mg/L	Cu

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

A campanha experimental *in situ* ocorreu entre Abril e Junho de 2012 e compreendeu a recolha de amostras de água, a partir de uma metodologia de monitorização automática, em três eventos. Considerou-se que os eventos de escorrências urbanas são independentes a partir de um PSA mínimo de 2 dias (Ramísio *et al.*, 2010). Em cada evento, foram recolhidas 8 amostras de água, sendo que o tempo total de amostragem no evento 1 foi de 2 h e nos eventos 2 e 3 de 1 h. A diminuição da frequência de amostragem nos eventos 2 e 3 deveu-se a limitações de trabalho de campo, respeitantes à obrigação da presença contínua do operador junto dos equipamentos e da exclusão do período da noite para recolha de amostras, por questões de segurança. Refira-se que a frequência de amostragem não foi definida segundo a duração média dos eventos de precipitação do local, dado que não existe nenhuma estação meteorológica em funcionamento próxima do local, tendo-se adotado os valores aconselhados por Barbosa *et al.* (2011). O PSA mais curto ocorreu no evento 1 (3 dias), seguindo-se o evento 3 com 5 dias e, por último, o evento 2 com 9 dias. A informação relativa à campanha experimental *in situ* é apresentada sumariamente na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Informação relativa à campanha experimental *in situ*

	Evento 1	Evento 2	Evento 3
Data (dd-mm-aaaa)	18-04-2012	18-05-2012	02-06-2012
Nº de amostras	8	8	8
Frequência de amostragem (min)	10-10-20-20-20-20-20	5-5-10-10-10-10-10	5-5-10-10-10-10-10
PSA (dias)	3	9	5

Para obter os dados de caudal das águas de escorrências, após o período de recolha das amostras, ligou-se o amostrador automático a um computador portátil com o *software Flowlink* instalado.

Os dados de caudal e concentração referem-se ao instante t em que cada amostra foi recolhida e, por isso, são valores discretos. Em suma, definem-se as variáveis caudal Q_t e concentração C_t , em que $t_i = \{t_0, \dots, t_7\}$, e períodos de tempo Δt_p , com $p = \{1, \dots, 7\}$ (Figura 4.1). Assim, cada evento é composto por 8 amostras, 8 valores de caudal e de concentração em 8 instantes de tempo e 7 períodos de tempo. Todos os cálculos foram efetuados assumindo que existe uma variação polinomial de 1º grau entre os valores de Q_t e de C_t .

O volume integral de águas de escorrências V_i foi calculado com base na Eq. 4.1. Contudo, primeiramente, calculou-se o volume no período de tempo V_p , segundo a Eq. 4.2. Desta forma, o volume integral resultou do somatório dos valores obtidos para o volume no período, tendo em conta que no instante t_0 o volume integral é nulo.

$$V_i = \int_0^t Q_t dt \quad t = \{t_0, \dots, t_7\} \quad (4.1)$$

$$V_p = \frac{Q_t + Q_{t+1}}{2} \Delta t_p \quad p = \{1, \dots, 7\} \quad (4.2)$$

A massa integral dos parâmetros qualitativos M_i foi calculada com base na Eq. 4.3, mas tal como para o volume integral, calculou-se em primeiro lugar a massa no período de tempo M_p (Eq. 4.4). De igual forma, a massa integral obteve-se pelo somatório dos valores obtidos para a massa no período, garantindo que no instante t_0 a massa integral é nula.

$$M_i = \int_0^t C_t dV \quad t = \{t_0, \dots, t_7\} \quad (4.3)$$

$$M_p = \frac{C_t + C_{t+1}}{2} V_p \quad p = \{1, \dots, 7\} \quad (4.4)$$

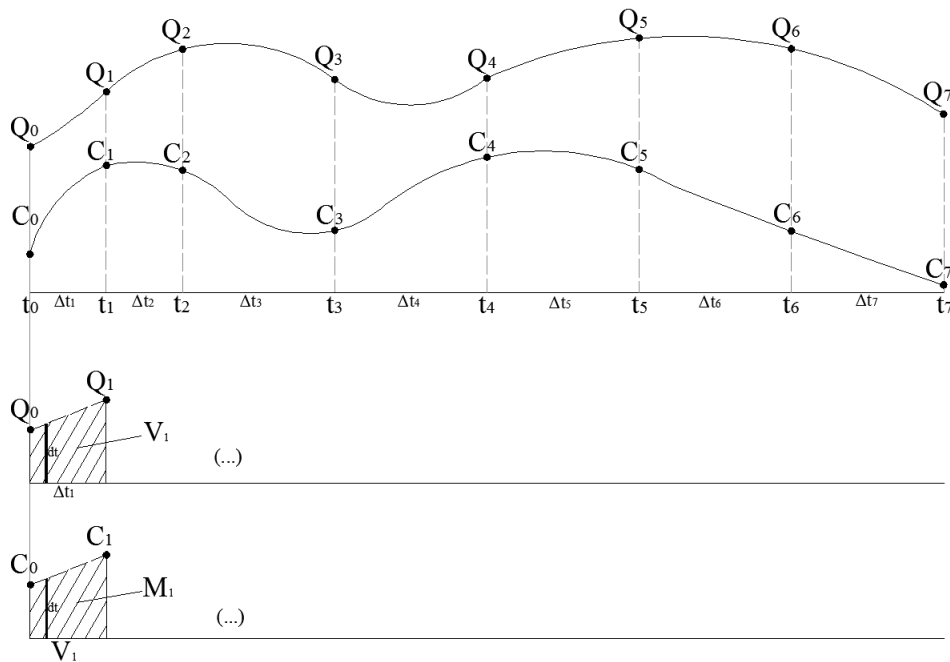


Figura 4.1: Terminologia de cálculo adotada para a determinação de V_p e M_p

4.2 PARÂMETROS HIDRÁULICOS

4.2.1 Caudal

Nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam-se a hora do dia em que foram retiradas as 8 amostras, o tempo decorrido, o nível de água na conduta de recolha (H) e o caudal (Q), para os eventos 1, 2 e 3, respetivamente. Desde já, convém alertar para o facto de, no evento 1, a condição de início de amostragem ter sido alterada para um nível de água ligeiramente superior a 0, devido a problemas técnicos que impediam o amostrador automático de ler corretamente os níveis de água na conduta de recolha. Daí que para os dois primeiros instantes de tempo, os valores de caudal sejam nulos. Neste caso, as alturas de água para cada instante de tempo t foram medidas manualmente, com recurso a uma fita métrica, e os valores de caudal foram determinados posteriormente com base na relação $Q=f(H)$ estabelecida nos eventos 2 e 3.

Tabela 4.2: Hidrograma do evento 1

Frasco	Hora do dia (hh:min)	Tempo (hh:mm)	t (h)	H (m)	Q (L/s)
1	10:39	00:00	0,00	0,050	0,000
2	10:49	00:10	0,17	0,060	0,000
3	10:59	00:20	0,33	0,210	5,403
4	11:19	00:40	0,67	0,195	3,995
5	11:39	01:00	1,00	0,205	4,908
6	11:59	01:20	1,33	0,125	0,449
7	12:19	01:40	1,67	0,110	0,183
8	12:39	02:00	2,00	0,130	0,567

Tabela 4.3: Hidrograma do evento 2

Frasco	Hora do dia (hh:min)	Tempo (hh:mm)	t (h)	H (m)	Q (L/s)
1	20:04	00:00	0,00	0,177	2,642
2	20:09	00:05	0,08	0,210	5,403
3	20:14	00:10	0,17	0,224	7,049
4	20:24	00:20	0,33	0,203	4,718
5	20:34	00:30	0,50	0,192	3,747
6	20:44	00:40	0,67	0,214	5,878
7	20:54	00:50	0,83	0,213	5,755
8	21:04	01:00	1,00	0,200	4,438

Tabela 4.4: Hidrograma do evento 3

Frasco	Hora do dia (hh:min)	Tempo (hh:mm)	t (h)	H (m)	Q (L/s)
1	19:12	00:00	0,00	0,093	0,026
2	19:17	00:05	0,08	0,106	0,134
3	19:22	00:10	0,17	0,131	0,593
4	19:32	00:20	0,33	0,117	0,291
5	19:42	00:30	0,50	0,124	0,426
6	19:52	00:40	0,67	0,113	0,226
7	20:02	00:50	0,83	0,093	0,026
8	20:12	01:00	1,00	0,075	0,000

Os eventos monitorizados apresentam hietogramas de precipitação diferentes que originam consequentemente hidrogramas diferentes. Tal pode ser visualizado nos hidrogramas dos eventos 1, 2 e 3, apresentados na Figura 4.2.

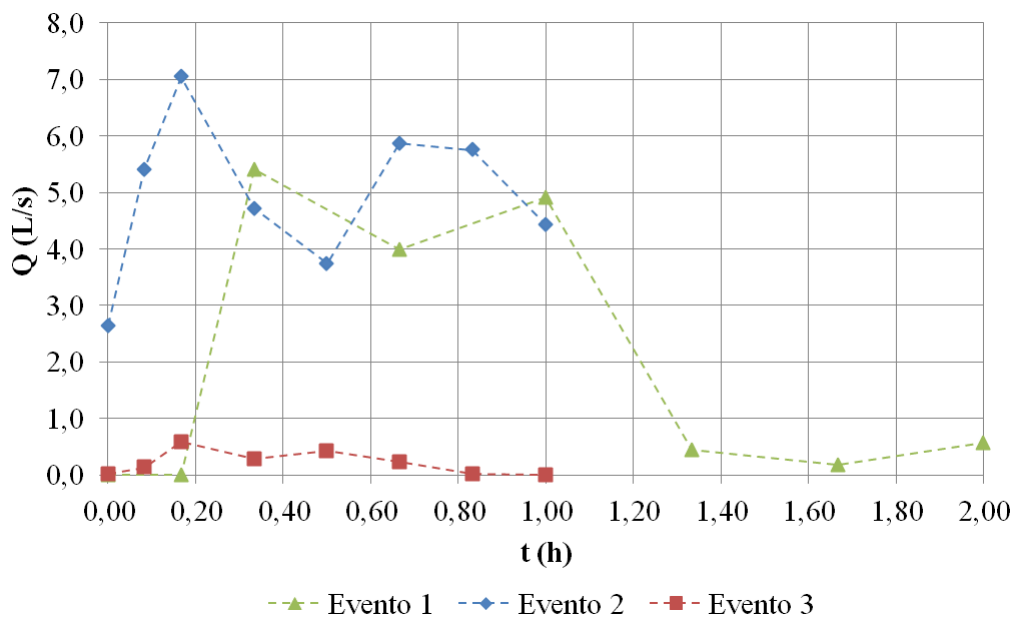


Figura 4.2: Hidrograma dos eventos 1, 2 e 3

O hidrograma do evento 1, com 2 h de duração, para os 2 primeiros de instantes de tempo, apresenta valores nulos. Contudo, aos 20 min, o valor de caudal aumenta acentuadamente para 5,043 L/s, valor este correspondente ao pico de caudal. No mesmo instante, ocorre no evento 2 um caudal de 4,718 L/s e no evento 3 um caudal de 0,291 L/s. Dos 20 aos 60 min, o hidrograma do evento 1 aproxima-se de um patamar, com um valor médio de 4,769 L/s. No entanto, aos 80 min verifica-se uma redução drástica do caudal, atingindo um valor de 0,449 L/s. O patamar referido anteriormente aplica-se igualmente de forma aproximada dos 80 aos 120 min, com um valor médio de 0,400 L/s, 92% inferior ao valor médio do patamar anterior. O valor mínimo de caudal, ignorando os valores nulos registados no início da amostragem, ocorre aos 100 min para um valor de 0,183 L/s, distando 97% de diferença em relação ao pico. De referir ainda que no instante final do evento 2, o valor de caudal de 4,438 L/s é inferior ao valor registado no evento 1, de 4,908 L/s, em apenas 10%.

O pico de caudal dos eventos 2 e 3, de 7,049 L/s e 0,593 L/s respetivamente, ocorreu no mesmo instante de tempo, isto é, aos 10 min. O valor mínimo registado no evento 2, de 2,642 L/s, ocorreu no instante inicial. Por sua vez, no evento 3, ignorando o valor nulo registado no tempo final, ao fim de 1 h, o valor mínimo é de 0,026 L/s e ocorre igualmente no instante inicial, mas também aos 50 min. Até ao instante de 10 min, ambos os hidrogramas apresentam uma tendência de crescimento. A partir desse instante, os valores de caudal diminuem até aos 30 min no evento 2 e até aos 20 min no evento 3. Analisando a variação entre os valores registados

ao longo do mesmo evento, concluiu-se que no evento 2 a variação máxima é de cerca de 63%. Já para o evento 3 e, ignorando o valor nulo, essa variação é de aproximadamente 96%.

De uma forma geral, é possível afirmar que o primeiro patamar verificado no evento 1 apresenta valores da ordem de grandeza do evento 2 e o segundo patamar valores da ordem de grandeza do evento 3. Além disso, o pico de caudal dos 3 eventos ocorre ao terceiro instante do tempo da amostragem.

4.2.2 Volume

Os volumes de água de escorrências no período de tempo e integral são apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6 para o evento 1 e eventos 2 e 3, respectivamente.

Tabela 4.5: Volume no período de tempo e integral (evento 1)

t (h)	Δt (h)	Evento 1		
		Q (L/s)	V_p (L)	V_i (L)
0,00		0,000		0,0
	0,17		0,0	
0,17		0,000		0,0
	0,17		1620,9	
0,33		5,403		1.620,9
	0,33		5638,8	
0,67		3,995		7.259,7
	0,33		5341,8	
1,00		4,908		12.601,5
	0,33		3214,2	
1,33		0,449		15.815,7
	0,33		379,2	
1,67		0,183		16.194,9
	0,33		450,0	
2,00		0,567		16.644,9

Tabela 4.6: Volume no período de tempo e integral (eventos 2 e 3)

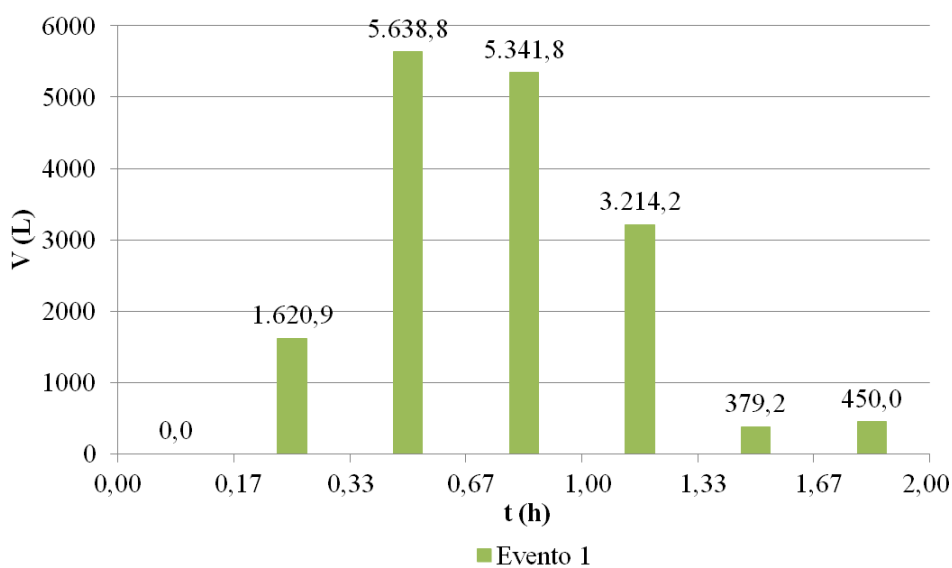
t (h)	Δt (h)	Evento 2			Evento 3		
		Q (L/s)	V_p (L)	V_i (L)	Q (L/s)	V_p (L)	V_i (L)
0,00		2,642		0,0	0,026		0,0
	0,08		1206,8			24,0	
0,08		5,403		1.206,8	0,134		24,0
	0,08		1867,8			109,1	
0,17		7,049		3.074,6	0,593		133,1
	0,17		3530,1			265,2	
0,33		4,718		6.604,7	0,291		398,3
	0,17		2539,5			215,1	
0,50		3,747		9.144,2	0,426		613,3
	0,17		2887,5			195,6	
0,67		5,878		12.031,7	0,226		809,0
	0,17		3489,9			75,6	
0,83		5,755		15.521,6	0,026		884,6
	0,17		3057,9			7,8	
1,00		4,438		18.579,5	0,000		892,4

A representação gráfica dos volumes no período é apresentada na Figura 4.3 para os 3 eventos monitorizados. A superioridade dos valores registados no evento 2 relativamente ao evento 3 advém da superioridade registada já nos caudais, variando entre 92 e 100%. Esta superioridade conduzirá igualmente a uma superioridade dos valores de massa do evento 2 relativamente ao evento 3. Os valores máximos em todos os eventos são obtidos ao terceiro período, pois é no terceiro instante de tempo que ocorre o pico de caudal em cada um deles. Por sua vez, o valor mínimo do evento 1 é obtido no período inicial, dado que os valores de caudal nos instantes de tempo 1 e 2 são nulos. O valor mínimo do evento 2 é obtido igualmente no período inicial e o do evento 3 no período final, justificando-se pelo valor nulo de caudal registado no instante final.

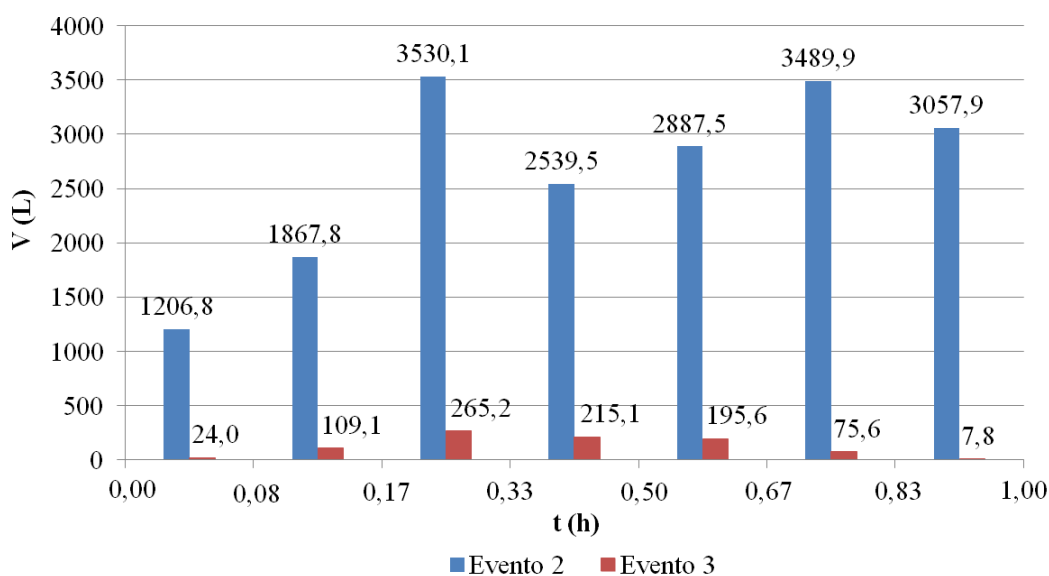
O gráfico do volume integral, para cada evento, ao longo do tempo de amostragem é apresentado na Figura 4.4. Ao fim de 1 h, o volume de água de escorrências no evento 1 é de 12601,5 L, no evento 2 é de 18579,5 L e no evento 3 é de 892,4 L. O valor obtido no evento 2 é 35% superior ao do evento 1 e 95% superior ao do evento 3. Para os restantes instantes de tempo, a superioridade dos valores do evento 2 em relação ao evento 1 (para os instantes de tempo coincidentes) varia entre 40 e 100% e em relação ao evento 3 varia entre 93 e 98%. Ao fim de 2 h, o volume de água de escorrências no evento 1 não ultrapassa o volume de água registado ao fim de 1 h no evento 2, tomando o valor de 16644,9 L. Analisando a forma dos gráficos, é visível no evento 3 a existência de um patamar de volumes, a partir dos 80 min, que coincide

temporalmente com o patamar de caudais. Contrariamente, a tendência do gráfico do evento 2 é predominantemente crescente, assim como a do evento 3, embora para este evento o penúltimo valor de volume seja inferior ao volume máximo em apenas 1%.

Ajustando os valores de volume integral a uma regressão do tipo linear até ao instante de tempo de 1 h, com início no ponto $(t,V)=(0,0)$ e um coeficiente de determinação r^2 superior a 91%, verifica-se que o declive da reta do evento 2 é 2 vezes superior ao do evento 1 e 18 vezes superior ao do evento 3.



(a) Evento 1



(b) Eventos 2 e 3

Figura 4.3: Volume no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3

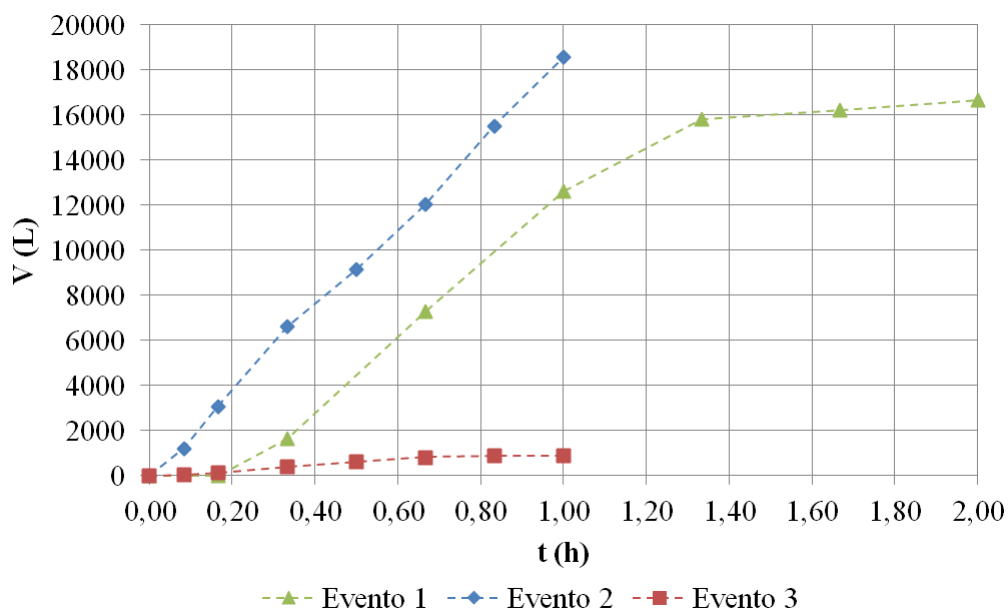


Figura 4.4: Volume integral para os eventos 1, 2 e 3

4.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

4.3.1 Temperatura

Os valores de temperatura das amostras recolhidas são apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.8 para o evento 1 e eventos 2 e 3, respetivamente, e no gráfico da Figura 4.5. Em todos os eventos, verifica-se que os valores de temperatura, ao longo do tempo de amostragem, são relativamente constantes, considerando-se oportuno apresentar a média das temperaturas para cada evento. A média dos eventos 1, 2 e 3 é 14,5, 17,4 e 19,8 °C, respetivamente. O aumento da temperatura dos eventos 1 para o 2 é de 3,0 °C (17%) e dos eventos 2 para o 3 é de 2,4 °C (11%). Este aumento acompanha o esperado aumento de temperatura que se verifica ao longo do ano, à medida que a primavera avança e se aproxima o verão. Aliás, a maior diferença de temperatura ocorre entre os eventos 1 e 2, pois são os eventos consecutivos com maior intervalo temporal de ocorrência, ou seja, exatamente 1 mês. As diferenças de temperatura entre os eventos não podem ser justificadas pela hora da recolha das amostras, pois os eventos 2 e 3 foram recolhidos no período de fim da tarde e o evento 1 no período da manhã.

Tabela 4.7: Temperatura (evento 1)

t (h)	T (°C)
	Evento 1
0,00	14,5
0,17	14,5
0,33	14,5
0,67	14,4
1,00	14,4
1,33	14,2
1,67	14,5
2,00	14,6

Tabela 4.8: Temperatura (eventos 2 e 3)

t (h)	T (°C)	
	Evento 2	Evento 3
0,00	17,1	19,8
0,08	17,4	19,6
0,17	17,5	19,6
0,33	17,5	19,7
0,50	17,4	19,8
0,67	17,4	19,8
0,83	17,5	19,9
1,00	17,5	19,9

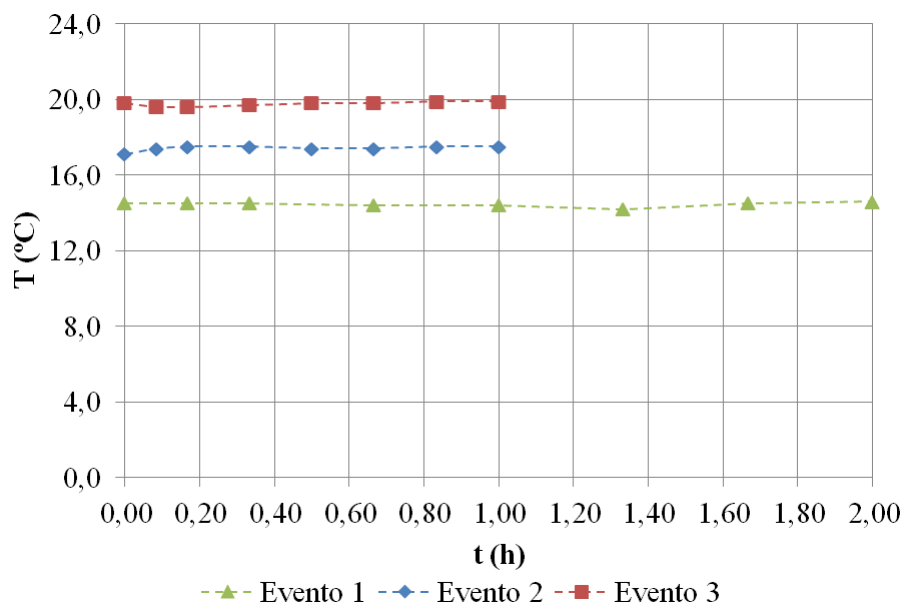


Figura 4.5: Temperatura nos eventos 1, 2 e 3

4.3.2 pH

Os valores de pH das amostras recolhidas são apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10 para o evento 1 e eventos 2 e 3, respetivamente, e no gráfico da Figura 4.6. Tal como verificado no parâmetro da temperatura, os valores de pH, ao longo do tempo de amostragem, são sensivelmente constantes e próximos da neutralidade. Tendo em conta os 3 eventos, os valores de pH variam entre 6,98 e 7,58.

O evento 1, comparativamente com os restantes, apresenta os valores de pH maiores em todos os instantes. Esta constatação pode ser comprovada pelos valores médios de pH, 7,42, 7,12 e 7,20, dos eventos 1, 2 e 3, respetivamente. No entanto, a diferença entre os três valores não é significativa. Apesar de o pH das amostras estar próximo da neutralidade, é de salientar a tendência de estar acima do valor neutro, em 96% dos valores, e portanto as amostras serem tendencialmente próximas da alcalinidade. Em todos os eventos, os valores de pH estão compreendidos entre 6,0 e 9,0, intervalo de VLE definido para a descarga de águas residuais (Decreto-Lei n.º 236/98, Anexo XVIII).

Tabela 4.9: pH (evento 1)

t (h)	Evento 1
	pH
0,00	7,49
0,17	7,51
0,33	7,58
0,67	7,55
1,00	7,31
1,33	7,31
1,67	7,32
2,00	7,32

Tabela 4.10: pH (eventos 2 e 3)

t (h)	pH	
	Evento 2	Evento 3
0,00	7,20	6,98
0,08	7,30	7,13
0,17	7,17	7,25
0,33	7,08	7,25
0,50	7,07	7,25
0,67	7,05	7,23
0,83	7,04	7,24
1,00	7,07	7,23

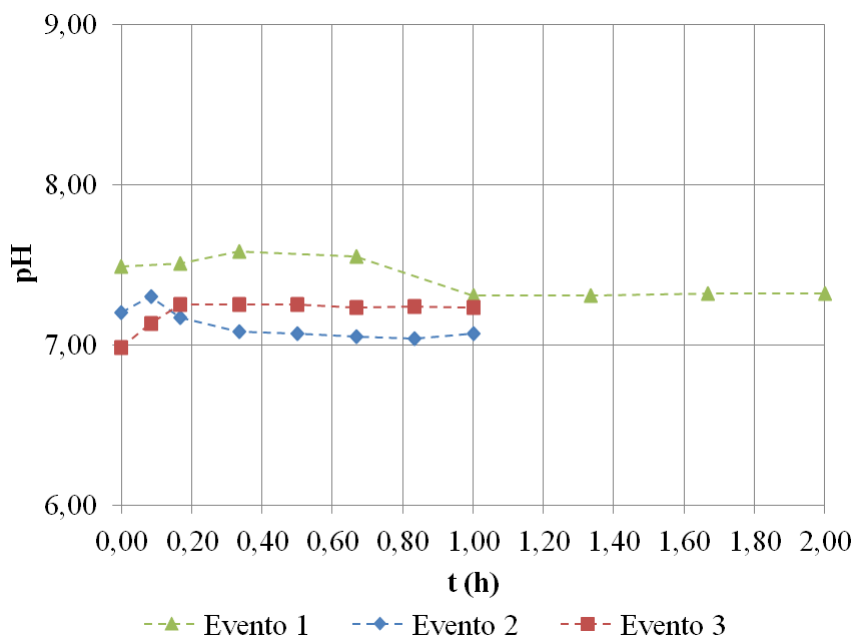


Figura 4.6: pH nos eventos 1, 2 e 3

4.3.3 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido é um parâmetro que, em função da temperatura e da salinidade da água, apresenta uma concentração máxima, designada por concentração de saturação. A Tabela 4.11 apresenta os valores de concentração de saturação de OD para água doce e em condições de pressão atmosférica média ao nível do mar. À medida que a temperatura aumenta, a concentração de saturação diminui. Segundo Collischonn (sem data), o valor mínimo tolerado pelos peixes usualmente é de 4 mg/L, embora consoante a espécie de peixe, este valor varie. O autor acrescenta, no entanto, que valores inferiores a 3 mg/L são tendencialmente nocivos para a maioria dos vertebrados aquáticos.

Tabela 4.11: Concentração de saturação de OD em função da temperatura da água

(adaptada de Collischonn, sem data)

Temperatura da água (°C)	Concentração de saturação de OD (mg/L)
0	14,6
5	12,7
10	11,3
15	10,1
20	9,1
25	8,2
30	7,5
40	6,4

Os valores de oxigênio dissolvido das amostras recolhidas são apresentados nas Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 para os eventos 1, 2 e 3, respectivamente, em termos de porcentagem de saturação e mg/L de concentração e concentração saturada. Em cada Tabela são também apresentados os valores de temperatura da amostra.

Tabela 4.12: Temperatura e concentração de OD (evento 1)

Evento 1				
t (h)	T (°C)	OD (% sat)	OD (mg/L)	OD_{sat} (mg/L)
0,00	14,5	89,53	8,92	9,96
0,17	14,5	88,87	8,85	9,96
0,33	14,5	89,50	8,89	9,93
0,67	14,4	81,13	8,08	9,96
1,00	14,4	80,93	8,06	9,96
1,33	14,2	91,20	9,10	9,98
1,67	14,5	90,77	9,01	9,93
2,00	14,6	92,93	9,21	9,91

Tabela 4.13: Temperatura e concentração de OD (evento 2)

Evento 2				
t (h)	T (°C)	OD (% sat)	OD (mg/L)	OD_{sat} (mg/L)
0,00	17,1	36,5	4,17	11,42
0,08	17,4	37,7	4,22	11,19
0,17	17,5	42,6	4,93	11,57
0,33	17,5	50,6	5,75	11,36
0,50	17,4	59,9	6,45	10,77
0,67	17,4	66,1	7,32	11,07
0,83	17,5	64,8	7,11	10,97
1,00	17,5	66,8	7,41	11,09

Tabela 4.14: Temperatura e concentração de OD (evento 3)

Evento 3				
t (h)	T (°C)	OD (% sat)	OD (mg/L)	OD_{sat} (mg/L)
0,00	19,8	88,7	7,83	8,83
0,08	19,6	87,0	7,73	8,89
0,17	19,6	84,4	7,51	8,90
0,33	19,7	81,4	7,24	8,89
0,50	19,8	78,1	6,93	8,87
0,67	19,8	86,6	7,68	8,87
0,83	19,9	86,3	7,65	8,86
1,00	19,9	87,0	7,71	8,86

Na Figura 4.7 é apresentado o gráfico da evolução do oxigénio dissolvido, medido em mg/L, ao longo do tempo de amostragem, para os 3 eventos.

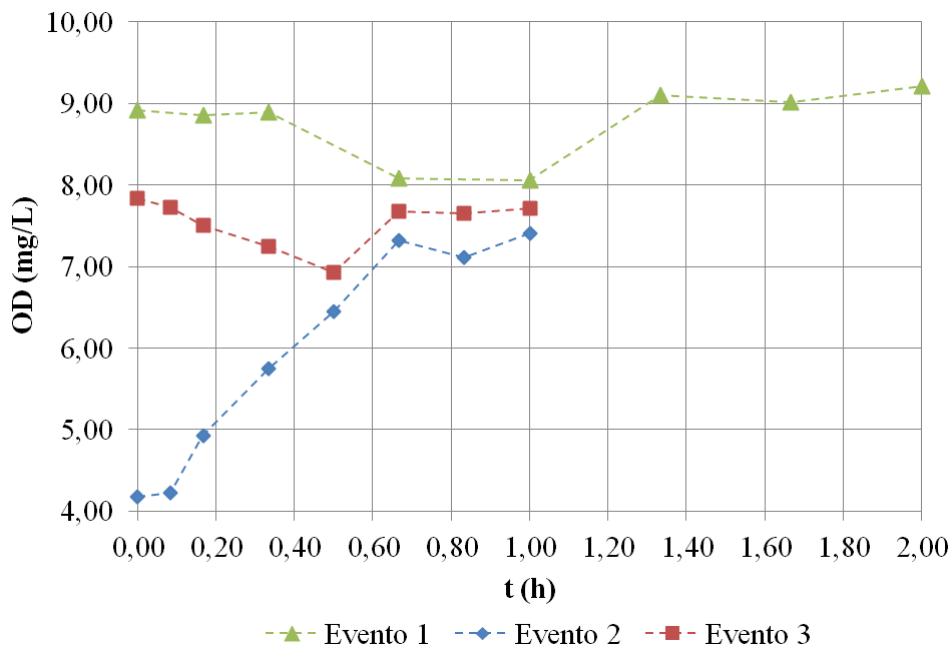


Figura 4.7: Concentração de OD nos eventos 1, 2 e 3

No evento 1, os valores de concentração de OD variam entre o mínimo de 8,06 mg/L, aos 60 min, e o máximo de 9,21 mg/L, aos 120 min. A observação do gráfico permite detetar 3 patamares principais de concentração de OD: um primeiro patamar do instante inicial até aos 20 min, com um valor médio de 8,89 mg/L; um segundo dos 40 aos 60 min, com um valor médio de 8,07 mg/L e, por fim, um terceiro dos 80 aos 120 min, com concentrações superiores a 9,00 mg/L e um valor médio de 9,11 mg/L. A concentração de saturação de OD obtida varia entre os 9,91 e 9,96 mg/L, apresentando um valor médio de 9,95 mg/L. Para o valor médio de temperatura da amostragem, 14,5 °C, aproximadamente 15 °C, a concentração teórica de saturação de OD, segundo a Tabela 4.11, é 10,1 mg/L. O valor médio de 9,95 mg/L obtido é praticamente igual a 10,1 mg/L (< 2%).

No evento 2, a concentração de OD apresenta uma clara tendência de aumento ao longo do tempo de amostragem. O valor mínimo, de 4,17 mg/L, ocorre no instante inicial e o valor máximo, de 7,41 mg/L, no instante final. Os valores máximo e mínimo são inferiores aos obtidos no evento 1 em 1,8 mg/L e 3,89 mg/L, respetivamente. O gráfico de OD pode ser dividido em 3 partes principais: uma primeira, correspondente a um patamar do instante inicial até aos 5 min, com um valor médio de 4,20 mg/L; uma segunda, com tendência crescente dos 10 aos 40 min

e, finalmente, uma terceira, relativa a um patamar dos 40 aos 60 min, com valores superiores a 7 mg/L e um valor médio de 7,28 mg/L. Embora os instantes de tempo, comparativamente com o evento 1, sejam diferentes, em ambos os eventos se evidenciam patamares no início (amostras 1 e 2) e fim (amostras 6, 7 e 8) do tempo de amostragem. A concentração de saturação de OD obtida varia entre os 10,77 e 11,57 mg/L, apresentando um valor médio de 11,18 mg/L. O valor médio de temperatura da amostragem, 17,4 °C, situa-se entre os 15 e 20 °C, para os quais a concentração teórica de saturação de OD é 10,1 e 9,1 mg/L, respetivamente. Depreende-se então que a concentração de saturação para a temperatura obtida estará compreendida nesse intervalo de valores. Ora, o que se verifica é que a concentração de saturação média encontra-se fora desse intervalo, sendo superior a 10,1 mg/L e, portanto, superior ao valor obtido no evento 1, para o qual a temperatura das amostras é menor em média em 3,0 °C.

No evento 3, a concentração de OD varia entre o valor máximo, de 7,83 mg/L (superior em 0,42 mg/L ao evento 2, mas inferior em 1,38 mg/L ao evento 1), no instante inicial e o valor mínimo, de 6,93 mg/L (superior em 2,76 mg/L ao evento 2, mas inferior em 1,13 mg/L ao evento 1), aos 30 min. Até a este instante, a concentração de OD desce progressivamente, aumentando aos 40 min. Dos 40 aos 60 min é possível identificar um patamar com um valor médio de concentração de 7,68 mg/L. Assim, este evento, tal como os eventos 1 e 2, apresenta um patamar no fim (amostras 6, 7 e 8) do tempo de amostragem. A concentração de saturação de OD obtida varia entre os 8,83 e 8,90 mg/L, apresentando um valor médio de 8,87 mg/L. Para o valor médio de temperatura da amostragem, 19,8 °C, aproximadamente 20 °C, a concentração teórica de saturação de OD, segundo a Tabela 4.11, é 9,1 mg/L. Infere-se que o valor médio de 8,87 mg/L obtido é praticamente igual a 9,1 mg/L (< 3%).

Excluindo o evento 2, o facto de que com o incremento da temperatura, a concentração de saturação diminui confirma-se, pois no evento 1, com uma temperatura média de 14,5 °C obteve-se uma concentração de saturação média de 9,95 mg/L, e no evento 3, com um aumento de temperatura de 5,3 °C a concentração diminuiu para os 8,87 mg/L (Tabela 4.15). Analisando a Tabela 4.11, dos 15 para os 20 °C a diminuição de OD é de 10%, verificando-se no caso em estudo uma diminuição de 11%, portanto, muito próxima da teórica. Contudo, é necessário ter em atenção que seriam necessárias mais amostragens para validar esta constatação na bacia contributiva em estudo.

Por último, convém referir que em nenhum evento se obteve concentrações de OD inferiores a

4 mg/L, considerado o valor mínimo de tolerância para os peixes (Collischonn, sem data), o que se considera bastante satisfatório. Todavia, no evento 2, os valores correspondentes ao instante inicial e aos 5 min são superiores a 4 mg/L em apenas 5%. À exceção do evento 2, pode-se considerar que os valores obtidos não são baixos, o que poderá indicar concentrações reduzidas de matéria orgânica.

Tabela 4.15: $T_{\text{média}}$ e $OD_{\text{sat médio}}$ obtidos para os eventos 1, 2 e 3

Evento	$T_{\text{média}}$ (°C)	$OD_{\text{sat médio}}$ (mg/L)
1	14,5	9,95
2	17,4	11,18
3	19,8	8,87

4.3.4 Dureza total

A dureza total (DT) da água é uma medida da concentração total de cátions polivalentes. Os cátions principais, por serem mais abundantes, são o cálcio, Ca^{2+} , e o magnésio, Mg^{2+} , embora existam outros, como o alumínio, Al^{3+} , e o ferro, Fe^{3+} . Tendo em conta o âmbito do presente estudo e os recursos laboratoriais, a dureza total será estimada com base na soma da dureza cálcica (DC) e magnésiana (DM), que resulta da presença na água dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , respetivamente.

As concentrações de dureza total e durezas de cálcio e magnésio obtidas nas amostras recolhidas são apresentadas nas Tabelas 4.16 e 4.17 para o evento 1 e eventos 2 e 3, respetivamente.

Tabela 4.16: Concentração de DT, DC e DM (evento 1)

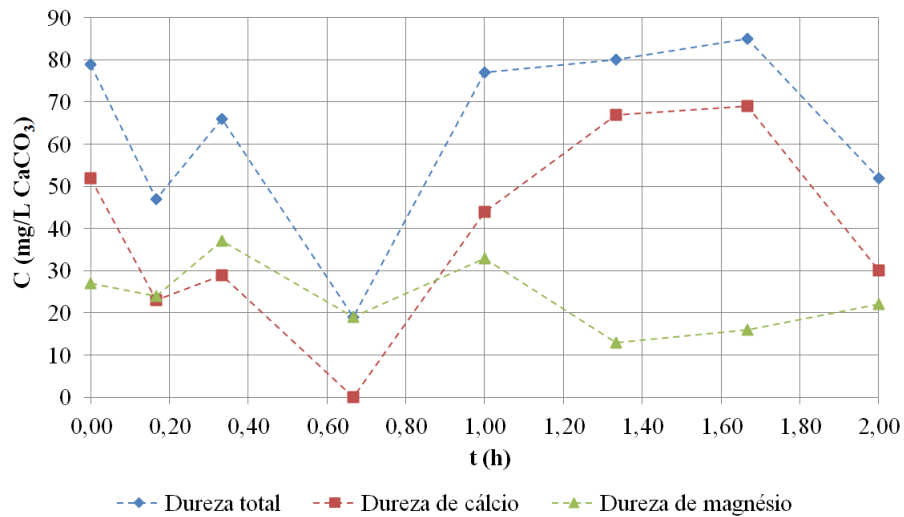
t (h)	C (mg/L $CaCO_3$)		
	Evento 1		
	DT	DC	DM
0,00	79	52	27
0,17	47	23	24
0,33	66	29	37
0,67	19	0	19
1,00	77	44	33
1,33	80	67	13
1,67	85	69	16
2,00	52	30	22

Tabela 4.17: Concentração de DT, DC e DM (eventos 2 e 3)

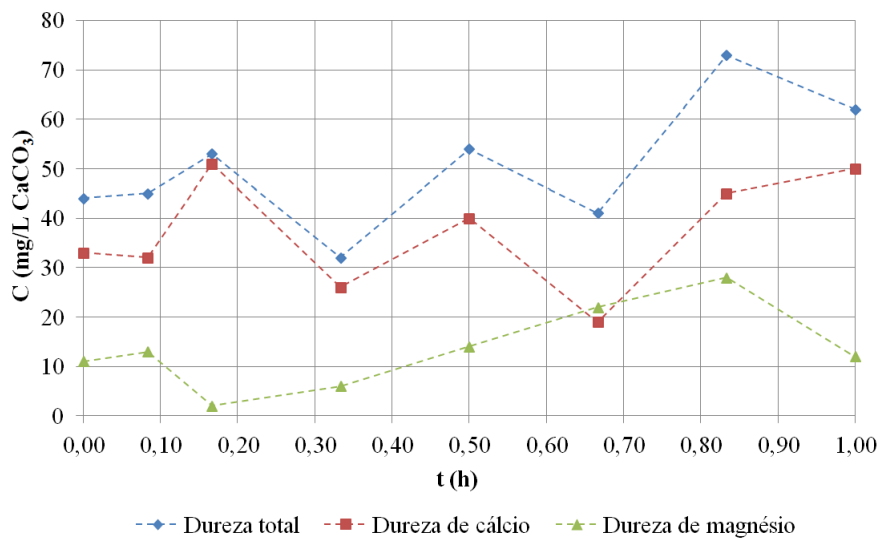
t (h)	C (mg/L CaCO ₃)					
	Evento 2			Evento 3		
	DT	DC	DM	DT	DC	DM
0,00	44	33	11	74	52	22
0,08	45	32	13	76	56	20
0,17	53	51	2	75	56	19
0,33	32	26	6	83	70	13
0,50	54	40	14	88	59	29
0,67	41	19	22	88	61	27
0,83	73	45	28	59	48	11
1,00	62	50	12	84	64	20

Na Figura 4.8, são apresentados os gráficos da variação da concentração de dureza total e durezas de cálcio e magnésio com o tempo, para cada evento.

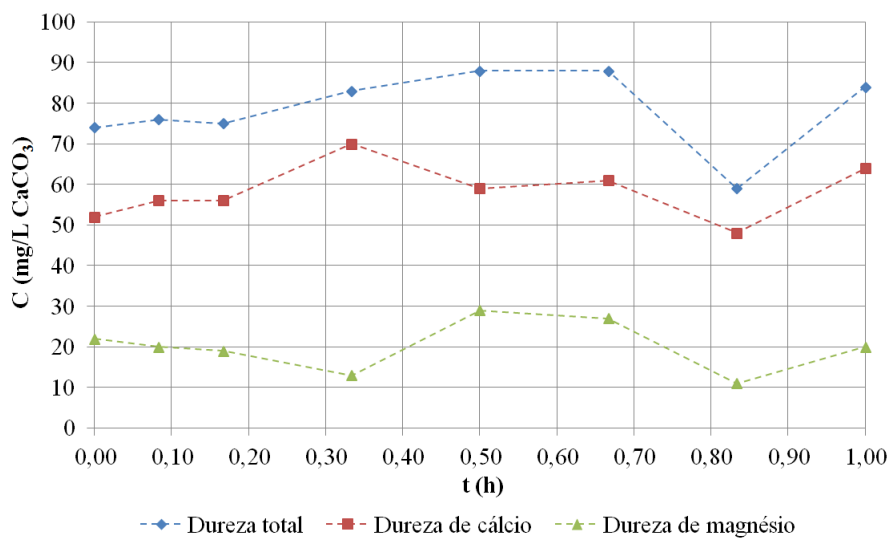
No evento 1, os valores da concentração de dureza de cálcio são muito variados em ordem de grandeza, não existindo uma clara tendência de aumento ou diminuição dos valores ao longo do tempo de amostragem. Este último facto pode também ser atribuído ao desenvolvimento do gráfico da dureza de magnésio. O valor máximo de dureza de cálcio é 69 mg/L CaCO₃ e ocorre aos 100 min, instante em que ocorre igualmente o valor máximo de dureza total, 85 mg/L CaCO₃. Já o valor mínimo de dureza de cálcio é nulo aos 40 min, instante em que ocorre igualmente o valor mínimo da dureza total, 19 mg/L CaCO₃. Por sua vez, os valores da concentração de dureza de magnésio variam entre um máximo de 37 mg/L CaCO₃, aos 20 min, e um mínimo de 13 mg/L CaCO₃, aos 80 min. O gráfico da dureza total assemelha-se visivelmente ao gráfico da dureza de cálcio. Tal pode ser corroborado pelo coeficiente de correlação de 0,94, que indica uma forte correlação entre os parâmetros, não esquecendo que os valores máximo e mínimo de cada um ocorrem para o mesmo instante de tempo. A correlação entre a dureza de magnésio e a dureza total é praticamente nula, 0,07, indicando uma relação quase inexistente.



(a) Evento 1



(b) Evento 2



(c) Evento 3

Figura 4.8: Concentração de DT, DC e DM: (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3

No evento 2, os valores da concentração de dureza de cálcio são menos variados em ordem de grandeza comparativamente com o evento 1, não se verificando igualmente uma visível tendência de aumento ou diminuição dos valores ao longo do tempo. O valor máximo ocorre aos 10 min (51 mg/L CaCO₃), 26% inferior ao máximo do evento 1. Contudo, o valor mínimo é superior à nulidade (19 mg/L CaCO₃), ocorrendo aos 40 min. Quanto à dureza de magnésio, todos os valores obtidos, à exceção do valor de 22 mg/L CaCO₃ aos 40 min, são inferiores aos obtidos para a dureza de cálcio, num intervalo percentual que vai desde os 38 aos 96. O valor máximo da dureza de magnésio (28 mg/L CaCO₃) ocorre aos 50 min e é 24% inferior ao valor do evento 1 e o valor mínimo (2 mg/L CaCO₃) aos 10 min. No instante de 50 min, ocorre também o valor máximo de dureza total de 73 mg/L CaCO₃, 56% inferior ao valor mínimo de 32 mg/L CaCO₃, que ocorre aos 20 min. Mais uma vez, o gráfico da dureza total assemelha-se de forma clara ao gráfico da dureza de cálcio, embora o coeficiente de correlação obtido, de 0,77, seja um pouco inferior ao do evento 1, não indicando uma correlação tão forte. A correlação entre a dureza de magnésio e a dureza total é de 0,48, bastante superior à do evento 1.

No evento 3, os valores da concentração de dureza de cálcio não apresentam uma variação significativa ao longo do evento, variando entre o valor máximo de 70 mg/L CaCO₃, aos 20 min, e o valor mínimo de 48 mg/L CaCO₃, aos 50 min. No instante de 50 min, verifica-se igualmente o valor mínimo da dureza de magnésio (11 mg/L CaCO₃) e, conseqüentemente, da dureza total (59 mg/L CaCO₃). Aos 30 min, ocorrem os valores máximos de dureza de magnésio (29 mg/L CaCO₃) e dureza total (88 mg/L CaCO₃, que surge ainda aos 40 min). Visualmente concluiu-se que o gráfico da dureza total apresenta semelhanças tanto com o gráfico da dureza de cálcio, como da dureza de magnésio, o que pode ser demonstrado pela proximidade entre os coeficientes de correlação das durezas de cálcio e total (0,77) e das durezas de magnésio e total (0,70).

Em suma, dos eventos 1 para o 3, há um aumento de instantes de tempo em que as concentrações de dureza de cálcio são superiores às de dureza de magnésio; uma diminuição do coeficiente de correlação entre as durezas de cálcio e total e, pelo contrário, um incremento desse coeficiente entre as durezas de magnésio e total, o que se traduz numa maior influência do desenvolvimento do gráfico da dureza de magnésio no da dureza total, ao longo do tempo de amostragem. No entanto, é claro que a dureza de cálcio predomina em relação à dureza de magnésio. De referir ainda que dada a variação dos valores de concentração ao longo do tempo, em todos os eventos, não é possível identificar a ocorrência de concentrações mais elevadas no início da amostragem.

Segundo o Decreto-Lei n.º 236/98, no Anexo XVIII não é fornecido nenhum VLE para as durezas total, cálcica e magnésiana. Consultando o Anexo VI do mesmo Decreto-Lei, que diz respeito à qualidade da água para consumo humano, é imposto um VMA de 500 mg/L CaCO₃ (Quadro B) e um VmA, para a água para consumo humano que foi submetida a um tratamento de descalcificação, de 150 mg/L CaCO₃ (Quadro G). Ora, apesar de as amostras recolhidas conterem água de escorrências urbanas, não tendo como destino direto o consumo humano, o valor máximo de dureza total obtido foi 88 mg/L CaCO₃, no evento 2, valor inferior ao VmA. Uma água com dureza próxima de 100 mg/L CaCO₃ é uma água aceitável (OMS em Duarte, 2005) e, tendo em conta os valores médios de dureza total obtidos nos eventos 1, 2 e 3 de 63, 51 e 78 mg/L CaCO₃, respetivamente, conclui-se que as águas de escorrências apresentam uma dureza total baixa.

4.3.5 Sólidos Dissolvidos Totais

A concentração de SDT, numa amostra de água, pode ser estimada com base nos valores de CE medidos, segundo a Eq. 4.5 (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

$$SDT \text{ (mg/L)} \approx CE \text{ (\mu m/cm)} \times (0,55 - 0,70) \quad (4.5)$$

No presente caso de estudo, o medidor portátil *HI 98129* fornece os valores de concentração de SDT a partir de uma correlação com os valores de CE. No entanto, para todos os eventos, os valores de SDT obtidos representam em média 50% dos valores de CE, valor que se encontra fora do intervalo apresentado na Eq. 4.5.

Os valores obtidos de concentração e massa para os SDT são apresentados nas Tabelas 4.18, 4.19 e 4.20 para os eventos 1, 2 e 3, respetivamente.

Tabela 4.18: Resultados obtidos para os SDT no evento 1

t (h)	C (mg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	153	0,000			0,0	0,000		0,00	0,000
			0,17	0,0			0,00		
0,17	156	0,000			0,0	0,000		0,00	0,000
			0,17	1620,9			252,86		
0,33	156	5,403			1.620,9	0,097		252,86	0,136
			0,33	5638,8			817,63		
0,67	134	3,995			7.259,7	0,436		1070,49	0,576
			0,33	5341,8			523,50		
1,00	62	4,908			12.601,5	0,757		1593,98	0,858
			0,33	3214,2			200,89		
1,33	63	0,449			15.815,7	0,950		1794,87	0,966
			0,33	379,2			26,54		
1,67	77	0,183			16.194,9	0,973		1821,41	0,980
			0,33	450,0			36,45		
2,00	85	0,567			16.644,9	1,000		1857,86	1,000

Tabela 4.19: Resultados obtidos para os SDT no evento 2

t (h)	C (mg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	192	2,642			0,0	0,000		0,00	0,000
			0,08	1206,8			207,56		
0,08	152	5,403			1.206,8	0,065		207,56	0,132
			0,08	1867,8			233,47		
0,17	98	7,049			3.074,6	0,165		441,04	0,281
			0,17	3530,1			305,35		
0,33	75	4,718			6.604,7	0,355		746,39	0,475
			0,17	2539,5			193,00		
0,50	77	3,747			9.144,2	0,492		939,39	0,598
			0,17	2887,5			209,34		
0,67	68	5,878			12.031,7	0,648		1148,74	0,731
			0,17	3489,9			230,33		
0,83	64	5,755			15.521,6	0,835		1379,07	0,877
			0,17	3057,9			192,65		
1,00	62	4,438			18.579,5	1,000		1571,72	1,000

Tabela 4.20: Resultados obtidos para os SDT no evento 3

t (h)	C (mg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	132	0,026			0,0	0,000		0,00	0,000
			0,08	24,0			3,14		
0,08	130	0,134			24,0	0,027		3,14	0,030
			0,08	109,1			14,01		
0,17	127	0,593			133,1	0,149		17,16	0,162
			0,17	265,2			31,56		
0,33	111	0,291			398,3	0,446		48,72	0,459
			0,17	215,1			24,52		
0,50	117	0,426			613,3	0,687		73,24	0,690
			0,17	195,6			22,79		
0,67	116	0,226			809,0	0,907		96,02	0,905
			0,17	75,6			9,15		
0,83	126	0,026			884,6	0,991		105,17	0,991
			0,17	7,8			0,95		
1,00	117	0,000			892,4	1,000		106,12	1,000

A variação da concentração de SDT com o tempo de amostragem, para os 3 eventos, é apresentada graficamente na Figura 4.9.

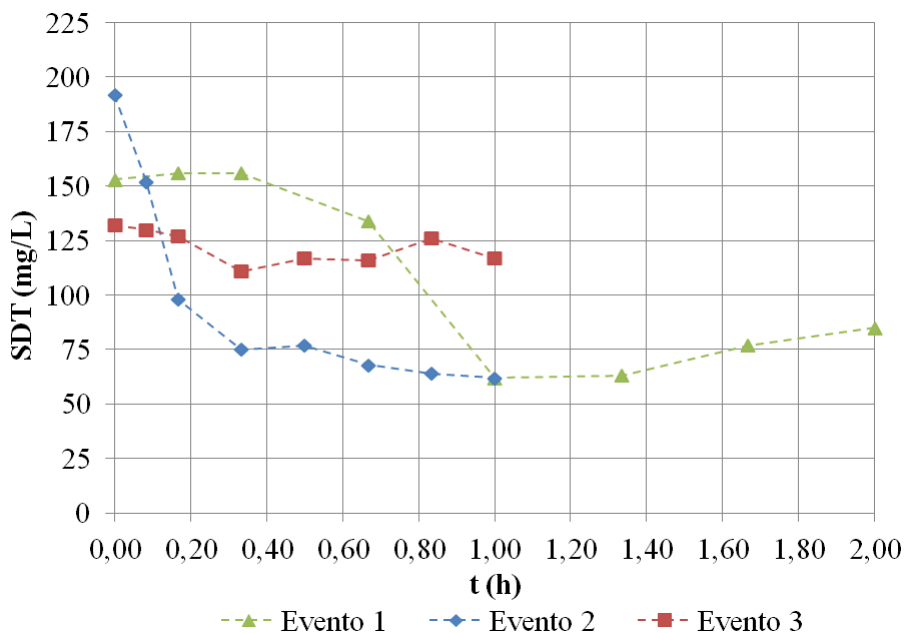


Figura 4.9: Concentração de SDT nos eventos 1, 2 e 3

No evento 1, é evidente que as concentrações de SDT mais elevadas ocorrem no início do tempo de amostragem. Os primeiros 3 valores estão próximos de 150 mg/L e, por isso, é possível associá-los graficamente a um patamar com um valor médio de 155 mg/L. O pico de concentração ocorre aos 10 e 20 min para um valor de 156 mg/L. A partir dos 20 min, a concentração diminui até atingir o valor mínimo de 62 mg/L, aos 60 min. Dos 60 min até ao instante final, a concentração aumenta ligeiramente até a um valor de 85 mg/L. Como este aumento é ligeiro, é possível associar a esse intervalo de tempo um patamar com uma concentração média de 72 mg/L.

No evento 2, as concentrações de SDT mais altas ocorrem igualmente no início do tempo de amostragem. Aliás, o pico de concentração ocorre no instante inicial para um valor de 192 mg/L (19% superior ao evento 1), sendo este o valor mais elevado dos 3 eventos. O gráfico apresenta uma tendência clara de decrescimento da concentração ao longo do tempo, atingindo o valor mínimo, de 62 mg/L, no instante final. O valor mínimo é igual ao obtido no evento 1 e corresponde ao valor mais diminuto dos 3 eventos.

O gráfico da concentração de SDT obtido no evento 3, comparativamente com os eventos 1 e 2, apresenta um comportamento mais linear, dado que os valores tendem a ser mais constantes

ao longo do tempo de amostragem. Os 3 valores mais elevados de concentração ocorrem nos 3 primeiros instantes, salientando-se o pico de concentração de 132 mg/L (31% inferior ao evento 2) no instante inicial. Aos 20 min, ocorre o valor mínimo, de 111 mg/L, apenas 16% inferior ao valor máximo, o que releva para uma gama de variação de valores bastante menor, quando comparada com os restantes eventos.

No evento 1, o pico de concentração ocorre em dois instantes de tempo, o primeiro surge antes 10 min do pico de caudal e o segundo surge no mesmo instante que o pico de caudal. Quer no evento 2, quer no evento 3, os picos de concentração ocorrem no instante inicial, portanto 10 min antes do pico de caudal. Aliando estes aspetos ao facto de que as concentrações de SDT, nos eventos 1 e 2, são claramente superiores no início da amostragem, infere-se acerca da possível existência do fenómeno de PF e a sua magnitude nesses eventos.

Os gráficos representando a massa de SDT no período de tempo para o evento 1 e eventos 2 e 3 são apresentados na Figura 4.10.

No evento 1, o valor máximo de massa ocorre ao terceiro período, no qual ocorre também o volume máximo. Além disso, nos correspondentes instantes de tempo, verificam-se concentrações elevadas, com ênfase para o instante 3 em que ocorre o pico de concentração. Ignorando o valor nulo de massa ocorrido no primeiro período, dado que o volume é também nulo, o valor mínimo de massa ocorre no sexto período. Isto acontece pois é nesse período que ocorre o volume mínimo (excetuando o valor nulo) e ao qual correspondem instantes de tempo com concentrações reduzidas, salientando-se o instante 6, cuja concentração é muito próxima da mínima.

Comparando os valores de massa obtidos nos eventos 2 e 3, constata-se que existe uma manifesta superioridade dos valores do evento 2 relativamente ao evento 3, que varia entre os 87 e 100%. Esta superioridade advém da já registada nos caudais e, conseqüentemente, nos volumes por período.

Os valores máximos de massa, nos eventos 2 e 3, foram obtidos, tal como para o volume, ao terceiro período. A mesma conclusão foi retirada para o evento 1. Para o evento 2, as concentrações obtidas nestes instantes já estão afastadas do valor máximo em 49 e 61%, enquanto que, para o evento 3, essas concentrações continuam próximas do valor máximo em 4 e 16%.

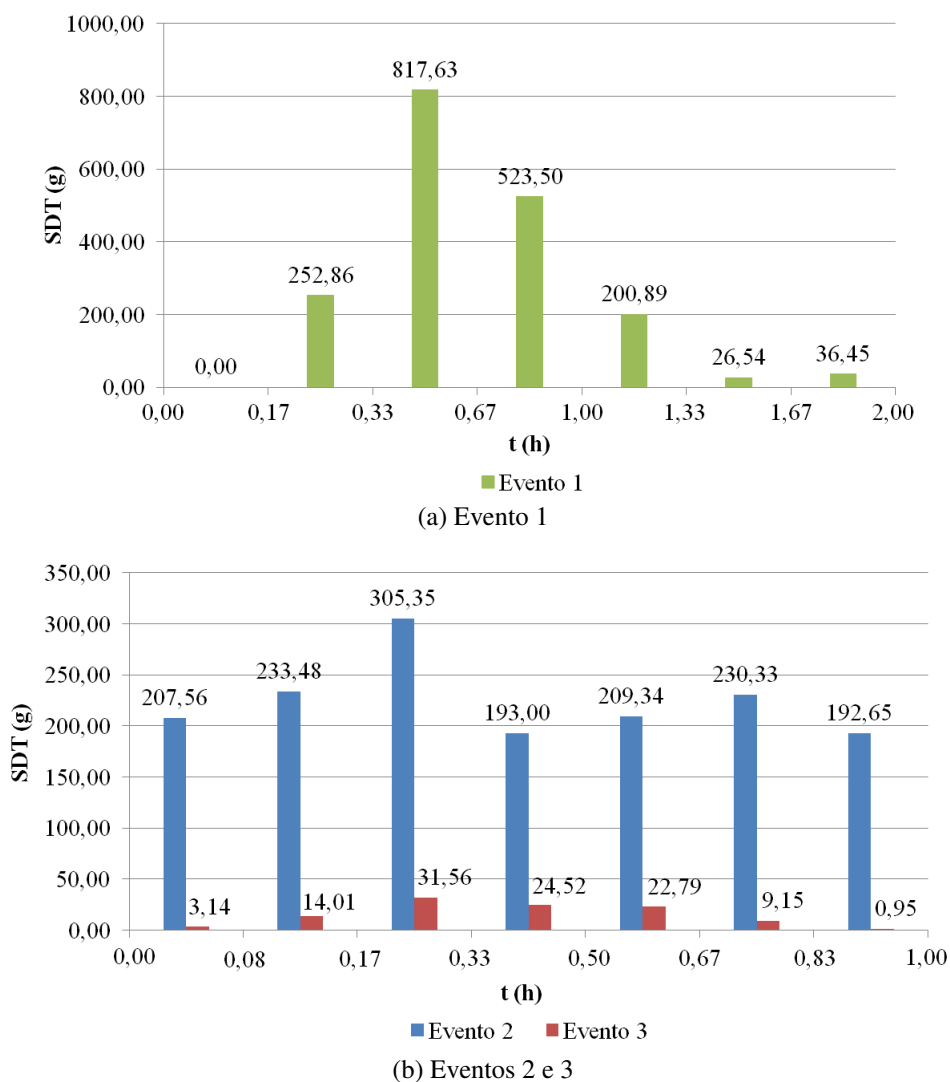


Figura 4.10: Massa de SDT no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3

No evento 2, o valor mínimo de massa por período é obtido no período final, apesar de o volume mínimo por período ocorrer no período inicial. No entanto, o valor mínimo de massa no período final justifica-se pelos valores de concentração mínimos obtidos nos instantes de tempo 7 e 8. No evento 3, verifica-se exatamente o contrário, isto é, o valor mínimo de massa por período ocorre no período final, pois é aí que ocorre o volume mínimo por período. Aliás, nos instantes 7 e 8 os valores de concentração são elevados, sendo inferiores ao máximo em somente 5 e 11%, respetivamente.

O gráfico da massa integral de SDT ao longo do tempo de amostragem, para todos os eventos, é apresentado na Figura 4.11.

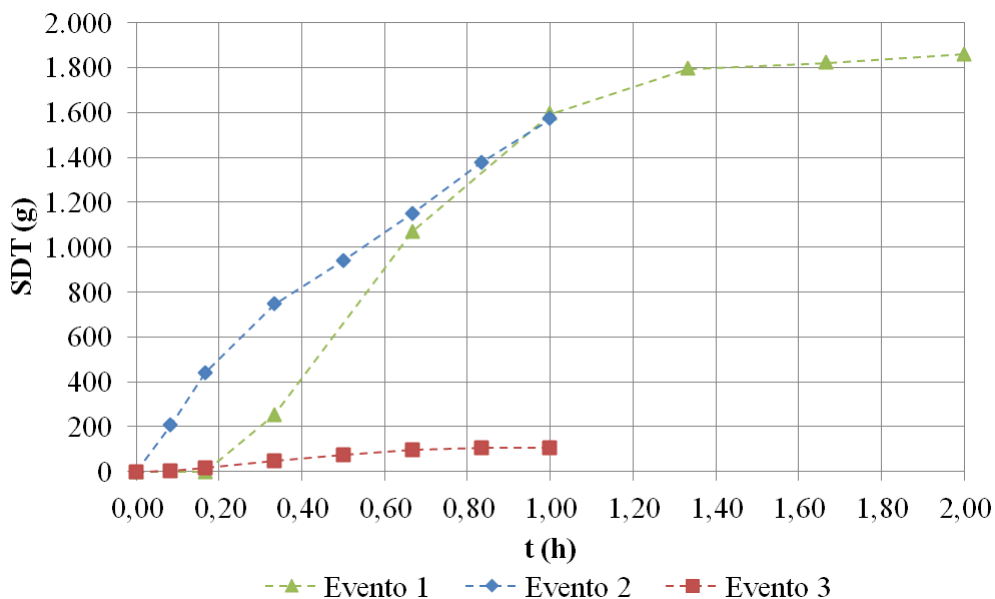


Figura 4.11: Massa integral de SDT nos eventos 1, 2 e 3

Ao fim de 1 h, a massa de SDT no evento 1, 1593,98 g, é ligeiramente superior à do evento 2, 1571,72 g. Já a massa total de SDT no evento 3 é de 106,12 g e, portanto, 93% inferior à do evento 2. É notório que à medida que o tempo avança a curva de massa integral do evento 1 se aproxima da curva do evento 2 até ao ponto correspondente a 1 h, em que os valores de massa são praticamente iguais. Verifica-se ainda uma superioridade acentuada dos valores do evento 2 relativamente aos do evento 3, que varia entre 92 e 98%. Ao fim de 2 h, a massa de SDT no evento 1 atinge o valor de 1857,86 g, sendo este o valor máximo de todos os eventos. Observando os gráficos é perceptível no evento 3 a existência de um patamar, a partir dos 80 min, que coincide temporalmente com o patamar de volume integral. Contrariamente, a tendência do gráfico do evento 2 é predominantemente crescente, assim como a do evento 3, embora para este evento o penúltimo valor de massa seja inferior ao valor máximo em apenas 1%, tal como constatado no gráfico da Figura 4.4.

Ajustando os valores de massa integral a uma regressão do tipo linear até ao instante de tempo de 1 h, com início no ponto $(t,M)=(0,0)$ e um coeficiente de determinação r^2 superior a 93%, verifica-se que o declive da reta do evento 2 é 1 vez superior ao do evento 1 e 14 vezes superior ao do evento 3.

Na Figura 4.12 é apresentada graficamente a curva $M=f(V)$ para cada evento. As curvas dos eventos 1 e 2 situam-se claramente na parte superior do bissetor, logo a inclinação da curva inicial é maior do que 45° , o que segundo Geiger (1987) indica a ocorrência do fenómeno de

PF. No caso do evento 3, observa-se uma proximidade significativa entre a curva e o bissetor, o que significa que a concentração de SDT não varia significativamente ao longo do tempo de amostragem. Por este motivo, não faz sentido associar a este evento a ocorrência do PF.

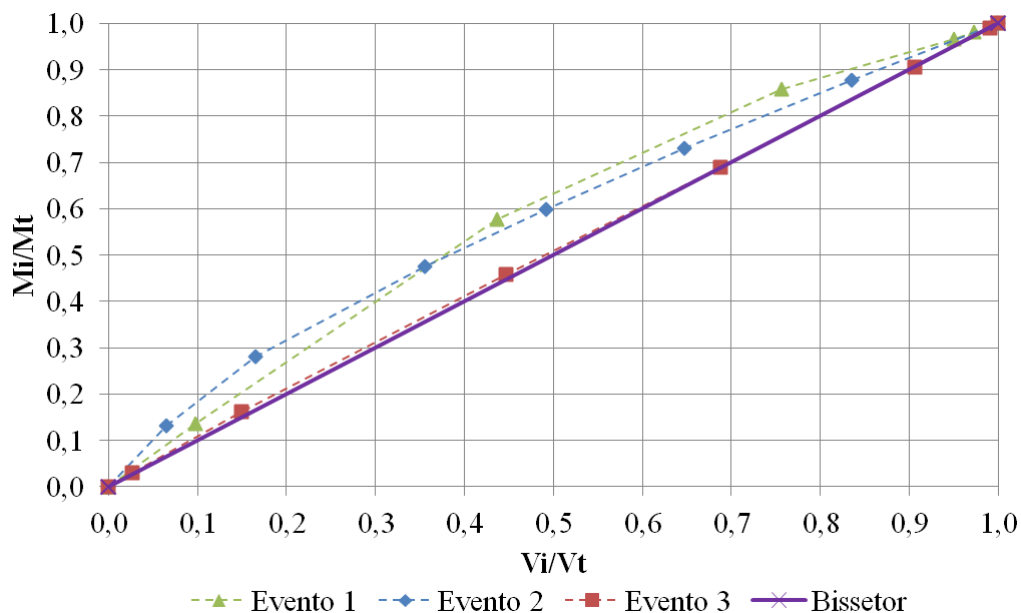


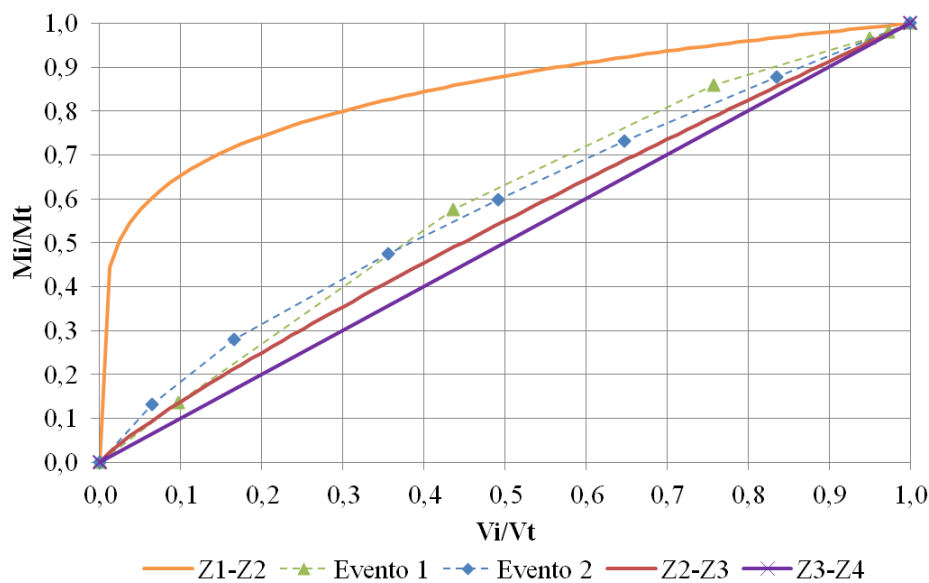
Figura 4.12: Curvas $M=f(V)$ de SDT para os eventos 1, 2 e 3

Confirmando-se a existência do fenômeno de PF nos eventos 1 e 2, importa agora explorar um pouco este conceito, segundo os vários autores estudados. De acordo com Geiger (1987), o PF não é significativo nos dois eventos, pois o desvio (E) máximo entre a curva (M_i/M_t) e o bissetor (Y_B) no evento 1 é de 0,140 e no evento 2 é de 0,119 (Tabela 4.21), valores menores do que 0,200, ocorrendo ambos no instante de tempo 4.

Além disso, é possível situar as curvas obtidas nas zonas definidas, por Bertrand-Krajewski *et al.* (1998) em função do parâmetro b . Pela visualização do gráfico da Figura 4.13, conclui-se que ambas as curvas se localizam na zona 2, tendencialmente mais próximas da zona 3 do que da zona 1. Logo, o parâmetro b da função exponencial de aproximação (Eq. 2.11) varia entre 0,185 e 0,862, atribuindo-se uma classificação de média positiva ao desvio entre a curva e o bissetor.

Tabela 4.21: SDT – Variação de massa integral no evento

Evento 1			Evento 2		
M_i/M_t	Y_B	$E= M_i/M_t - Y_B$	M_i/M_t	Y_B	$E= M_i/M_t - Y_B$
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,132	0,065	0,067
0,136	0,097	0,039	0,281	0,165	0,115
0,576	0,436	0,140	0,475	0,355	0,119
0,858	0,757	0,101	0,598	0,492	0,106
0,966	0,950	0,016	0,731	0,648	0,083
0,980	0,973	0,007	0,877	0,835	0,042
1,000	1,000	0,000	1,000	1,000	0,000

Figura 4.13: Curvas $M=f(V)$ de SDT e localização das zonas definidas por Bertrand-Krajewski *et al.* (1998)

Na Tabela 4.22, são apresentados os valores de PF_{20} , PF_{30} e PF_{50} , para os eventos 1 e 2, concluindo-se que os primeiros 20, 30 e 50% do volume de escorrência do evento 2 transportam 32, 42 e 60% da massa de SDT relativa e do evento 1 transportam 27, 40 e 63% da massa de SDT. Em suma, a massa transportada é aproximadamente 10% maior do que o volume de escorrência, o que se considera pouco significativo. Na mesma Tabela é apresentado o critério $PF_{30/80}$, proposto por Bertrand-Krajewski *et al.* (1998), em que, uma massa relativa de 80% é transportada por um volume relativo de 69% para o evento 1 e de 74% para o evento 2. Por consequência, segundo o mesmo autor, o fenômeno de PF não é significativo, pois para tal pelo menos 80% da massa deve ser transportada nos primeiros 30% do volume de escorrência. Esta conclusão é corroborada pelo critério apontado por Geiger (1987).

Tabela 4.22: Valores de PF₂₀, PF₃₀, PF₅₀ e PF_{30/80} de SDT

	Evento 1		Evento 2	
	V _i /V _t	M _i /M _t	V _i /V _t	M _i /M _t
PF₂₀	0,20	0,27	0,20	0,32
PF₃₀	0,30	0,40	0,30	0,42
PF₅₀	0,50	0,63	0,50	0,60
PF_{30/80}	0,69	0,80	0,74	0,80

4.3.6 Azoto

Na impossibilidade de analisar o N_{total}, devido a limitações de recursos laboratoriais, serão apresentados e discutidos os resultados relativos às espécies de azoto com maior interesse para o estudo de águas de escorrências urbanas. As espécies mais referenciadas na bibliografia especializada são a amónia, amónio, azoto oxidado na forma de nitrato e nitrito e, por último, o azoto Kjeldahl total. A presença das espécies que formam o azoto inorgânico total (NH_3 , NH_4^+ , NO_3^- e NO_2^-) na água depende essencialmente do seu carácter redutor/oxidante e do pH (Kehew, 2001). No presente estudo, seleccionando o método da amónia no fotómetro *HI 83200*, obtiveram-se resultados relativos a $NH_3 - N$, NH_3 e NH_4^+ (Tabela 3.6). Relacionando a distribuição de NH_3 e NH_4^+ com o pH, sabe-se que para o valor médio de pH da totalidade dos eventos, 7,25, o NH_4^+ é claramente predominante em relação a NH_3 , cuja percentagem de presença na água é muito próxima de zero (Tchobanoglous *et al.*, 2003 e Kehew, 2001). Não foram efetuadas medições à totalidade do azoto oxidado, uma vez que se considerou o NO_2^- desprezável, para os valores de pH e potencial *redox* correntes em águas de escorrências urbanas, com base nos resultados obtidos no Projeto de Investigação nacional *G-Terra*. Exemplificando, para o caso de estudo localizado na autoestrada A3, em Santo Tirso, os valores obtidos para o NO_3^- são em média 99% superiores aos obtidos para o NO_2^- , verificando-se que o valor médio mais elevado de NO_3^- é 20,82 mg/L e de NO_2^- é 0,18 mg/L (Ramísio *et al.*, 2010). Acrescenta-se ainda o facto de o nitrito ser relativamente instável e facilmente oxidado para a forma de nitrato, não sendo um composto cuja presença é referenciada, por Tchobanoglous *et al.* (2003), na atmosfera/precipitação e nas escorrências.

Em suma, numa primeira fase, serão apresentados os valores obtidos de concentração para o amónio e nitrato e, numa segunda fase, os valores estimados de concentração e massa para o azoto inorgânico total.

4.3.6.1 Amónio e Nitrato

As concentrações de NH_4^+ e NO_3^- obtidas nas amostras recolhidas são apresentadas nas Tabelas 4.23 e 4.24 para o evento 1 e eventos 2 e 3, respetivamente.

Tabela 4.23: Concentração de NH_4^+ e NO_3^- (evento 1)

t (h)	Evento 1	
	NH_4^+ (mg/L)	NO_3^- (mg/L)
0,00	7,52	15,3
0,17	3,28	27,0
0,33	8,58	15,4
0,67	10,54	1,7
1,00	3,52	0,0
1,33	2,76	2,0
1,67	3,38	2,2
2,00	3,66	13,8

Tabela 4.24: Concentração de NH_4^+ e NO_3^- (eventos 2 e 3)

t (h)	Evento 2		Evento 3	
	NH_4^+ (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	NO_3^- (mg/L)
0,00	10,00	11,9	3,49	23,0
0,08	12,04	1,7	4,45	25,8
0,17	7,64	4,2	5,67	12,2
0,33	5,06	12,4	5,39	14,5
0,50	4,33	18,7	5,61	16,0
0,67	4,23	13,6	4,60	25,5
0,83	4,06	9,5	4,54	23,7
1,00	3,42	6,3	5,16	17,6

Os polutogramas, representando a variação da concentração de NH_4^+ e NO_3^- com o tempo, são apresentados na Figura 4.14 para cada evento. Em cada polutograma está também representado o respetivo hidrograma.

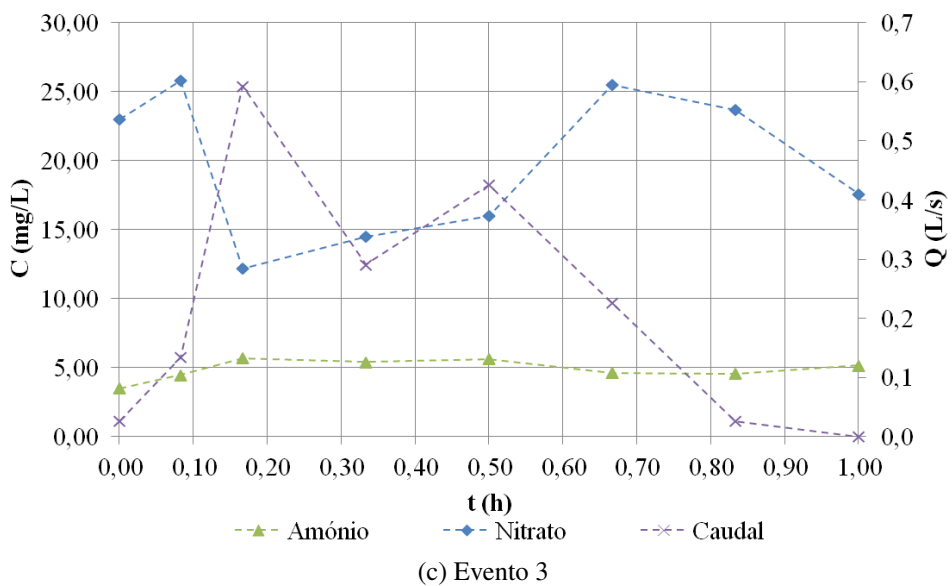
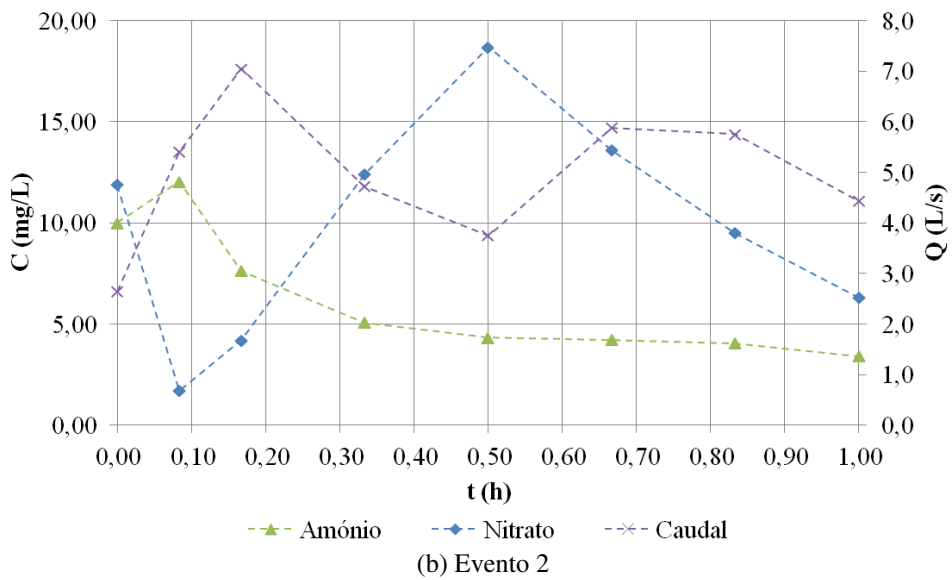
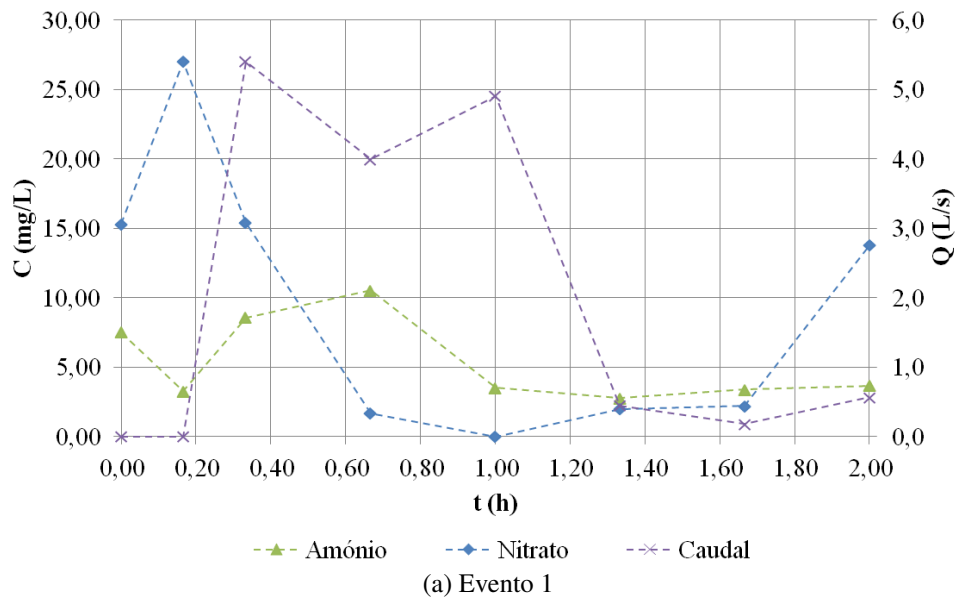


Figura 4.14: Concentração de NH_4^+ e NO_3^- : (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3

No evento 1, as concentrações de nitrato são superiores no início da amostragem, apresentando os 3 valores mais elevados do instante inicial até aos 20 min. A concentração desce abruptamente dos 20 para os 60 min, instante em que atinge o valor nulo. Dos 60 até aos 120 min (instante final), a concentração aumenta novamente até a um valor de 13,8 mg/L. O pico da concentração ocorre aos 10 min, com um valor de 27,0 mg/L, logo 10 min antes do pico de caudal. Além do pico de concentração de NO_3^- ocorrer antes do pico de caudal, constata-se uma superioridade dos valores de concentração no início do evento, fatores que apontam para a possível ocorrência do fenómeno de PF. Relativamente à concentração de amónio, os 2 valores mais altos ocorrem seguidamente, aos 20 e 40 min. O pico de NH_4^+ de 10,54 mg/L ocorre aos 40 min, instante em que a concentração de NO_3^- é muito reduzida (1,7 mg/L), ou seja, 20 min após o pico de caudal. O valor mínimo de NH_4^+ , 2,76 mg/L, ocorre aos 80 min, sendo 74% inferior ao pico. De referir ainda que aos 10 min, quando ocorre o pico de NO_3^- , a concentração de NH_4^+ , 3,28 mg/L, é superior ao valor mínimo em apenas 16%.

No evento 2, as concentrações de amónio são claramente maiores no início da amostragem, diminuindo progressivamente até ao fim da mesma. Aos 5 min, é atingido o pico de concentração de 12,04 mg/L e, aos 60 min, é atingido o valor mínimo de 3,42 mg/L, o que se traduz numa diminuição de 72%. Além do pico de concentração de NH_4^+ ocorrer no início do evento, constata-se que ocorre antes do pico de caudal (7,049 L/s aos 10 min). Ambas as constatações vão de encontro à definição básica de ocorrência do fenómeno de PF. A evolução do polutograma do nitrato, em comparação com o do amónio, apresenta algumas diferenças significativas, nomeadamente ao nível dos instantes de ocorrência dos valores máximo e mínimo e da sua ordem de grandeza. Assim, o pico de concentração corresponde a um valor de 18,7 mg/L, que ocorre aos 30 min, 20 min após a ocorrência do pico de caudal. Aos 30 min, a concentração de NH_4^+ é superior ao valor mínimo em 21%. Por sua vez, o valor mínimo de NO_3^- , 1,7 mg/L, ocorre aos 5 min, instante em que ocorre o pico de NH_4^+ .

De uma forma geral, no evento 3, o polutograma do NO_3^- apresenta variações significativas quando comparado com o do NH_4^+ . De facto, a concentração de NH_4^+ permanece relativamente constante no decorrer do evento, variando entre o valor mínimo de 3,49 mg/L, no instante inicial, e o valor máximo de 5,67 mg/L, aos 10 min. Os 3 valores mais elevados de NH_4^+ ocorrem aos 10, 20 e 30 min, daí não se poder afirmar que as concentrações são mais elevadas no início do evento. De referir ainda que o pico de concentração de NH_4^+ coincide temporalmente com o pico de caudal, 0,593 L/s, aos 10 min. Quanto ao polutograma do NO_3^- , o pico de concentração

ocorre aos 5 min, para um valor de 25,8 mg/L, instante em que a concentração de NH_4^+ é superior ao valor mínimo em 22%. Apesar de o pico ocorrer no início da amostragem, os 3 valores mais elevados de concentração de NO_3^- (excluindo o pico) ocorrem aos 40, 50 e 60 min. Acrescenta-se o facto de o pico ocorrer no instante anterior ao pico de caudal. Após o pico, a concentração desce 53%, atingindo o valor mínimo de 12,2 mg/L, aos 10 min. Este valor mínimo ocorre no instante em que ocorre o pico de concentração de NH_4^+ .

Globalmente, verifica-se que as concentrações de NO_3^- variam mais ao longo do evento do que as concentrações de NH_4^+ . A predominância de NO_3^- relativamente a NH_4^+ , nos eventos 2 e 3, indica que a água das escorrências sofreu maior oxidação do que no evento 1. Constata-se que no instante em que ocorre o pico de concentração de NO_3^- , ocorrem valores de NH_4^+ próximos do valor mínimo e que, contrariamente, no instante em que ocorre o pico de concentração de NH_4^+ , ocorrem os valores mínimos de NO_3^- .

Os resultados expostos anteriormente, para cada evento, em termos de concentrações máxima e mínima, de NH_4^+ e NO_3^- são apresentados na Tabela 4.25.

Tabela 4.25: Q_{\min} , Q_{\max} , C_{\min} e C_{\max} e correspondentes instantes de tempo t

	Evento	(t_{\min} , t_{\max}) minutos	(min; máx)
Q (L/s)	1	(0 e 10; 20)	(0 e 0; 5,403)
	2	(0; 10)	(2,642; 7,049)
	3	(60; 10)	(0,000; 0,593)
NH_4^+ (mg/L)	1	(80; 40)	(2,76; 10,54)
	2	(60; 5)	(3,42; 12,04)
	3	(0; 10)	(3,49; 5,67)
NO_3^- (mg/L)	1	(60; 10)	(0,0; 27,0)
	2	(5; 30)	(1,7; 18,7)
	3	(10; 5)	(12,2; 25,8)

A concentração mínima de NH_4^+ nos eventos 2 e 3 é muito similar e, comparativamente com o evento 1, a concentração mínima de NH_4^+ no evento 3 é superior em 21%.

Ao nível da concentração máxima, os valores mais elevados de NH_4^+ ocorrem nos eventos 1 e 2, havendo uma redução desses valores de 46% para o evento 3. O VLE imposto, para o NH_4^+ , no Decreto-Lei n.º 236/98 (Anexo XVIII), é de 10 mg/L, verificando-se que no evento 1, 12,5% dos valores excedem o VLE, no evento 2, 25% excedem e, por fim, no evento 3, nenhum valor excede. Tal constatação releva para a importância do estudo da qualidade de águas pluviais e seu conseqüente tratamento antes de alcançarem os meios hídricos recetores.

Em relação ao nitrato, os eventos 1 e 2 assemelham-se ao nível dos valores da concentração mínima. Ao nível da concentração máxima, os valores encontrados nos eventos 1 e 3 são próximos e ocorrem no segundo instante de tempo. Analisando a totalidade dos eventos, a concentração mais elevada, 25,8 mg/L, ocorre no evento 3 e é inferior ao VLE de 50 mg/L, imposto no Decreto-Lei n.º 236/98 (Anexo XVIII). Todavia, e tratando-se de águas pluviais, o registo de um valor próximo de 50% do VLE na descarga de águas residuais considera-se significativo.

Pela análise da Tabela 4.25, é possível reforçar a ideia de que no evento 1, o pico de concentração de NH_4^+ ocorre 20 min após o pico de caudal e o pico de NO_3^- ocorre antes 10 min. Contrariamente, no evento 2, o pico de concentração de NH_4^+ ocorre antes 10 min do pico de caudal e o pico de NO_3^- ocorre após 20 min. No evento 3, o pico de NO_3^- ocorre antes 5 min do pico de caudal, ou seja, no segundo instante de tempo, tal como no evento 1, e o pico de NH_4^+ ocorre no mesmo instante do pico de caudal (10 min).

4.3.6.2 Azoto Inorgânico Total

Com vista a avaliar o fenómeno de PF para o azoto e na impossibilidade de incluir a estimação da amónia, nitrito e azoto orgânico na metodologia experimental, estimou-se as concentrações e massas de azoto inorgânico total (NIT). Este é constituído pela amónia, amónio, nitrato e nitrito (Tchobanoglous *et al.*, 2003). No presente estudo, estimou-se a concentração de NIT segundo a Eq. 4.6, desprezando-se as parcelas relativas à amónia e ao nitrito, pelos motivos já expostos anteriormente.

$$C_{NIT} \approx C_{NH_4^+-N} + C_{NO_3^--N} \quad (4.6)$$

As concentrações de NH_4^+ e NO_3^- , as respetivas concentrações da fração de azoto e a estimativa de NIT são apresentadas nas Tabelas 4.26, 4.27 e 4.28 para os eventos 1, 2 e 3, respetivamente. Em todos os eventos e para cada amostra, a fração de N contida em NH_4^+ é de 78% e em NO_3^- varia entre os 20 e 24%.

Tabela 4.26: Concentração de NH_4^+ , $NH_4^+ - N$, NO_3^- , $NO_3^- - N$ e NIT (evento 1)

Evento 1					
t (h)	NH_4^+ (mg/L)	$NH_4^+ - N$ (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	$NO_3^- - N$ (mg/L)	NIT (mg/L)
0,00	7,52	5,84	15,3	3,5	9,34
0,17	3,28	2,55	27,0	6,1	8,65
0,33	8,58	6,66	15,4	3,5	10,16
0,67	10,54	8,18	1,7	0,4	8,58
1,00	3,52	2,73	0,0	0,0	2,73
1,33	2,76	2,14	2,0	0,4	2,54
1,67	3,38	2,62	2,2	0,5	3,12
2,00	3,66	2,84	13,8	3,1	5,94

Tabela 4.27: Concentração de NH_4^+ , $NH_4^+ - N$, NO_3^- , $NO_3^- - N$ e NIT (evento 2)

Evento 2					
t (h)	NH_4^+ (mg/L)	$NH_4^+ - N$ (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	$NO_3^- - N$ (mg/L)	NIT (mg/L)
0,00	10,00	10,00	11,9	2,7	12,70
0,08	12,04	9,35	1,7	0,4	9,75
0,17	7,64	5,93	4,2	1,0	6,93
0,33	5,06	3,93	12,4	2,8	6,73
0,50	4,33	3,36	18,7	4,2	7,56
0,67	4,23	3,28	13,6	3,1	6,38
0,83	4,06	3,15	9,5	2,1	5,25
1,00	3,42	2,66	6,3	1,4	4,06

Tabela 4.28: Concentração de NH_4^+ , $NH_4^+ - N$, NO_3^- , $NO_3^- - N$ e NIT (evento 3)

Evento 3					
t (h)	NH_4^+ (mg/L)	$NH_4^+ - N$ (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	$NO_3^- - N$ (mg/L)	NIT (mg/L)
0,00	3,49	2,71	23,0	5,2	7,91
0,08	4,45	3,46	25,8	5,8	9,26
0,17	5,67	4,40	12,2	2,8	7,20
0,33	5,39	4,19	14,5	3,3	7,49
0,50	5,61	4,36	16,0	3,6	7,96
0,67	4,60	3,57	25,5	5,8	9,37
0,83	4,54	3,53	23,7	5,4	8,93
1,00	5,16	4,01	17,6	4,0	8,01

As frações de azoto de NH_4^+ e NO_3^- contidas no NIT são apresentadas graficamente na Figura 4.15.

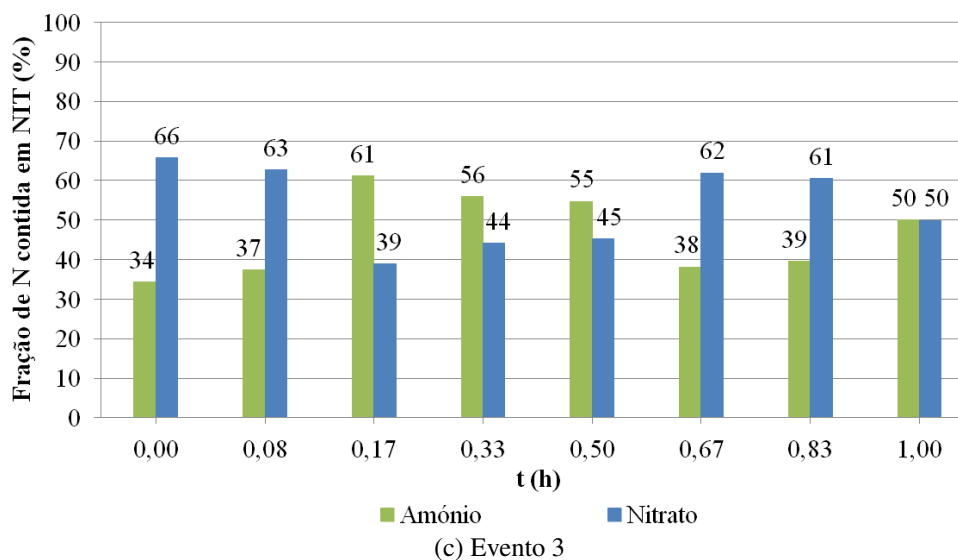
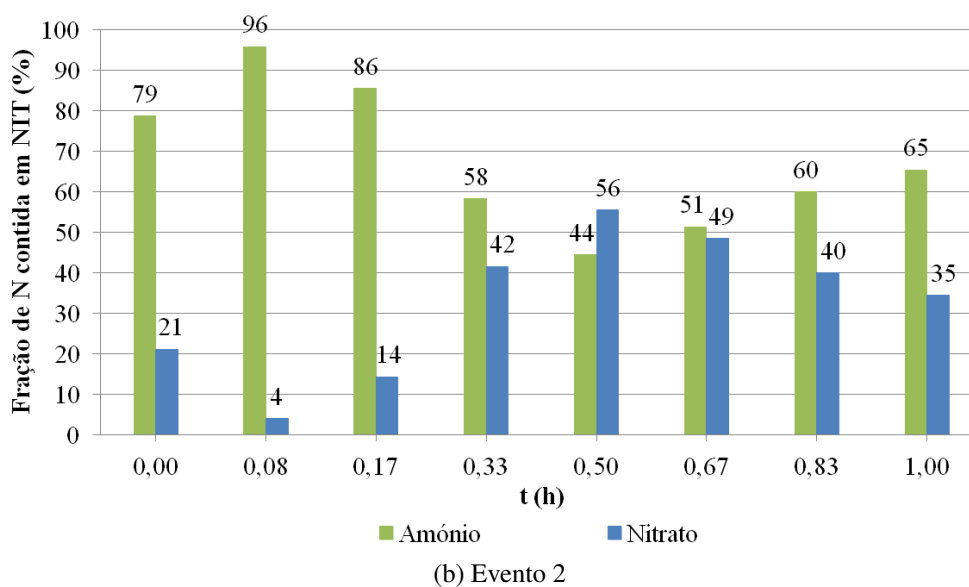
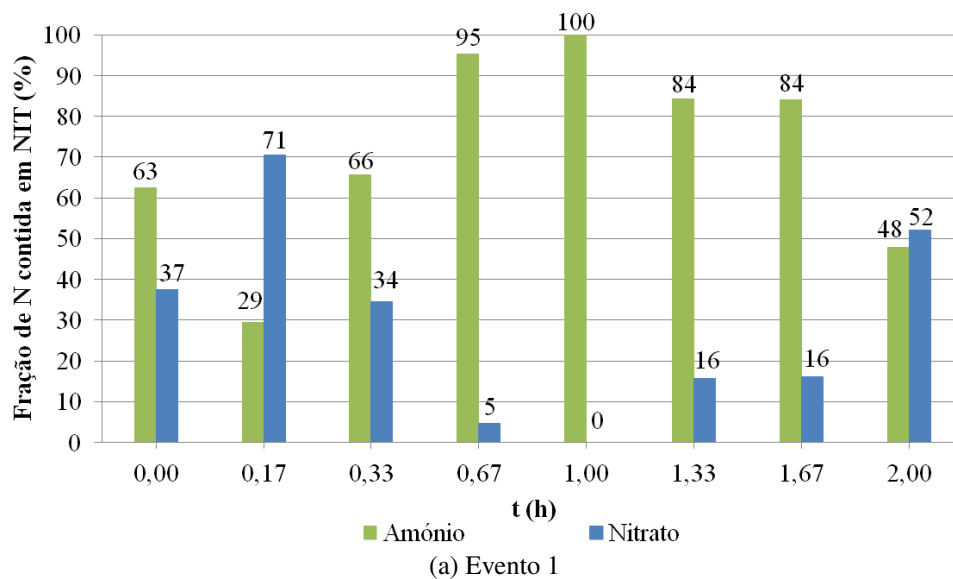


Figura 4.15: Frações de $NH_4^+ - N$ e $NO_3^- - N$ contidas em NIT: (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3

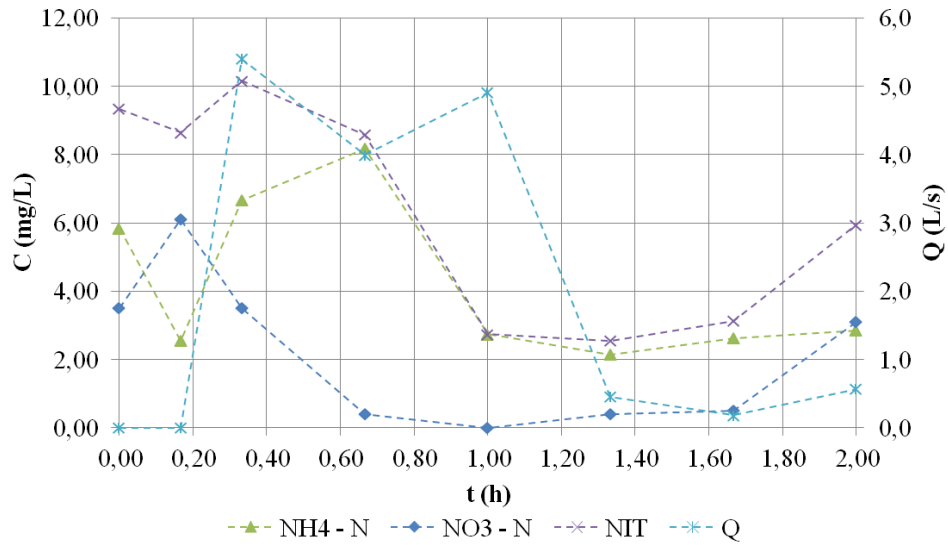
A contribuição de NH_4^+ , para o NIT, é superior à de NO_3^- em 75% dos instantes de tempo, no evento 1, e em 88% dos instantes de tempo, no evento 2. Por sua vez, no evento 3, essa contribuição desce para os 50%. Assim, a contribuição de NO_3^- para o NIT é mais efetiva no evento 3, o que se deve ao facto de as concentrações de NO_3^- serem, em todos os instantes de tempo, superiores às de NH_4^+ . De referir ainda que a fração de $NO_3^- - N$ contida no NIT é inferior ou igual a 20% em 50% dos instantes de tempo no evento 1 e em 38% dos instantes no evento 2.

Os polutogramas, representando a variação da concentração de $NH_4^+ - N$, $NO_3^- - N$ e NIT com o tempo, são apresentados na Figura 4.16 para cada evento. Em todos os eventos, a evolução da concentração de $NH_4^+ - N$ e $NO_3^- - N$ é, tal como esperado, análoga à evolução da concentração de NH_4^+ e NO_3^- , respetivamente (cf. Figura 4.14).

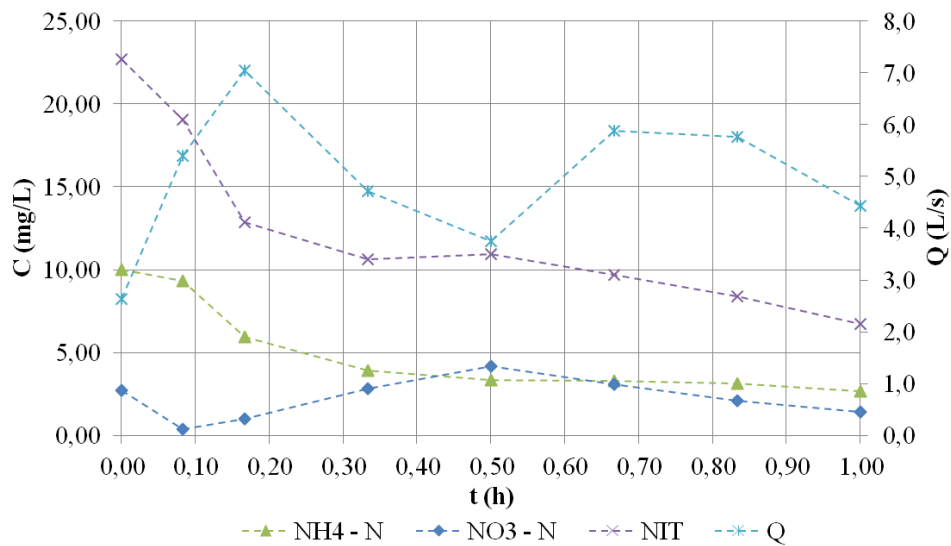
No evento 1, os primeiros 40 min de amostragem apresentam os valores mais elevados de concentração de NIT, com valores próximos dos 10 mg/L. O pico de concentração surge aos 20 min, com o valor de 10,16 mg/L, isto é, no mesmo instante de tempo em que ocorre o pico de caudal (5,403 L/s). A concentração desce acentuadamente, 68%, dos 40 para os 60 min, atingindo o valor mínimo aos 80 min (2,54 mg/L). O facto de a concentração ser superior no início da amostragem e o pico ocorrer no mesmo instante do pico de caudal indica a possível ocorrência do fenómeno de PF e a sua magnitude.

No evento 2, a concentração de NIT atinge o pico (12,70 mg/L) no instante inicial, diminuindo de uma forma geral ao longo do tempo de amostragem. O valor mínimo de 4,06 mg/L é então atingido no instante final. Tal como constatado no polutograma de NH_4^+ , também para o NIT se verifica que além do pico de concentração ocorrer no início do evento, ocorre antes do pico de caudal (7,049 L/s aos 10 min), aspetos que indiciam a ocorrência do fenómeno de PF e a sua magnitude.

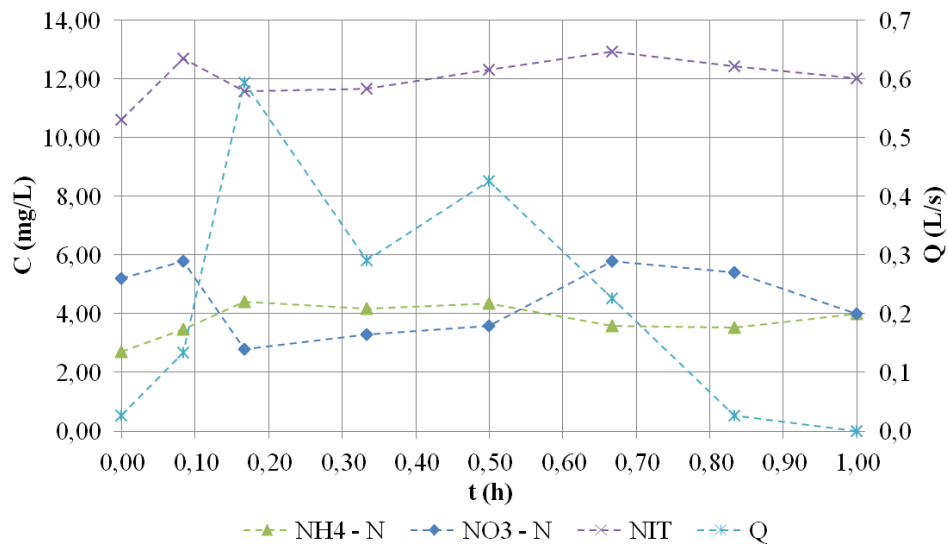
No evento 3, a concentração de NIT atinge o valor mínimo de 7,91 mg/L, no instante inicial, aumentando para o valor de 9,26 mg/L no instante seguinte, ou seja, aos 5 min. Os valores de concentração mantêm-se relativamente constantes ao longo de todo o tempo de amostragem, pois o pico de concentração ocorre aos 40 min com o valor de 9,37 mg/L. Este valor é superior ao mínimo em 16% e, quando comparado com as diferenças percentuais obtidas nos eventos 1 e 2, é bastante inferior. O pico de caudal, 0,593 L/s, ocorre 30 min antes do pico de concentração de NIT.



(a) Evento 1



(b) Evento 2



(c) Evento 3

Figura 4.16: Concentração de $NH_4^+ - N$, $NO_3^- - N$ e NIT : (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3

Os valores estimados de concentração e massa para o NIT são apresentados nas Tabelas 4.29, 4.30 e 4.31 para os eventos 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 4.29: Resultados obtidos para o NIT no evento 1

t (h)	C (mg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	9,34	0,000			0,0	0,000		0,00	0,000
			0,17	0,0			0,00		
0,17	8,65	0,000		1620,9	0,0	0,000	15,24	0,00	0,000
			0,17						
0,33	10,16	5,403		5638,8	1.620,9	0,097	52,85	15,24	0,139
			0,33						
0,67	8,58	3,995		5341,8	7.259,7	0,436	30,23	68,10	0,620
			0,33						
1,00	2,73	4,908		3214,2	12.601,5	0,757	8,48	98,33	0,895
			0,33						
1,33	2,54	0,449		379,2	15.815,7	0,950	1,07	106,81	0,972
			0,33						
1,67	3,12	0,183		450,0	16.194,9	0,973	2,04	107,88	0,981
			0,33						
2,00	5,94	0,567			16.644,9	1,000		109,92	1,000

Tabela 4.30: Resultados obtidos para o NIT no evento 2

t (h)	C (mg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	12,70	2,642			0,0	0,000		0,00	0,000
			0,08	1206,8			13,55		
0,08	9,75	5,403		1867,8	1.206,8	0,065	15,58	13,55	0,107
			0,08						
0,17	6,93	7,049		3530,1	3.074,6	0,165	24,11	29,12	0,231
			0,17						
0,33	6,73	4,718		2539,5	6.604,7	0,355	18,15	53,24	0,422
			0,17						
0,50	7,56	3,747		2887,5	9.144,2	0,492	20,14	71,38	0,566
			0,17						
0,67	6,38	5,878		3489,9	12.031,7	0,648	20,31	91,52	0,726
			0,17						
0,83	5,25	5,755		3057,9	15.521,6	0,835	14,23	111,83	0,887
			0,17						
1,00	4,06	4,438			18.579,5	1,000		126,06	1,000

Tabela 4.31: Resultados obtidos para o NIT no evento 3

t (h)	C (mg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	7,91	0,026			0,0	0,000		0,00	0,000
			0,08	24,0			0,21		
0,08	9,26	0,134		109,1	24,0	0,027	0,90	0,21	0,029
			0,08						
0,17	7,20	0,593		265,2	133,1	0,149	1,95	1,10	0,154
			0,17						
0,33	7,49	0,291		215,1	398,3	0,446	1,66	3,05	0,426
			0,17						
0,50	7,96	0,426		195,6	613,3	0,687	1,69	4,71	0,658
			0,17						
0,67	9,37	0,226		75,6	809,0	0,907	0,69	6,41	0,894
			0,17						
0,83	8,93	0,026		7,8	884,6	0,991	0,07	7,10	0,991
			0,17						
1,00	8,01	0,000			892,4	1,000		7,16	1,000

O polutograma do NIT, para os 3 eventos, é apresentado graficamente na Figura 4.17. Contudo, nos gráficos da Figura 4.16 já foram discutidas as variações de concentração ao longo do tempo de amostragem, pelo que se considera desnecessário neste ponto explicações adicionais.

Apesar de o NIT não representar a totalidade do azoto presente na água, faltando o azoto orgânico, considera-se oportuno a comparação dos valores de concentração obtidos para o NIT com o VLE imposto para o N_{total} de 15 mg/L (Decreto-Lei n.º 236/98, Anexo XVIII). Verifica-se que, em todos os eventos, os picos de concentração são inferiores ao VLE, embora o pico do evento 2 (12,70 mg/L) seja inferior a 15 mg/L em apenas 15%. Estas conclusões extrapoladas para um cenário de determinação exata da concentração de N_{total} seriam agravadas, o que desde já remete para a importância dessa determinação num estudo deste âmbito, nesta bacia contributiva em concreto. Importa, no entanto, realçar os elevados volumes associados a estas escorrências, o que pode originar grandes massas de nutrientes, mesmo em concentrações inferiores aos valores regulamentares.

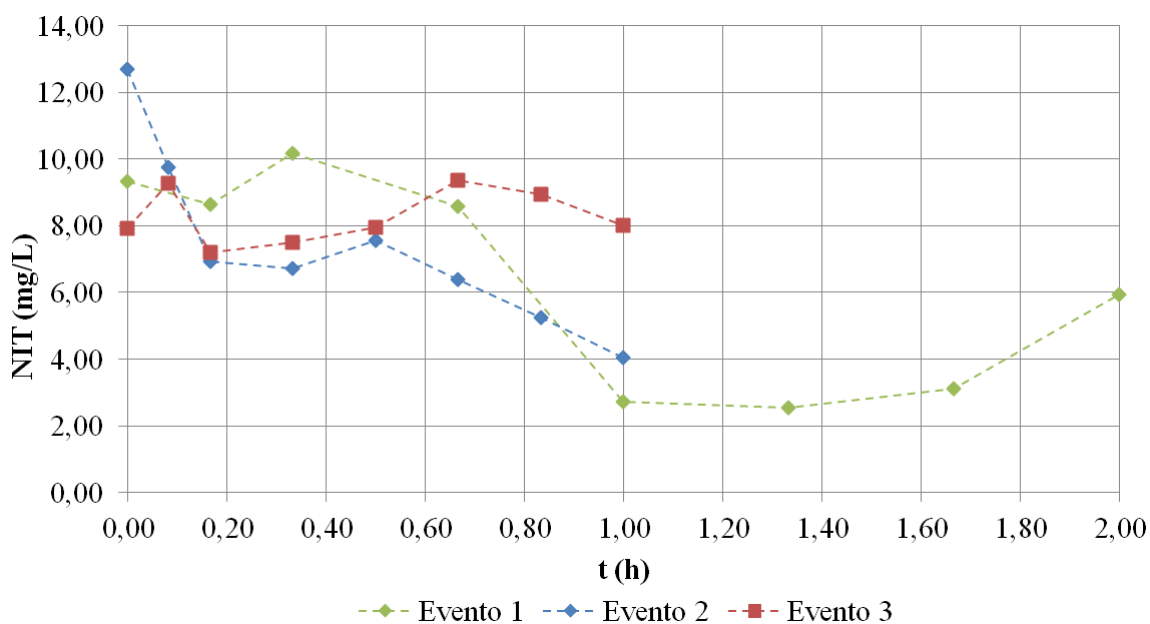


Figura 4.17: Concentração de NIT nos eventos 1, 2 e 3

Os gráficos representando a massa de NIT no período do evento 1 e dos eventos 2 e 3 são apresentados na Figura 4.18.

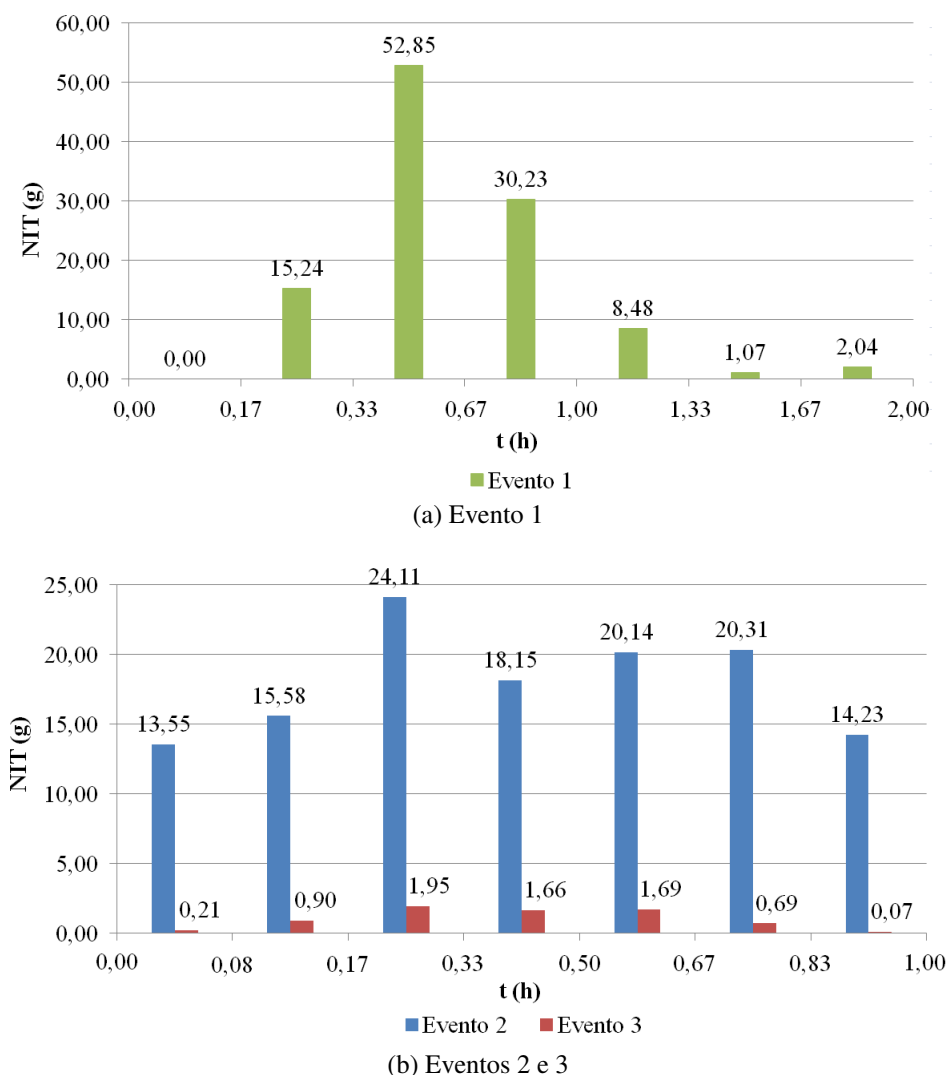


Figura 4.18: Massa de NIT no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3

No evento 1, o valor máximo de massa de NIT ocorre ao terceiro período, no qual ocorre também o volume máximo. Nos correspondentes instantes de tempo, as concentrações de NIT são elevadas, realçando-se o instante 3 em que ocorre o pico de concentração. No período inicial, a massa é nula, o que advém do facto de o volume ser também nulo. Desprezando a ocorrência deste valor, o valor mínimo ocorre no sexto período, pois é nesse período que ocorre igualmente o volume mínimo (maior do que 0) e ao qual correspondem instantes de tempo com concentrações reduzidas, evidenciando-se o instante 6, por apresentar a concentração mínima.

Tal como já esperado, os valores de massa por período de NIT obtidos no evento 2 são notoriamente superiores aos do evento 3, superioridade que se encontra no intervalo de 91 a 100%. Esta superioridade advém da já registada nos caudais e, conseqüentemente, nos volumes por

período. Nos eventos 2 e 3, os valores máximos foram obtidos, tal como para o volume por período, ao terceiro período. Para o evento 2, as concentrações obtidas nos instantes 3 e 4 já estão afastadas do valor máximo em média 46%, enquanto que, para o evento 3, essas concentrações estão mais próximas do valor máximo, em média 22%. Por outras palavras, é notório que, no evento 2, o valor máximo de massa se justifica pela ocorrência do valor máximo de volume.

No evento 2, o valor mínimo de massa é obtido no período inicial, no qual ocorre igualmente o volume mínimo. Nos dois primeiros instantes de tempo, ocorrem as concentrações mais elevadas de NIT, pelo que o valor mínimo de massa se justifica de forma evidente pela ocorrência do volume mínimo no mesmo período. No evento 3, o valor mínimo de massa ocorre no período final, pois é aí que ocorre o volume mínimo, verificando-se mais uma vez que nos respetivos instantes de tempo, os valores de concentração são elevados, sendo inferiores ao máximo em apenas 5 e 15%.

O gráfico da massa integral de NIT ao longo do tempo de amostragem, para todos os eventos, é apresentado na Figura 4.19.

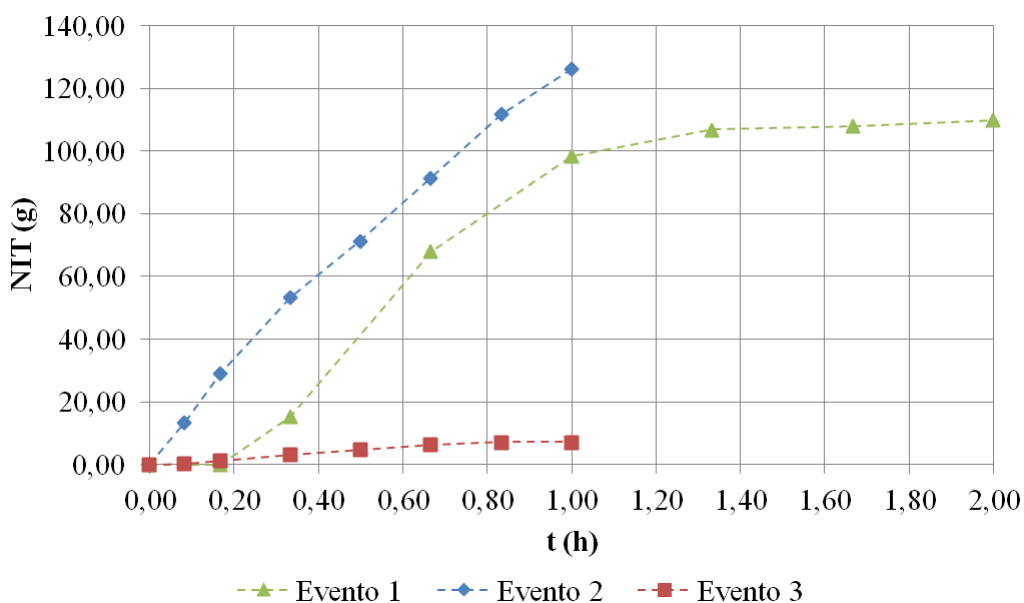


Figura 4.19: Massa integral de NIT nos eventos 1, 2 e 3

Decorrida 1 h do tempo de amostragem, a massa total de NIT no evento 1, 98,326 g, é inferior à equivalente no evento 2, 126,057 g, em 22%. Por sua vez, a massa total no evento 3 é de 7,164 g, valor inferior a 126,057 g em 94%. A partir dos 80 min, a curva do evento 1 entra em patamar, tal como sucedeu para a curva do volume integral, atingindo um valor máximo

de 109,920 g ao fim de 2 h, valor ligeiramente inferior à massa total do evento 2. A curva do gráfico do evento 2 é predominantemente crescente, assim como a do evento 3, embora, para este evento, o penúltimo valor de massa seja inferior ao valor máximo em apenas 1%.

Ajustando os valores de massa integral a uma regressão do tipo linear até ao instante de tempo de 1 h, com início no ponto $(t,M)=(0,0)$ e um coeficiente de determinação r^2 superior a 93%, constata-se que o declive da reta do evento 2 é 1,5 vezes superior ao do evento 1 e 16 vezes superior ao do evento 3.

A curva $M=f(V)$ do NIT, para cada evento, é a apresentada no gráfico da Figura 4.20. As curvas dos eventos 1 e 2 situam-se nitidamente na parte superior do bissetor, indicando que a inclinação da curva inicial é maior do que a inclinação do bissetor e, conseqüentemente, a ocorrência do fenómeno de PF (Geiger, 1987). A curva referente ao evento 3 encontra-se bastante próxima do bissetor, o que aponta para uma variação da concentração de NIT não significativa ao longo do tempo de amostragem e, conseqüentemente, a inexistência do PF. Salienta-se que para o caso dos SDT foram retiradas exatamente as mesmas conclusões.

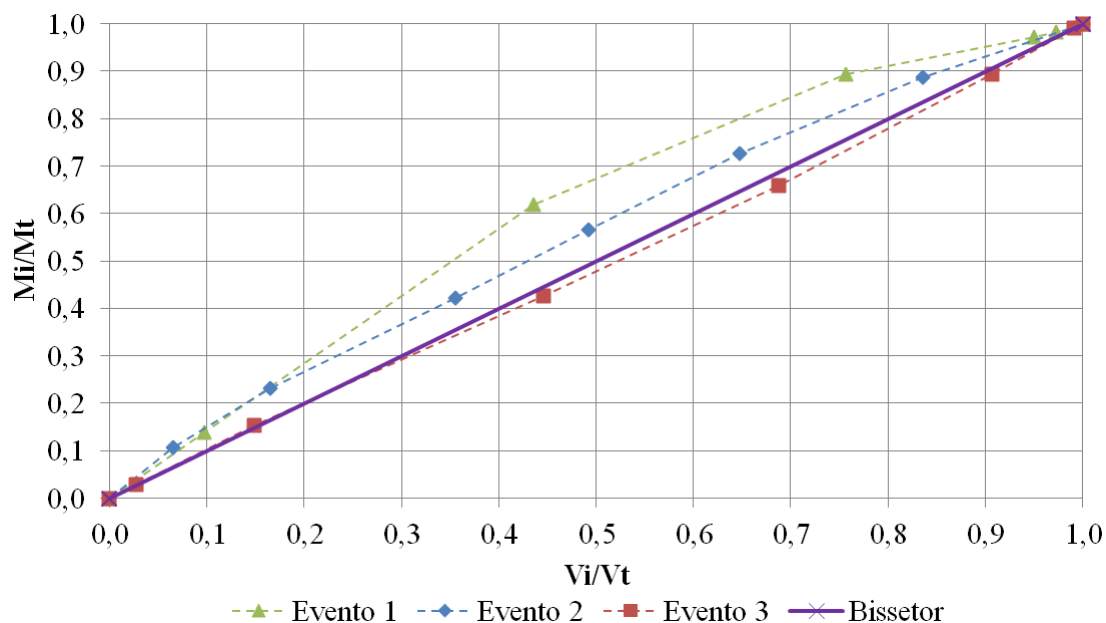


Figura 4.20: Curvas $M=f(V)$ de NIT para os eventos 1, 2 e 3

Analisando o fenómeno de PF nos eventos 1 e 2, conclui-se, segundo Geiger (1987), que o PF não é significativo pois o desvio (E) máximo entre a curva e o bissetor é 0,183 para o evento 1 e 0,078 para o evento 2 (Tabela 4.32), valores inferiores a 0,200.

A curva de NIT obtida para o evento 1 situa-se na zona 2 (Figura 4.21) e, por isso, o parâmetro b

da função exponencial de aproximação varia entre 0,185 e 0,862, sendo o desvio entre a curva e o bissetor classificado de médio positivo (Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998). Por sua vez, apesar de a curva de NIT obtida para o evento 3 também se situar na zona 2, encontra-se mais próxima da zona 3 do que a curva do evento 1.

Tabela 4.32: NIT – Variação de massa integral no evento

Evento 1			Evento 2		
M_i/M_t	Y_B	$E = M_i/M_t - Y_B$	M_i/M_t	Y_B	$E = M_i/M_t - Y_B$
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,107	0,065	0,043
0,139	0,097	0,041	0,231	0,165	0,066
0,620	0,436	0,183	0,422	0,355	0,067
0,895	0,757	0,137	0,566	0,492	0,074
0,972	0,950	0,021	0,726	0,648	0,078
0,981	0,973	0,008	0,887	0,835	0,052
1,000	1,000	0,000	1,000	1,000	0,000

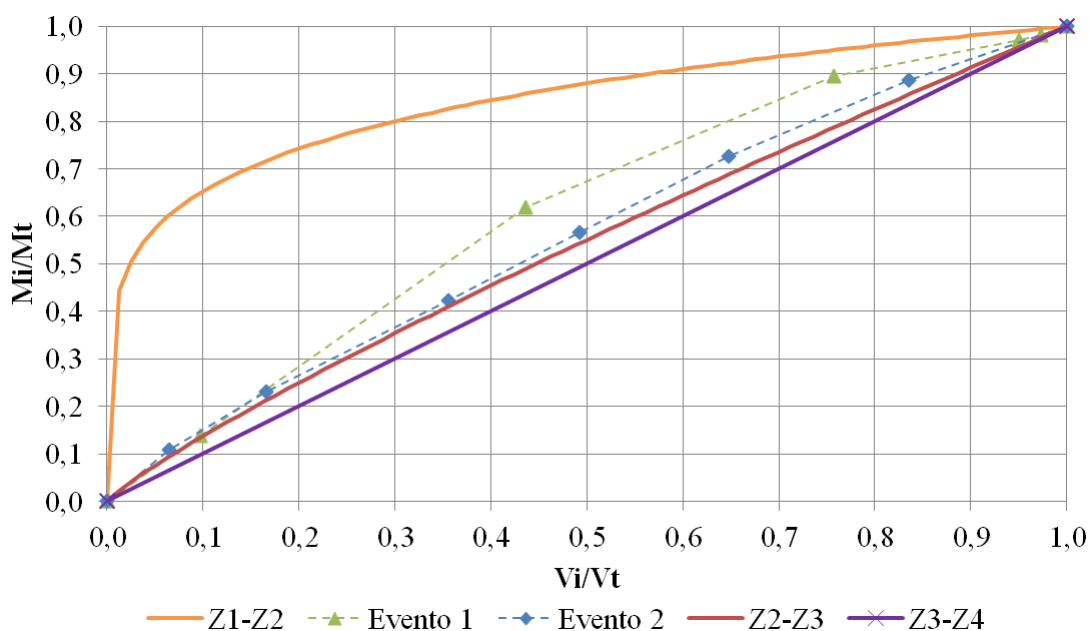


Figura 4.21: Curvas $M=f(V)$ de NIT e localização das zonas definidas por Bertrand-Krajewski *et al.* (1998)

Os valores de PF_{20} , PF_{30} , PF_{50} obtidos para o evento 2 (Tabela 4.33) permitem concluir que a massa de NIT transportada é 7% maior do que o volume de escorrência. Já para o evento 1, os primeiros 20% do volume de escorrência transportam apenas 28% da massa de NIT, o que graficamente se justifica pela aproximação da curva à zona 3. Adicionalmente, os primeiros 30 e 50% do volume transportam, respetivamente, 43 e 67% da massa de NIT, valores superiores aos

obtidos no evento 2. Segundo o critério de $PF_{30/80}$, o volume relativo para uma massa relativa de 80% é de 65% para o evento 1 e 73% para o evento 2, valores expressivamente superiores a 30%, concluindo-se assim, de acordo com Bertrand-Krajewski *et al.* (1998), que o fenómeno de PF não é significativo. Tal conclusão vai de encontro à conclusão retirada anteriormente segundo Geiger (1987).

Tabela 4.33: Valores de PF_{20} , PF_{30} , PF_{50} e $PF_{30/80}$ de NIT

	Evento 1		Evento 2	
	V_i/V_t	M_i/M_t	V_i/V_t	M_i/M_t
PF_{20}	0,20	0,28	0,20	0,27
PF_{30}	0,30	0,43	0,30	0,37
PF_{50}	0,50	0,67	0,50	0,57
$PF_{30/80}$	0,65	0,80	0,73	0,80

4.3.7 Fósforo

Numa primeira fase, serão apresentados os valores obtidos de concentração para o P_{total} e PO_4^{3-} e, numa segunda fase, os valores obtidos de concentração e massa para o P_{total} .

4.3.7.1 Fósforo total e fosfato

As concentrações de P_{total} e PO_4^{3-} obtidas nas amostras recolhidas são apresentadas nas Tabelas 4.34 e 4.35 para o evento 1 e eventos 2 e 3, respetivamente.

Tabela 4.34: Concentração de P_{total} e PO_4^{3-} (evento 1)

t (h)	Evento 1	
	P_{total} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)
0,00	1,0	3,0
0,17	1,1	3,3
0,33	1,1	3,4
0,67	1,0	3,0
1,00	0,7	2,2
1,33	0,5	1,4
1,67	0,5	1,4
2,00	0,8	2,3

Tabela 4.35: Concentração de P_{total} e PO_4^{3-} (eventos 2 e 3)

t (h)	Evento 2		Evento 3	
	P_{total} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	P_{total} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)
0,00	1,7	5,3	0,8	2,4
0,08	1,6	4,8	1,0	3,1
0,17	0,8	2,5	0,7	2,1
0,33	0,9	2,8	0,6	2,0
0,50	0,2	0,7	0,9	2,7
0,67	0,4	1,3	0,8	2,4
0,83	0,6	1,7	0,8	2,5
1,00	0,2	0,7	0,8	2,4

Na Figura 4.22, são apresentados os polutogramas, representando a variação da concentração de P_{total} e PO_4^{3-} com o tempo, para cada evento. Em cada polutograma está também representado o respetivo hidrograma. Em todos os eventos, a evolução da concentração de P_{total} e PO_4^{3-} , ao longo do tempo de amostragem, é idêntica e os valores de PO_4^{3-} são superiores aos de P_{total} no evento 1 entre 67 a 68%, no evento 2 entre 65 e 71% e no evento 3 entre 64 e 68%.

No evento 1, a concentração de PO_4^{3-} é superior num período inicial da amostragem, nomeadamente até aos 40 min, em que a concentração é sempre igual ou superior a 3,0 mg/L. Tal sucede igualmente no fósforo, embora a concentração seja igual ou superior a 1,0 mg/L. O pico de concentração de PO_4^{3-} (3,4 mg/L) ocorre aos 20 min e de P_{total} (1,1 mg/L) aos 10 e 20 min. Ambos os picos coincidem temporalmente com o pico de caudal (5,403 L/s), o que aliado ao facto de as concentrações serem tendencialmente superiores no início da amostragem, releva para a eventual ocorrência de PF. A partir do pico, o gráfico de ambos os parâmetros decresce até a um valor mínimo de 0,5 mg/L de P_{total} aos 80 e 100 min e de 1,4 mg/L de PO_4^{3-} , igualmente aos 80 e 100 min.

No evento 2, as concentrações de PO_4^{3-} e P_{total} são claramente superiores no início do tempo de amostragem, com os valores mais elevados e da mesma ordem de grandeza nos dois primeiros instantes de tempo. Aliás, o pico de concentração para os ambos os parâmetros ocorre no instante inicial. Assim, o pico de PO_4^{3-} é 5,3 mg/L e o de P_{total} é 1,7 mg/L. Aos 10 min, as concentrações obtidas são menores do que as obtidas aos 5 min, em cerca de 50%. O valor mínimo ocorre aos 30 e 60 min, tanto para o PO_4^{3-} como para o P_{total} , para valores de 0,7 mg/L e 0,2 mg/L, respetivamente. O facto de as concentrações de P_{total} serem superiores no início da amostragem e o pico ocorrer 10 min antes do pico de caudal (7,049 L/s) pode sugerir a

ocorrência do fenômeno de PF e a sua magnitude. Observando o gráfico conclui-se ainda que, dos 20 min até ao instante final, sempre que o caudal diminui ou aumenta, as concentrações de PO_4^{3-} e P_{total} também diminuem ou aumentam.

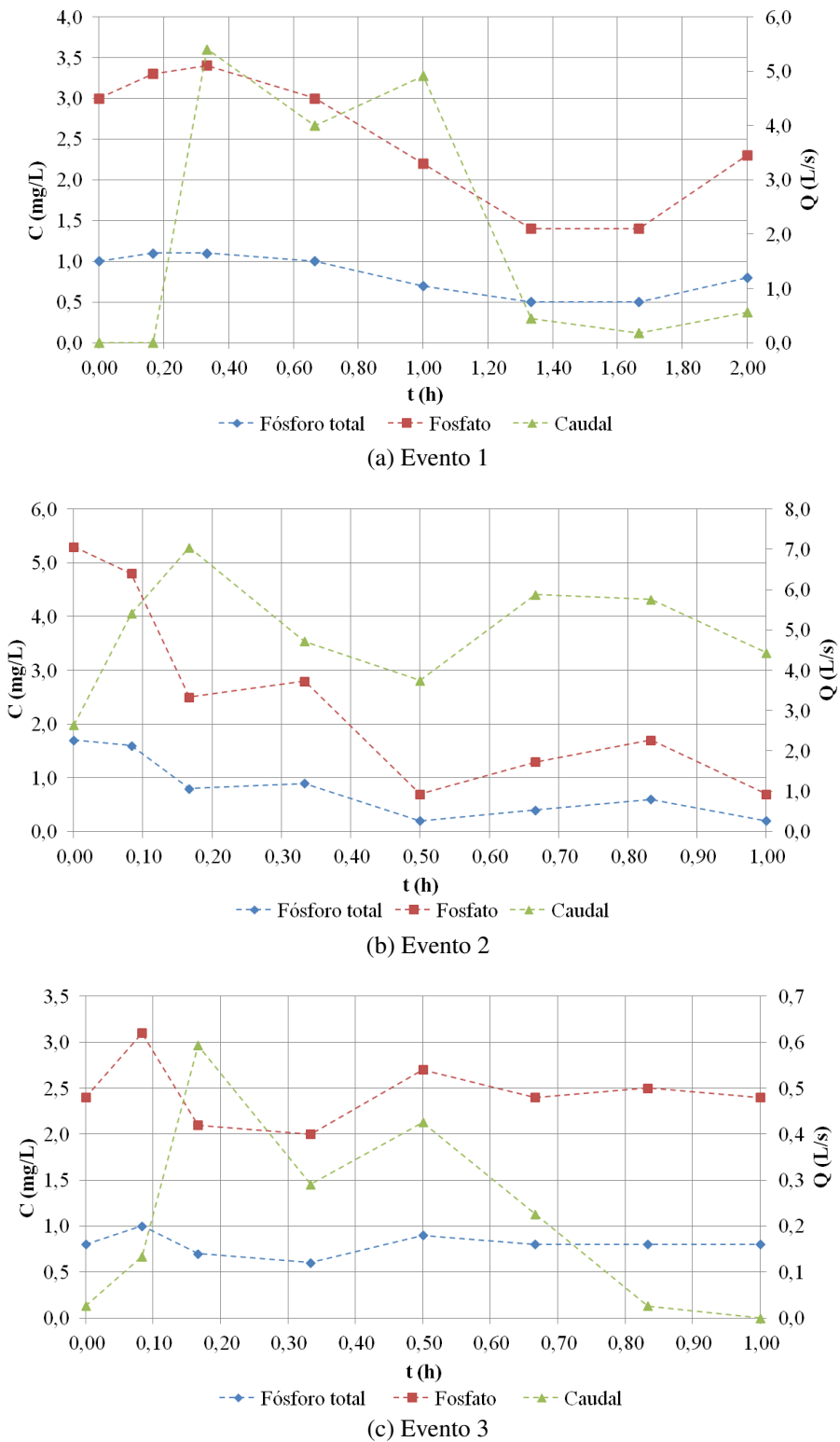


Figura 4.22: Concentração de P_{total} e PO_4^{3-} : (a) evento 1, (b) evento 2, (c) evento 3

Contrariamente ao evento 2, no evento 3 não se verifica uma clara superioridade das concentrações de PO_4^{3-} e P_{total} no início do tempo de amostragem, podendo-se concluir que, para cada parâmetro, as variações de concentrações entre amostras não são significativas. Por outras palavras, os picos de concentração de PO_4^{3-} e P_{total} ocorrem aos 5 min, para valores de 3,1 mg/L e 1,0 mg/L respetivamente, e os valores mínimos de PO_4^{3-} e P_{total} ocorrem aos 20 min, para valores de 2,0 mg/L e 0,6 mg/L. A diferença entre os valores máximo e mínimo é de 35 e 40% para o PO_4^{3-} e P_{total} , respetivamente. Os picos de concentração ocorrem 5 min antes do pico de caudal (0,593 L/s), mas como as concentrações ao longo do tempo de amostragem são relativamente constantes, a probabilidade de ocorrência de PF neste evento é menor quando comparada com a dos eventos 1 e 2.

4.3.7.2 Fósforo total

Os valores obtidos de concentração e massa para o P_{total} são apresentados nas Tabelas 4.36, 4.37 e 4.38 para os eventos 1, 2 e 3, respetivamente.

Tabela 4.36: Resultados obtidos para o P_{total} no evento 1

t (h)	C (mg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	1,0	0,000			0,0	0,000		0,00	0,000
			0,17	0,0			0,00		
0,17	1,1	0,000			0,0	0,000		0,00	0,000
			0,17	1620,9			1,78		
0,33	1,1	5,403			1.620,9	0,097		1,78	0,122
			0,33	5638,8			5,92		
0,67	1,0	3,995			7.259,7	0,436		7,70	0,526
			0,33	5341,8			4,54		
1,00	0,7	4,908			12.601,5	0,757		12,24	0,836
			0,33	3214,2			1,93		
1,33	0,5	0,449			15.815,7	0,950		14,17	0,967
			0,33	379,2			0,19		
1,67	0,5	0,183			16.194,9	0,973		14,36	0,980
			0,33	450,0			0,29		
2,00	0,8	0,567			16.644,9	1,000		14,65	1,000

Tabela 4.37: Resultados obtidos para o P_{total} no evento 2

t (h)	C (mg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	1,7	2,642			0,0	0,000		0,00	0,000
			0,08	1206,8			1,99		
0,08	1,6	5,403			1.206,8	0,065		1,99	0,160
			0,08	1867,8			2,24		
0,17	0,8	7,049			3.074,6	0,165		4,23	0,340
			0,17	3530,1			3,00		
0,33	0,9	4,718			6.604,7	0,355		7,23	0,580
			0,17	2539,5			1,40		
0,50	0,2	3,747			9.144,2	0,492		8,63	0,692
			0,17	2887,5			0,87		
0,67	0,4	5,878			12.031,7	0,648		9,50	0,762
			0,17	3489,9			1,74		
0,83	0,6	5,755			15.521,6	0,835		11,24	0,902
			0,17	3057,9			1,22		
1,00	0,2	4,438			18.579,5	1,000		12,46	1,000

Tabela 4.38: Resultados obtidos para o P_{total} no evento 3

t (h)	C (mg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	0,8	0,026			0,0	0,000		0,000	0,000
			0,08	24,0			0,022		
0,08	1,0	0,134			24,0	0,027		0,022	0,032
			0,08	109,1			0,093		
0,17	0,7	0,593			133,1	0,149		0,114	0,168
			0,17	265,2			0,172		
0,33	0,6	0,291			398,3	0,446		0,287	0,421
			0,17	215,1			0,161		
0,50	0,9	0,426			613,3	0,687		0,448	0,658
			0,17	195,6			0,166		
0,67	0,8	0,226			809,0	0,907		0,614	0,902
			0,17	75,6			0,060		
0,83	0,8	0,026			884,6	0,991		0,675	0,991
			0,17	7,8			0,006		
1,00	0,8	0,000			892,4	1,000		0,681	1,000

O polutograma do P_{total} , para os 3 eventos, é apresentado graficamente na Figura 4.23. Todavia, nos gráficos da Figura 4.22 já foram discutidas as variações de concentração ao longo do tempo de amostragem, pelo que se considera desnecessário neste ponto explicações adicionais.

Todas as concentrações obtidas para o P_{total} cumprem o VLE de 10 mg/L (Decreto-Lei n.º 236/98, Anexo XVIII). Aliás, analisando a totalidade dos eventos, a concentração máxima de 1,7 mg/L foi obtida no evento 2 no instante inicial, sendo inferior ao VLE em 83%.

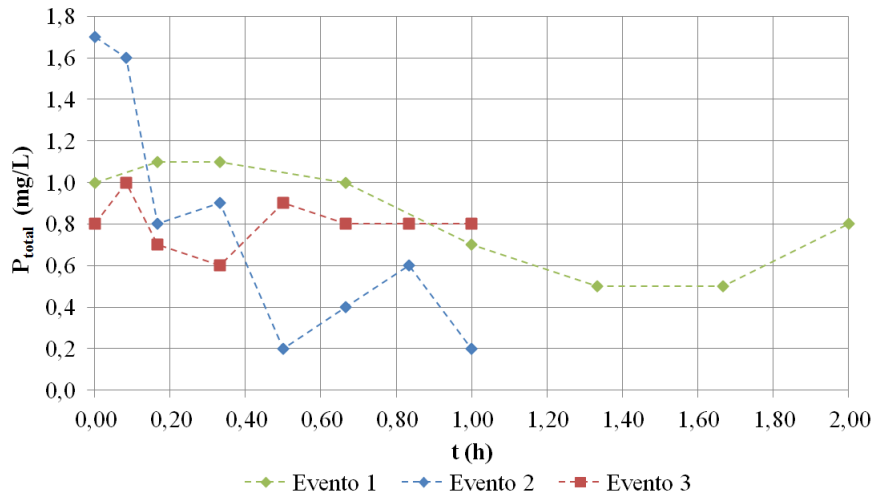
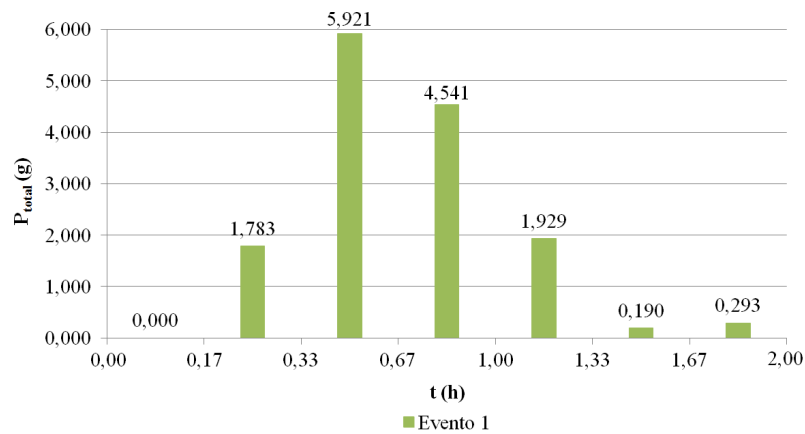
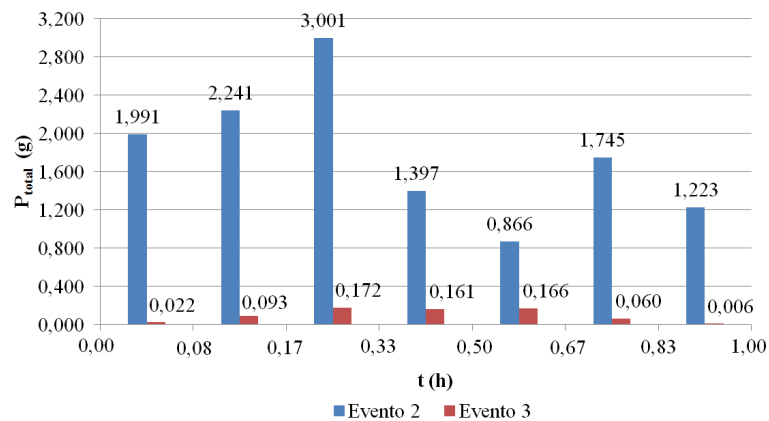


Figura 4.23: Concentração de P_{total} nos eventos 1, 2 e 3

Os gráficos representando a massa de P_{total} no período de tempo do evento 1 e dos eventos 2 e 3 são apresentados na Figura 4.24.



(a) Evento 1



(b) Eventos 2 e 3

Figura 4.24: Massa de P_{total} no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3

No evento 1, o valor máximo de massa de P_{total} ocorre ao terceiro período, no qual ocorre também o volume máximo. Nos correspondentes instantes de tempo, verificam-se as duas concentrações mais elevadas de toda a amostragem, destacando-se o instante 3 em que ocorre o pico de concentração. No período inicial, a massa é nula, dado que o volume é também nulo. Desprezando a ocorrência deste valor, o valor mínimo ocorre no sexto período, pois é aí que ocorre igualmente o volume mínimo (maior do que 0) e ao qual correspondem os instantes de tempo com o patamar de concentrações mínimas. As mesmas constatações foram retiradas para o NIT.

À semelhança do verificado para o NIT, as massas de P_{total} obtidas no evento 2 são notoriamente superiores às do evento 3, num intervalo que varia entre os 81 e 99%. Esta superioridade já seria de esperar, pois advém da já registada nos caudais e, conseqüentemente, nos volumes por período.

Nos eventos 2 e 3, os valores máximos de P_{total} foram obtidos, tal como para o volume no período, ao terceiro período. Tal verificou-se igualmente para o NIT. Para o evento 2, as concentrações obtidas nos instantes 3 e 4 representam aproximadamente 50% da concentração máxima, enquanto que, para o evento 3, essas concentrações são inferiores ao máximo em 22 e 33%, respetivamente. Por outras palavras, no evento 2, é evidente que o valor máximo de massa se justifica pela ocorrência do valor máximo de volume no período.

No evento 2, o valor mínimo de massa é obtido ao quinto período, embora o volume mínimo ocorra no período inicial. O valor mínimo de massa no quinto período justifica-se pelos valores de concentração mínimos obtidos nos instantes de tempo 5 e 6. No evento 3, o valor mínimo de massa ocorre no período final, justificando-se por ocorrer em simultâneo com o volume mínimo. As concentrações não constituem um fundamento para este facto, pois nos instantes 7 e 8 os valores são elevados e inferiores ao máximo em apenas 11%.

O gráfico da massa integral de P_{total} ao longo do tempo de amostragem, para todos os eventos, é apresentado na Figura 4.25.

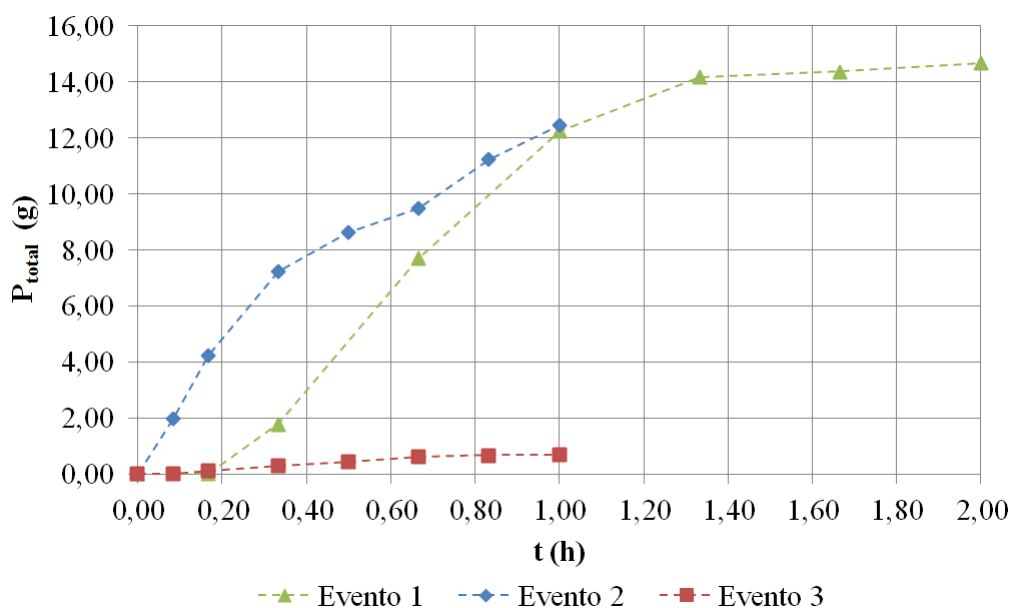


Figura 4.25: Massa integral de P_{total} nos eventos 1, 2 e 3

A massa total de P_{total} no evento 2 foi de 12,46 g e no evento 3 de 0,68 g. Para os restantes instantes de tempo, a superioridade dos valores do evento 2 em relação ao evento 3 varia entre 94 e 99%. O gráfico do evento 2 apresenta uma tendência nítida de crescimento ao longo do tempo de amostragem, verificando-se o mesmo no evento 3, à exceção do penúltimo valor que está muito próximo do valor máximo (< 1%), tal como já concluído para o NIT. Relativamente ao evento 1, importa salientar que a curva integral se aproxima progressivamente da curva do evento 2 até à 1 h, em que o valor da curva do evento 1, 12,24 g, é praticamente igual à do evento 2. A partir daí, a curva do evento 1 continua a crescer, embora mais lentamente, pois entra em patamar a partir dos 80 min (tal como sucedido no volume integral e massa integral de NIT), atingindo o valor máximo de 14,66 g ao fim de 2 h, valor superior à massa total do evento 2, em 15%. O facto de globalmente o valor máximo de massa ter sucedido no evento 1 não ocorreu para o NIT, mas ocorreu para os SDT.

Adicionando uma linha de tendência do tipo linear ao gráfico dos eventos 1 e 3 (Figura 4.25), com início no ponto $(t,M)=(0,0)$ e um coeficiente de determinação r^2 superior a 92%, verifica-se que o declive da reta do evento 1 é 14 vezes superior ao declive da reta do evento 3.

A curva $M=f(V)$ do P_{total} , para cada evento, é apresentada no gráfico da Figura 4.26. As curvas dos eventos 1 e 2 situam-se na parte superior do bisetor, indicando que a inclinação da curva inicial é maior do que a inclinação do bisetor e, conseqüentemente, a ocorrência do fenómeno

de PF (Geiger, 1987). A curva referente ao evento 3 encontra-se bastante próxima do bissetor, o que aponta para uma variação da concentração de P_{total} não significativa com o tempo de amostragem e a inexistência da ocorrência do PF. As mesmas conclusões foram referidas para o NIT.

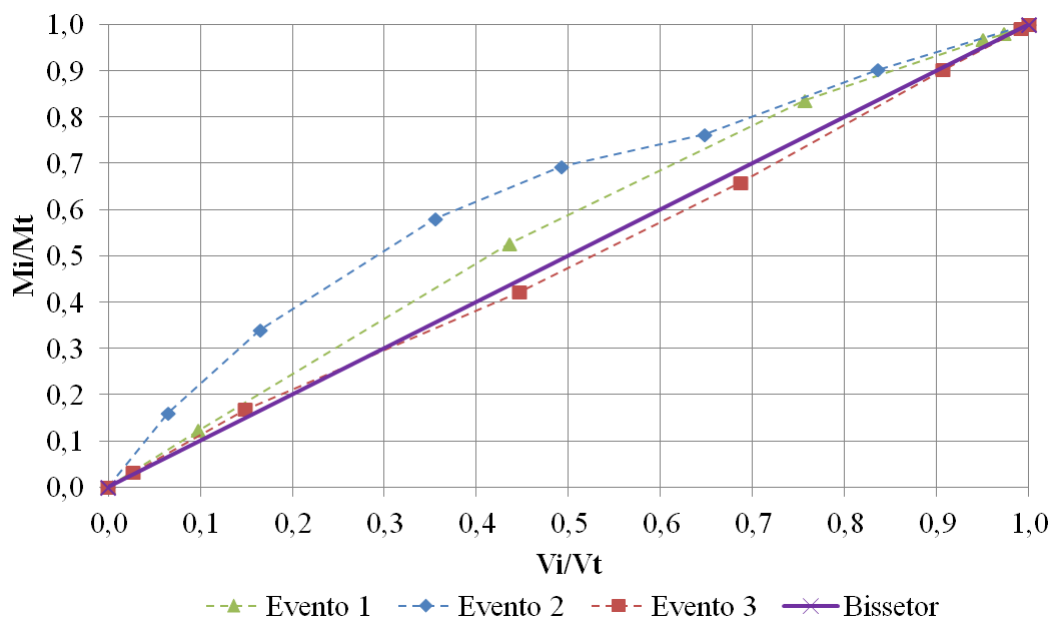


Figura 4.26: Curvas $M=f(V)$ de P_{total} para os eventos 1, 2 e 3

Identificada a existência do fenómeno de PF no P_{total} , para os eventos 1 e 2, importa neste momento perceber até que ponto será significativo. Pela Tabela 4.39, constata-se que no evento 2 aos 20 e 30 min, o desvio (E) entre a curva e o bissetor é igual ou superior a 0,200. Assim, e, de acordo com Geiger (1987), o PF é significativo, apesar de não ocorrer no início do tempo de amostragem, mas sim praticamente a meio. Quanto ao evento 1, o $E_{máximo}$ obtido é de 0,090 (< 0,200) e, por este motivo, o PF não é significativo.

Tal como para o NIT, a curva de P_{total} do evento 2 situa-se claramente na zona 2 (Figura 4.27) e, por isso, o parâmetro b da função exponencial de aproximação varia entre 0,185 e 0,862, sendo o desvio entre a curva e o bissetor classificado de médio positivo (Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998). Pelo contrário, a curva do evento 1 não se situa claramente na zona 2, uma vez que os primeiros 3 pontos da curva se situam na zona 3 e os restantes 5 na zona 2, não sendo correto classificar a curva em termos do intervalo de variação do parâmetro b nem o desvio entre a curva e o bissetor.

As massas de P_{total} relativas transportadas pelos primeiros 20, 30 e 50% do volume de escor-

rência são 38, 51 e 70%, respectivamente (Tabela 4.40). Verifica-se, portanto, que para todos os critérios, a massa é aproximadamente maior do que 20% do volume de escorrência, fator que indicia a ocorrência de um PF significativo. Por estes critérios também se conclui que o PF do evento 1, comparativamente com o do evento 2, não é significativo, dado que em média as massas transportadas são superiores em 6% aos volumes de escorrência destacados. O critério de $PF_{30/80}$ não aponta para um PF significativo, pois o volume relativo para uma massa relativa de 80% é de 72% no evento 1 e 70% no evento 2. Este critério contradiz o critério proposto por Geiger (1987), no que diz respeito à significância do PF no evento 2, pois é claramente um critério mais estrito.

Tabela 4.39: P_{total} – Variação da massa integral no evento

Evento 1			Evento 2		
M_i/M_t	Y_B	$E = M_i/M_t - Y_B$	M_i/M_t	Y_B	$E = M_i/M_t - Y_B$
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,160	0,065	0,095
0,122	0,097	0,024	0,340	0,165	0,174
0,526	0,436	0,090	0,580	0,355	0,225
0,836	0,757	0,078	0,692	0,492	0,200
0,967	0,950	0,017	0,762	0,648	0,114
0,980	0,973	0,007	0,902	0,835	0,066
1,000	1,000	0,000	1,000	1,000	0,000

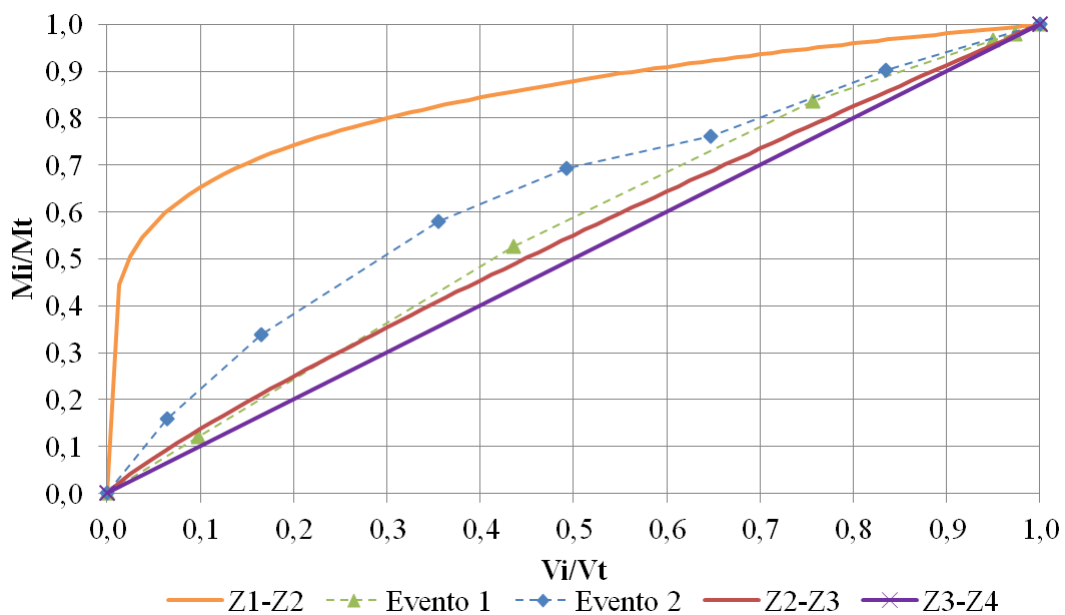
Figura 4.27: Curvas $M=f(V)$ de P_{total} e localização das zonas definidas por Bertrand-Krajewski *et al.* (1998)

Tabela 4.40: Valores de PF₂₀, PF₃₀, PF₅₀ e PF_{30/80} de P_{total}

	Evento 1		Evento 2	
	V _i /V _t	M _i /M _t	V _i /V _t	M _i /M _t
PF₂₀	0,20	0,24	0,20	0,38
PF₃₀	0,30	0,36	0,30	0,51
PF₅₀	0,50	0,59	0,50	0,70
PF_{30/80}	0,72	0,80	0,70	0,80

4.3.8 Ferro

Os valores obtidos de concentração e massa para o ferro são apresentados nas Tabelas 4.41, 4.42 e 4.43 para os eventos 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 4.41: Resultados obtidos para o Fe no evento 1

t (h)	C (µg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V _p (L)	V _i (L)	V _i /V _t	M _p (g)	M _i (g)	M _i /M _t
0,00	156	0,000			0,0	0,000		0,000	0,000
			0,17	0,0			0,000		
0,17	217	0,000		1620,9	0,0	0,000	0,263	0,000	0,000
			0,17	1620,9	1.620,9	0,097	0,826	0,263	0,071
0,33	107	5,403		5638,8	7.259,7	0,436	1,538	1,089	0,294
			0,33	5341,8	12.601,5	0,757	0,892	2,627	0,711
0,67	186	3,995		3214,2	15.815,7	0,950	0,083	3,519	0,952
			0,33	379,2	16.194,9	0,973	0,095	3,602	0,974
1,00	390	4,908		450,0	16.644,9	1,000		3,697	1,000
			0,33						
1,33	165	0,449							
			0,33						
1,67	271	0,183							
			0,33						
2,00	153	0,567							

Tabela 4.42: Resultados obtidos para o Fe no evento 2

t (h)	C (µg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V _p (L)	V _i (L)	V _i /V _t	M _p (g)	M _i (g)	M _i /M _t
0,00	189	2,642			0,0	0,000		0,000	0,000
			0,08	1206,8			0,416		
0,08	500	5,403		1867,8	1.206,8	0,065	0,766	0,416	0,091
			0,08	1867,8	3.074,6	0,165	1,147	1,182	0,259
0,17	320	7,049		3530,1	6.604,7	0,355	0,584	2,329	0,511
			0,17	2539,5	9.144,2	0,492	0,361	2,913	0,639
0,33	330	4,718		2887,5	12.031,7	0,648	0,593	3,274	0,719
			0,17	3489,9	15.521,6	0,835	0,688	3,867	0,849
0,50	130	3,747		3057,9	18.579,5	1,000		4,555	1,000
			0,17						
0,67	120	5,878							
			0,17						
0,83	220	5,755							
			0,17						
1,00	230	4,438							

Tabela 4.43: Resultados obtidos para o Fe no evento 3

t (h)	C (µg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V _p (L)	V _i (L)	V _i /V _t	M _p (g)	M _i (g)	M _i /M _t
0,00	189	2,642			0,0	0,000		0,000	0,000
			0,08	1206,8			0,416		
0,08	500	5,403	0,08	1867,8	1.206,8	0,065	0,766	0,416	0,091
			0,17	3530,1	3.074,6	0,165	1,147	1,182	0,259
0,17	320	7,049	0,17	2539,5	6.604,7	0,355	0,584	2,329	0,511
			0,17	2887,5	9.144,2	0,492	0,361	2,913	0,639
0,33	330	4,718	0,17	3489,9	12.031,7	0,648	0,593	3,274	0,719
			0,17	3057,9	15.521,6	0,835	0,688	3,867	0,849
0,50	130	3,747			18.579,5	1,000		4,555	1,000
0,67	120	5,878							
0,83	220	5,755							
1,00	230	4,438							

O polutograma do ferro, para os 3 eventos, em termos da variação da concentração com o tempo, é apresentado graficamente na Figura 4.28.

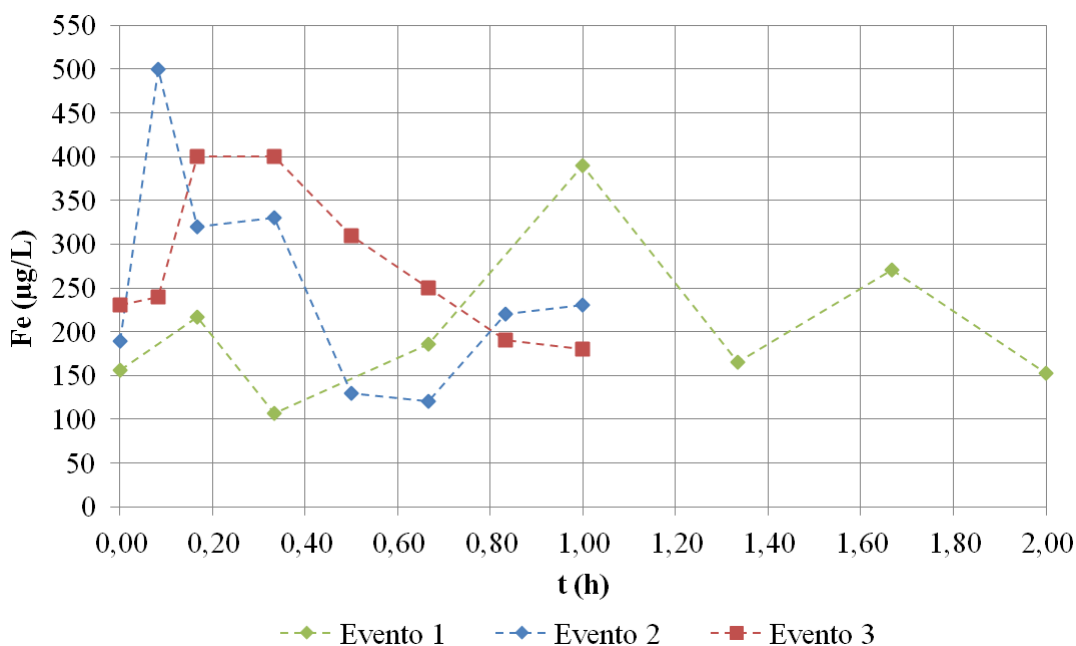


Figura 4.28: Concentração de Fe nos eventos 1, 2 e 3

No evento 1, a evolução do polutograma com o tempo é bastante variada e apresenta o valor máximo, de 390 µg/L, aos 60 min e o valor mínimo, de 107 µg/L, aos 20 min. Existem apenas 2 amostras com concentrações acima dos 250 µg/L, o pico de concentração já referido e o valor de 271 µg/L, obtido aos 100 min. Portanto, a este polutograma não é correto associar o facto de as concentrações serem mais elevadas no início da amostragem.

No evento 2, ao contrário do evento 1, é notório que a concentração de ferro é superior na fase

inicial da amostragem. De facto, os 3 valores mais elevados de toda a amostragem ocorrem consecutivamente entre os 5 e 20 min, dando-se o pico de concentração aos 5 min para um valor de 500 µg/L. Seguidamente a esta fase em que ocorrem os valores mais elevados, ocorre uma fase com os valores mínimos de 130 e 120 µg/L, aos 30 e 40 min, respetivamente. Para além de as concentrações de ferro serem superiores no início da amostragem, o pico de concentração ocorre 5 min antes do pico de caudal (7,049 L/s). Estes dois fatores aliados indiciam a ocorrência do fenómeno de PF e a sua magnitude.

Observando o polutograma do evento 3, são visíveis dois patamares de concentrações, um primeiro até aos 5 min, com um valor médio de 235 µg/L e, um segundo dos 10 aos 20 min, com um valor de 400 µg/L. A partir deste último instante, a concentração desce progressivamente, atingindo o valor mínimo de 180 µg/L no instante final. De referir ainda que o pico de concentração é ligeiramente superior ao do evento 1, mas inferior ao do evento 2 em 20%. As concentrações mais elevadas de ferro não ocorrem numa fase tão inicial como as do evento 2 e, como o pico de concentração ocorre no mesmo instante do pico de caudal (0,593 L/s), é menos provável a ocorrência do fenómeno de PF ou, a ocorrer, não terá significância.

Na globalidade dos eventos, salienta-se que os picos de concentração apresentam valores próximos e que nenhum valor excede o VLE de 2,0 mg/L imposto para o ferro total (Decreto-Lei n.º 236/1998). O valor obtido mais elevado foi de 500 µg/L no evento 2, 75% inferior ao VLE.

Os gráficos representando a massa de ferro no período de tempo do evento 1 e dos eventos 2 e 3 são apresentados na Figura 4.29.

No evento 1, o valor máximo de massa de ferro ocorre ao quarto período, no qual ocorre um volume apenas 5% inferior ao volume máximo e no instante de tempo 5 ocorre o pico de concentração de ferro (390 µg/L). No período inicial, a massa é nula, dado que o volume é também nulo. Desprezando a ocorrência deste valor, o valor mínimo de massa ocorre no sexto período, pois é aí que ocorre igualmente o volume mínimo (maior do que 0) e ao qual correspondem instantes de tempo com concentrações superiores à mínima em 5 e 42%.

Em todos os períodos de tempo, a massa de ferro obtida no evento 2 é superior à do evento 3, num intervalo que varia entre os 85 e 100%. No evento 2, o valor máximo de ferro foi obtido no período 2, pois o pico de concentração de 500 µg/L ocorre no instante de tempo 2, mas o volume nesse período é 47% inferior ao máximo. Por sua vez, no evento 3, o valor máximo foi

obtido no período 3, período no qual ocorre também o volume máximo e ao qual correspondem os picos de concentração de 400 µg/L.

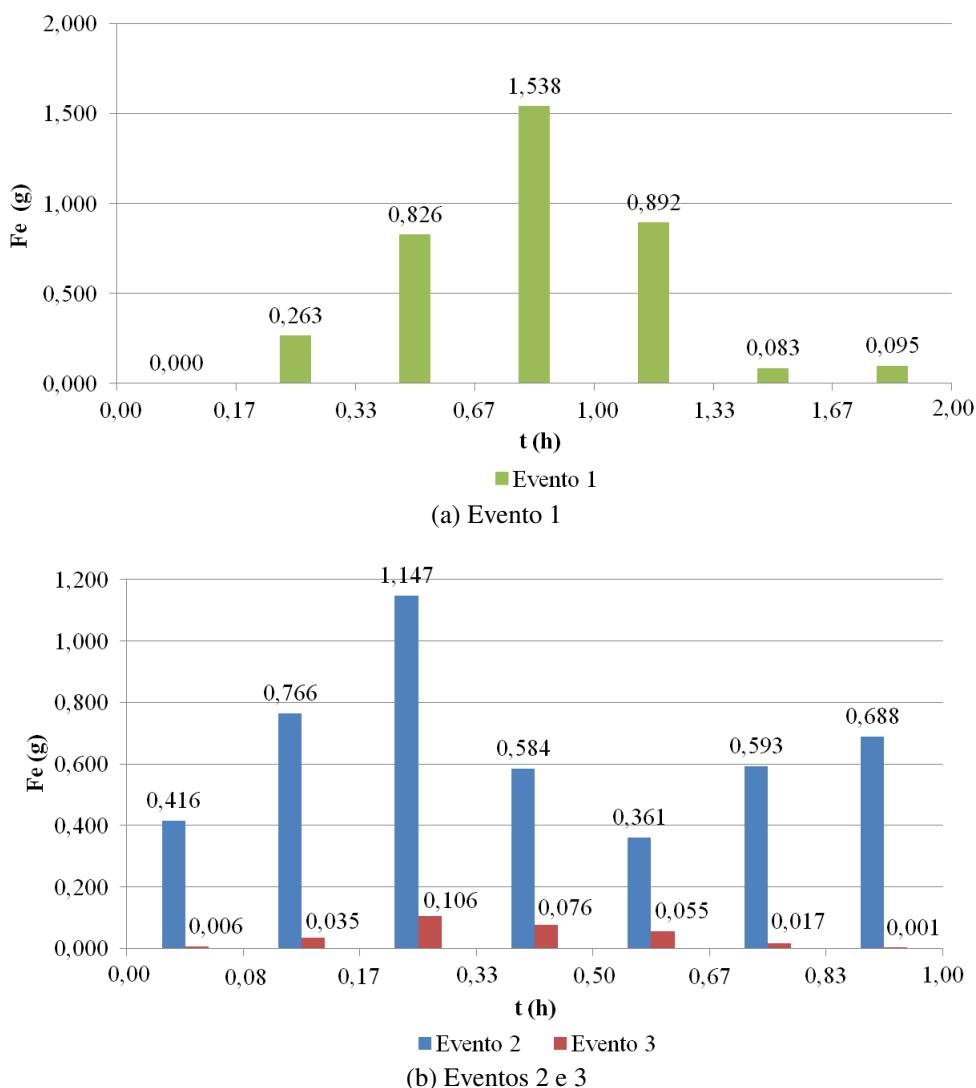


Figura 4.29: Massa de Fe no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3

O valor mínimo de massa registado no evento 2 ocorre no período 5, no qual o volume ainda é elevado, ou seja, 18% do volume máximo. Contudo, é nos instantes de tempo 5 e 6 que ocorrem os valores mínimos da concentração, que justificam a obtenção do valor mínimo de massa. No período final do evento 3, ocorre o valor mínimo de massa de ferro, uma vez que nesse período é registado o volume por período mínimo e simultaneamente nos instantes de tempo 7 e 8 ocorrem os valores mínimos de concentração.

O gráfico da massa integral de ferro ao longo do tempo de amostragem, para todos os eventos, é apresentado na Figura 4.30.

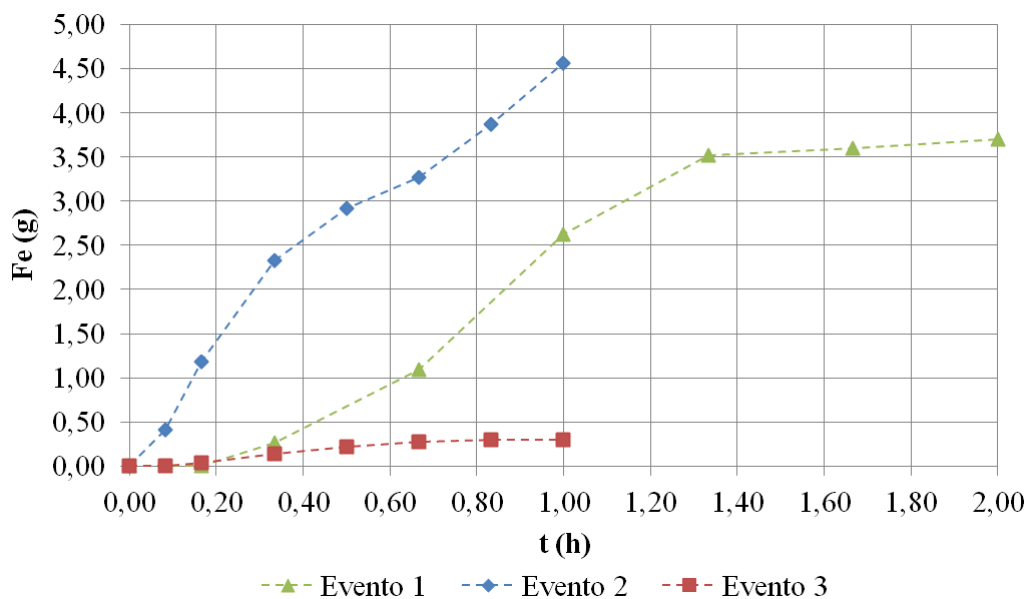


Figura 4.30: Massa integral de Fe nos eventos 1, 2 e 3

A massa total de ferro no evento 2 foi de 4,555 g e no evento 3 de 0,296 g. Para os restantes instantes de tempo, a superioridade dos valores do evento 2 em relação ao evento 3 varia entre 92 e 99%. Ao fim de 1 h, massa de ferro no evento 1 é 2,627 g, valor inferior à massa total do evento 2 em 42%. Aliás, a curva integral do evento 1 tende a aproximar-se ligeiramente da curva integral do evento 2 até à 1 h, verificando-se a partir dos 80 min que a curva entra em patamar, obtendo-se no final uma massa total de 3,697 g, valor inferior à massa total do evento 2 em 19%. O gráfico do evento 2 apresenta uma tendência nítida de crescimento ao longo do tempo de amostragem, verificando-se o mesmo no evento 3, à exceção do penúltimo valor que está muito próximo do valor máximo (< 1%). O valor máximo de massa também ocorre no evento 2 para o NIT, não tendo ocorrido, contudo, para o P_{total} e SDT.

Adicionando uma linha de tendência do tipo linear ao gráfico dos eventos 2 e 3 (Figura 4.30), com início no ponto $(t,M)=(0,0)$ e um coeficiente de determinação r^2 superior a 92%, verifica-se que o declive da reta do evento 2 é 14 vezes superior ao declive da reta do evento 3.

A curva $M=f(V)$ do ferro, para cada evento, é apresentada no gráfico da Figura 4.31. A curva do evento 2 situa-se na parte superior do bissetor e, por isso, ocorre o fenómeno de PF (Geiger, 1987). Por sua vez, a curva do evento 3 situa-se na parte superior do bissetor apenas a partir da coordenada $V_i/V_1=0,21$, correspondente a 13 min. Assim, a inclinação da curva inicial é menor do que 45° , logo, segundo Geiger (1987), não ocorre PF. Por último, a curva do evento 1 situa-se claramente na parte inferior do bissetor, indicando desde logo a inexistência de PF.

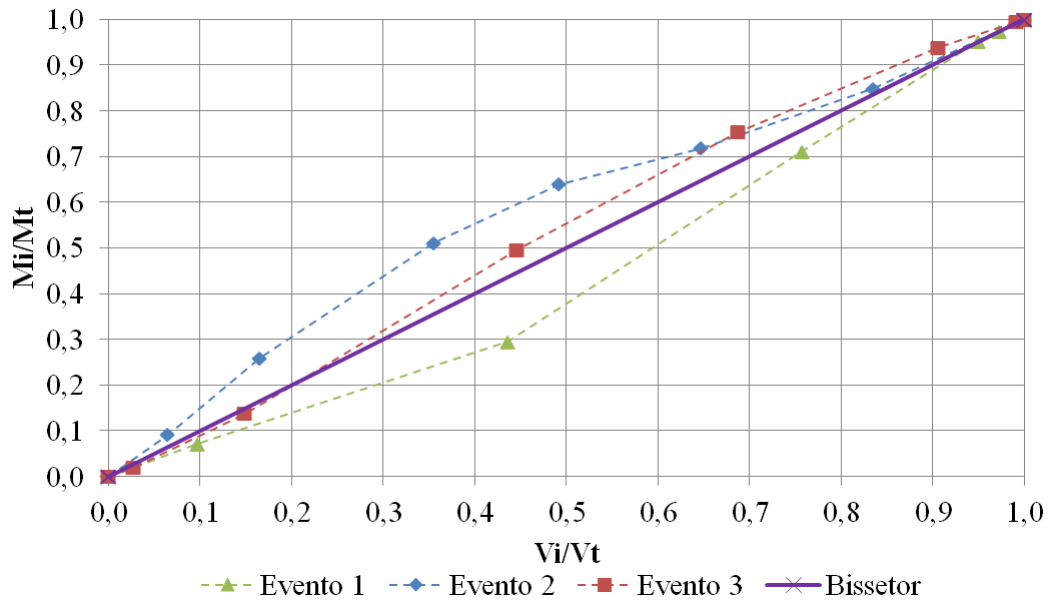


Figura 4.31: Curvas $M=f(V)$ de Fe para os eventos 1, 2 e 3

Importa agora analisar até que ponto o PF, identificado no evento 2, é significativo. Pela Tabela 4.44, constata-se que o desvio (E) máximo entre a curva e o bisetor é 0,156, logo é inferior ao valor de 0,200, o que segundo Geiger (1987) quer dizer que o PF não é significativo.

A curva do evento 2 situa-se predominantemente na zona 2 (Figura 4.32), havendo 2 frações da curva que passam ligeiramente para a zona 3, a primeira fração com coordenadas entre $V_i/V_t=0,000$ e $V_i/V_t=0,065$ e a segunda fração com coordenadas entre $V_i/V_t=0,835$ e $V_i/V_t=1,000$. Tendo em conta a zona 2, o parâmetro b da função exponencial de aproximação para a curva varia entre 0,185 e 0,862, sendo o desvio entre a curva e o bisetor classificado de médio positivo (Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998).

Tabela 4.44: Fe – Variação de massa integral no evento

Evento 2		
M_i/M_t	Y_B	$E= M_i/M_t - Y_B$
0,000	0,000	0,000
0,091	0,065	0,026
0,259	0,165	0,094
0,511	0,355	0,156
0,639	0,492	0,147
0,719	0,648	0,071
0,849	0,835	0,014
1,000	1,000	0,000

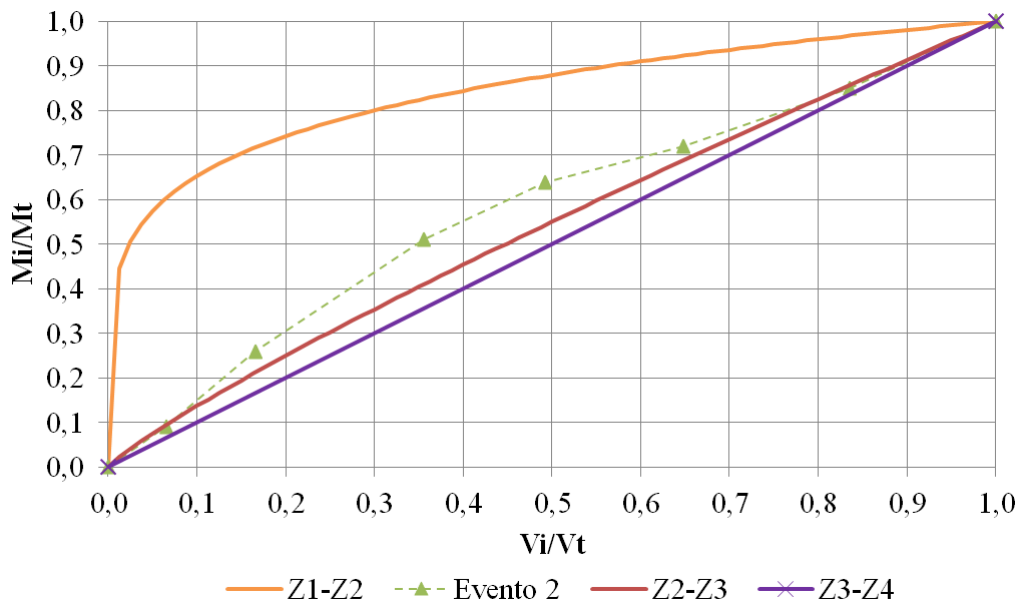


Figura 4.32: Curva $M=f(V)$ de Fe e localização das zonas definidas por Bertrand-Krajewski *et al.* (1998)

As massas de ferro relativas transportadas pelos primeiros 20, 30 e 50% do volume de esco-
rência são 30, 44 e 64%, respectivamente (Tabela 4.45). O critério de $PF_{30/80}$ não é cumprido,
pois o volume relativo para uma massa relativa de 80% é de 76%.

Tabela 4.45: Valores de PF_{20} , PF_{30} , PF_{50} e $PF_{30/80}$ de Fe

	Evento 2	
	V_i/V_t	M_i/M_t
PF_{20}	0,20	0,30
PF_{30}	0,30	0,44
PF_{50}	0,50	0,64
$PF_{30/80}$	0,76	0,80

4.3.9 Zinco

Os valores obtidos de concentração e massa para o zinco são apresentados nas Tabelas 4.46,
4.47 e 4.48 para os eventos 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 4.46: Resultados obtidos para o Zn no evento 1

t (h)	C ($\mu\text{g/L}$)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	0,0	0,000			0,0	0,000		0,000	0,000
			0,17	0,0			0,000		
0,17	40,0	0,000			0,0	0,000		0,000	0,000
			0,17	1620,9			0,122		
0,33	110,0	5,403			1.620,9	0,097		0,122	0,092
			0,33	5638,8			0,310		
0,67	0,0	3,995			7.259,7	0,436		0,432	0,326
			0,33	5341,8			0,321		
1,00	120,0	4,908			12.601,5	0,757		0,752	0,569
			0,33	3214,2			0,530		
1,33	210,0	0,449			15.815,7	0,950		1,283	0,970
			0,33	379,2			0,040		
1,67	0,0	0,183			16.194,9	0,973		1,322	1,000
			0,33	450,0			0,000		
2,00	0,0	0,567			16.644,9	1,000		1,322	1,000

Tabela 4.47: Resultados obtidos para o Zn no evento 2

t (h)	C ($\mu\text{g/L}$)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	0	2,642			0,0	0,000		0,000	0,000
			0,08	1206,8			0,000		
0,08	0	5,403			1.206,8	0,065		0,000	0,000
			0,08	1867,8			0,000		
0,17	0	7,049			3.074,6	0,165		0,000	0,000
			0,17	3530,1			0,000		
0,33	0	4,718			6.604,7	0,355		0,000	0,000
			0,17	2539,5			0,127		
0,50	100	3,747			9.144,2	0,492		0,127	0,468
			0,17	2887,5			0,144		
0,67	0	5,878			12.031,7	0,648		0,271	1,000
			0,17	3489,9			0,000		
0,83	0	5,755			15.521,6	0,835		0,271	1,000
			0,17	3057,9			0,000		
1,00	0	4,438			18.579,5	1,000		0,271	1,000

Tabela 4.48: Resultados obtidos para o Zn no evento 3

t (h)	C ($\mu\text{g/L}$)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	50	0,026			0,0	0,000		0,000	0,000
			0,08	24,0			0,001		
0,08	0	0,134			24,0	0,027		0,001	0,116
			0,08	109,1			0,001		
0,17	10	0,593			133,1	0,149		0,001	0,221
			0,17	265,2			0,001		
0,33	0	0,291			398,3	0,446		0,002	0,477
			0,17	215,1			0,000		
0,50	0	0,426			613,3	0,687		0,002	0,477
			0,17	195,6			0,002		
0,67	20	0,226			809,0	0,907		0,004	0,854
			0,17	75,6			0,001		
0,83	0	0,026			884,6	0,991		0,005	1,000
			0,17	7,8			0,000		
1,00	0	0,000			892,4	1,000		0,005	1,000

O polutograma do zinco, para os 3 eventos, em termos da variação da concentração com o tempo, é apresentado graficamente na Figura 4.33.

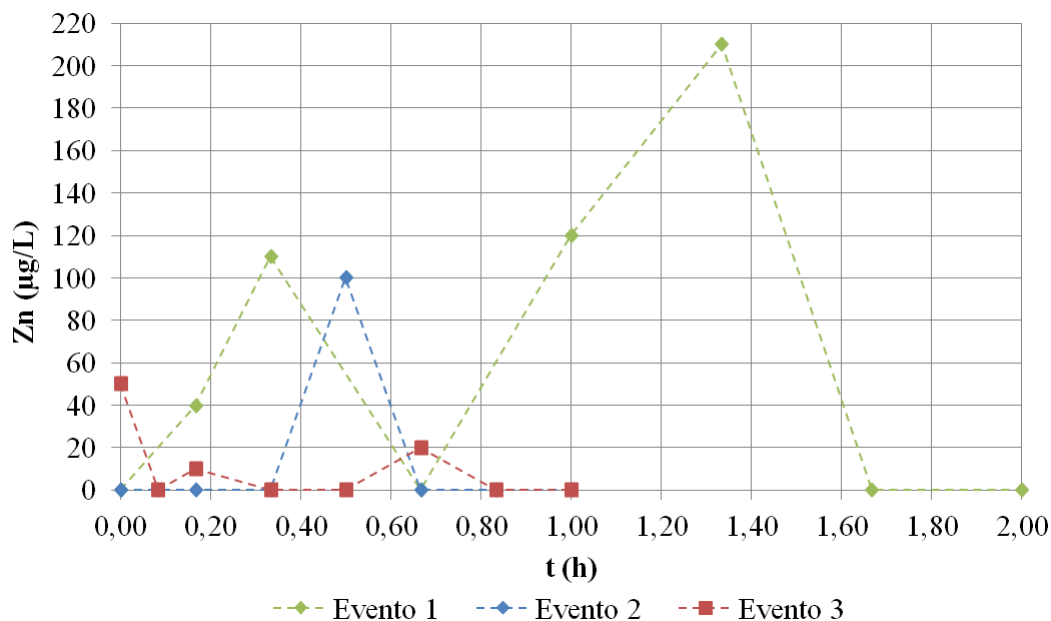


Figura 4.33: Concentração de Zn nos eventos 1, 2 e 3

O primeiro aspeto a salientar é que em todos os eventos foram obtidos valores de zinco abaixo do limite de deteção. Aliás, no evento 2 a concentração de zinco foi superior a 0, com um valor de 100 µg/L, apenas aos 30 min. Por sua vez, no evento 3 existem 3 instantes de tempo com concentrações diferentes de 0, nomeadamente o instante inicial (50 µg/L), aos 10 min (10 µg/L) e, por fim, aos 40 min (20 µg/L). Comparando estes 2 eventos, em termos do pico de concentração, conclui-se que no evento 2 este é superior ao do evento 3 em 50% e ocorrem com um desfase temporal de 30 min. O evento 1 é o que apresenta menor número de amostras com concentração abaixo do limite de deteção e o que, no conjunto dos 3 eventos, apresenta o pico de concentração mais elevado, de 210 µg/L, aos 80 min. Este pico também é maior do que o pico do evento 2 em cerca de 50%. De referir ainda que, aos 20 e 60 min, ocorrem concentrações de 110 e 120 µg/L respetivamente, valores superiores a todas as concentrações registadas nos eventos 2 e 3. Tendo em conta este fator e, o facto de ser o evento com o maior número de amostras com concentração acima do limite de deteção, é possível afirmar que este evento é o mais representativo da presença de zinco nas amostras de águas de escorrências.

Os gráficos representando a massa de zinco no período de tempo dos eventos 1, 2 e 3 são apresentados na Figura 4.34.

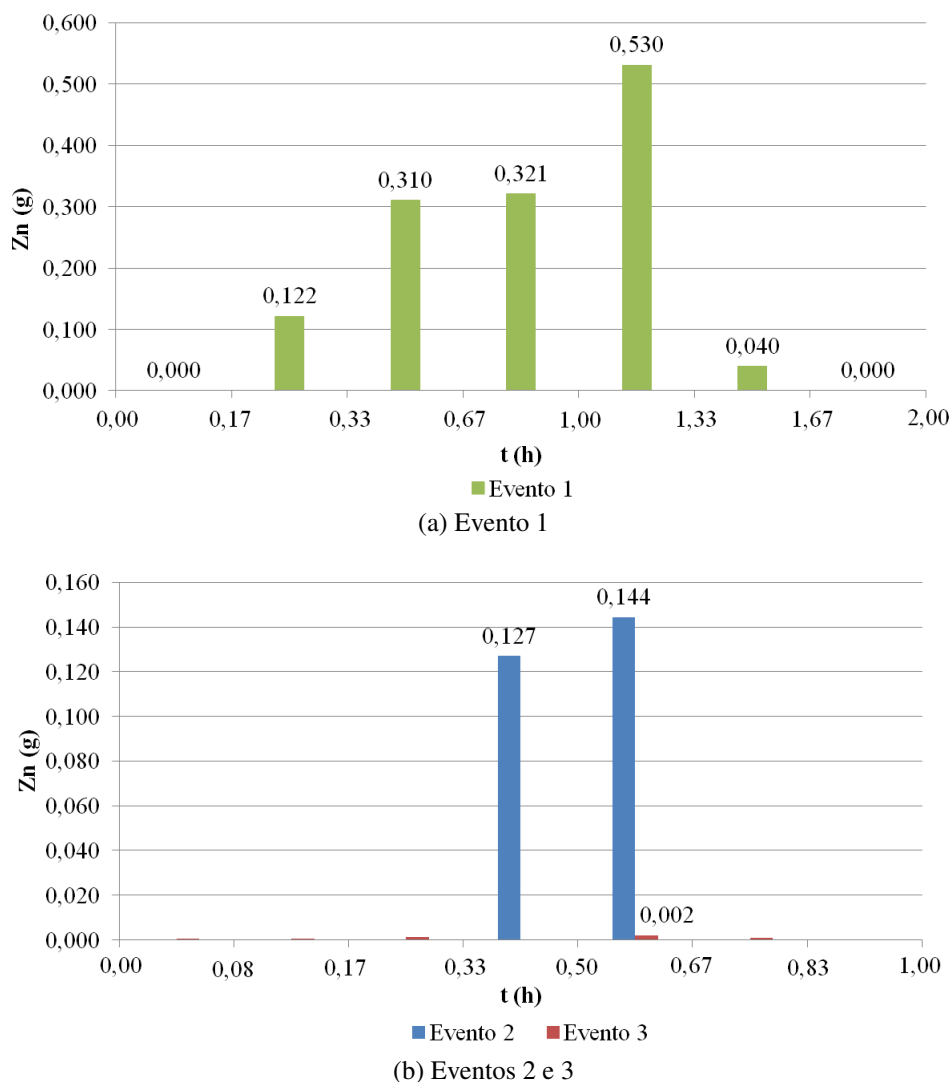


Figura 4.34: Massa de Zn no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3

A massa no período registrada no evento 2 é nula em todos os períodos de tempo, à exceção dos períodos 4 e 5, dado que no instante de tempo 5 ocorre a única concentração superior ao limite de detecção. Assim, para este evento o valor máximo da massa ocorre no período 5. Tal acontece igualmente no evento 3, embora a ordem de grandeza dos valores seja muito distinta, já que o valor máximo do evento 2 é 99% superior ao do evento 3. No evento 3, apenas existem dois valores de massa nulos, nos períodos 4 e 7, mas os restantes valores são inferiores a 0,002 g e, por isso, não são considerados significativos.

Contrariamente ao verificado nos eventos 2 e 3, no evento 1 a massa de zinco por período é nula apenas nos instantes inicial e final. O valor máximo de massa ocorre no período de tempo 5, tal como para os eventos 2 e 3. Este valor máximo justifica-se pela ocorrência, nos instantes de

tempo 5 e 6, dos dois valores mais altos de concentração. O volume para o período 5 já é inferior ao volume máximo em 43%. Por sua vez, o valor mínimo de massa ocorre no período seguinte ao período em que ocorre o valor máximo, isto é, no período 6, correspondendo ao período em que ocorre o volume mínimo e uma concentração de zinco abaixo do limite de detecção para o instante de tempo 7.

O gráfico da massa integral de zinco ao longo do tempo de amostragem, para todos os eventos, é apresentado na Figura 4.35.

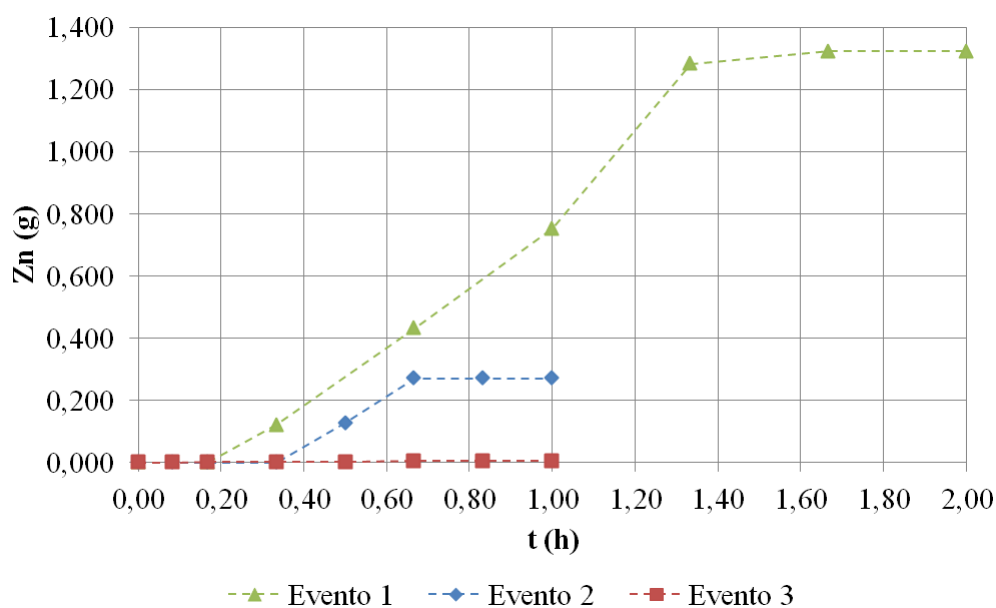


Figura 4.35: Massa integral de Zn nos eventos 1, 2 e 3

A massa total de zinco no evento 2, 0,271 g, foi superior à do evento 3, 0,005 g, em 98%. Até à 1 h, a massa de zinco no evento 1 é 0,752 g, 64% maior do que a massa total do evento 2. Os gráficos dos eventos 1 e 2 apresentam uma evolução semelhante da massa ao longo do tempo. Ambos tendem a crescer até ao instante de tempo 6, a partir do qual a massa estabiliza num valor médio de 1,309 g, no caso do evento 1, e 0,271 g, no caso do evento 2. Comparativamente com estes gráficos, o gráfico do evento 3 apresenta uma tendência de crescimento lenta com o tempo, entrando em patamar no penúltimo instante de tempo.

A curva $M=f(V)$ do zinco, para cada evento, é apresentada no gráfico da Figura 4.36. A curva do evento 1 situa-se na parte inferior do bissetor, à exceção dos pontos com coordenadas $V_i/V_t=0,950$, $V_i/V_t=0,973$ e $V_i/V_t=1,000$ que se encontram acima do bissetor. Tanto a curva do evento 2, como a do evento 3, são bastante atípicas, tendo em conta as já obtidas no

presente capítulo e na bibliografia da especialidade. Tal deve-se claramente ao facto de existir um elevado número de amostras com concentração de zinco abaixo do limite de deteção. Em suma, não faz sentido associar a ocorrência do fenómeno de PF a estes eventos.

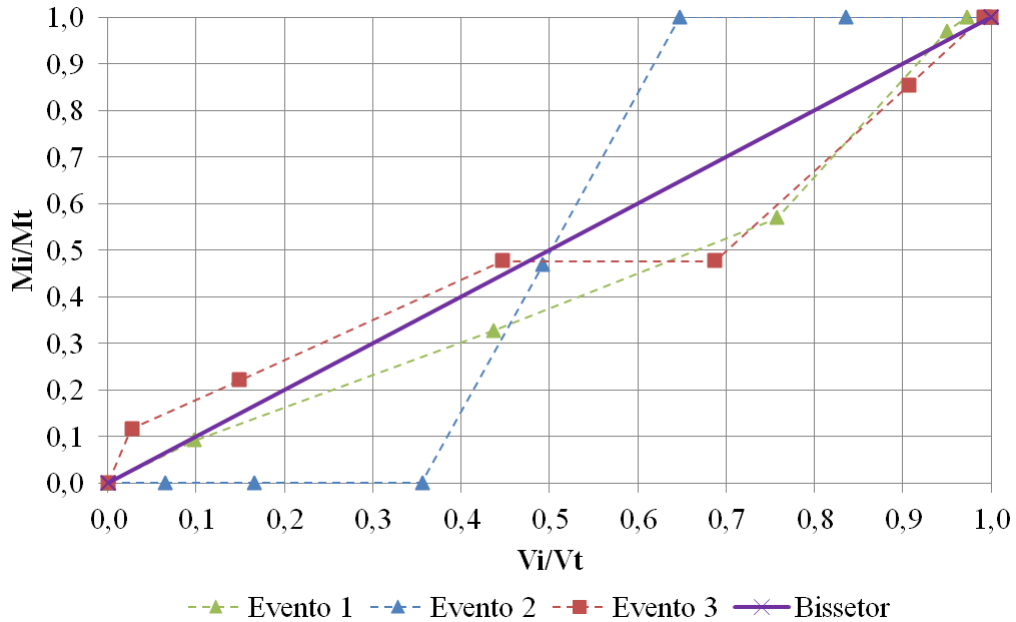


Figura 4.36: Curvas $M=f(V)$ de Zn para os eventos 1, 2 e 3

4.3.10 Cobre

Os valores obtidos de concentração e massa para o cobre são apresentados nas Tabelas 4.49, 4.50 e 4.51 para os eventos 1, 2 e 3, respetivamente.

Tabela 4.49: Resultados obtidos para o Cu no evento 1

t (h)	C ($\mu\text{g/L}$)	Q (L/s)	Δt (h)	V_p (L)	V_i (L)	V_i/V_t	M_p (g)	M_i (g)	M_i/M_t
0,00	64	0,000			0,0	0,000		0,000	0,000
0,17	77	0,000	0,17	0,0	0,0	0,000	0,000	0,000	0,000
0,33	23	5,403	0,17	1620,9	1.620,9	0,097	0,081	0,081	0,050
0,67	112	3,995	0,33	5638,8	7.259,7	0,436	0,381	0,462	0,283
1,00	148	4,908	0,33	5341,8	12.601,5	0,757	0,694	1,156	0,710
1,33	68	0,449	0,33	3214,2	15.815,7	0,950	0,347	1,503	0,923
1,67	156	0,183	0,33	379,2	16.194,9	0,973	0,042	1,546	0,949
2,00	216	0,567	0,33	450,0	16.644,9	1,000	0,084	1,629	1,000

Tabela 4.50: Resultados obtidos para o Cu no evento 2

t (h)	C (µg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V _p (L)	V _i (L)	V _i /V _t	M _p (g)	M _i (g)	M _i /M _t
0,00	198	2,642			0,0	0,000		0,000	0,000
			0,08	1206,8			0,147		
0,08	46	5,403			1.206,8	0,065		0,147	0,071
			0,08	1867,8			0,134		
0,17	98	7,049			3.074,6	0,165		0,282	0,135
			0,17	3530,1			0,372		
0,33	113	4,718			6.604,7	0,355		0,654	0,313
			0,17	2539,5			0,230		
0,50	68	3,747			9.144,2	0,492		0,884	0,423
			0,17	2887,5			0,150		
0,67	36	5,878			12.031,7	0,648		1,034	0,495
			0,17	3489,9			0,127		
0,83	37	5,755			15.521,6	0,835		1,161	0,556
			0,17	3057,9			0,927		
1,00	569	4,438			18.579,5	1,000		2,088	1,000

Tabela 4.51: Resultados obtidos para o Cu no evento 3

t (h)	C (µg/L)	Q (L/s)	Δt (h)	V _p (L)	V _i (L)	V _i /V _t	M _p (g)	M _i (g)	M _i /M _t
0,00	774	0,026			0,0	0,000		0,000	0,000
			0,08	24,0			0,028		
0,08	1544	0,134			24,0	0,027		0,028	0,076
			0,08	109,1			0,105		
0,17	375	0,593			133,1	0,149		0,132	0,362
			0,17	265,2			0,100		
0,33	376	0,291			398,3	0,446		0,232	0,634
			0,17	215,1			0,050		
0,50	91	0,426			613,3	0,687		0,282	0,772
			0,17	195,6			0,040		
0,67	319	0,226			809,0	0,907		0,322	0,881
			0,17	75,6			0,037		
0,83	659	0,026			884,6	0,991		0,359	0,982
			0,17	7,8			0,006		
1,00	1000	0,000			892,4	1,000		0,366	1,000

O polutograma do cobre, para os 3 eventos, em termos da variação da concentração com o tempo, é apresentado graficamente na Figura 4.37.

No evento 1, a concentração de cobre é maior no fim do tempo de amostragem, apresentando os dois valores mais altos aos 100 e 120 min. De facto, o pico de concentração ocorre no instante final e toma o valor de 210 µg/L. Comparativamente com este valor, no início do evento os valores obtidos são bastante inferiores, salientando-se o valor de 23 µg/L aos 20 min, por ser o valor mínimo. Claramente este evento contraria a definição base do fenómeno de PF, que refere que a concentração ou a massa é frequentemente maior no período inicial de um evento do que durante as fases posteriores do mesmo.

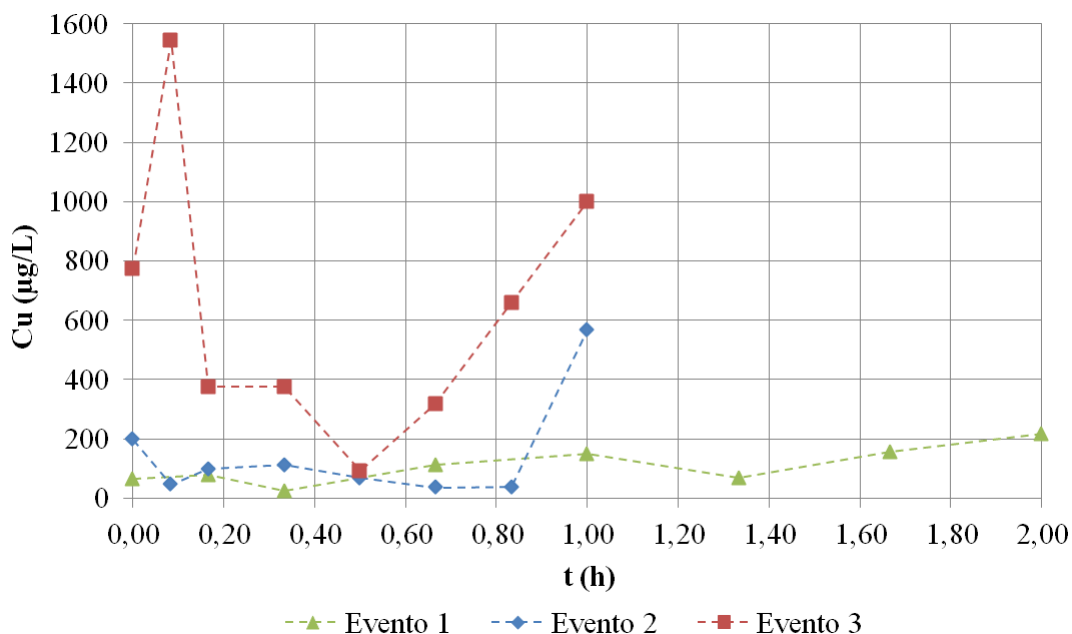


Figura 4.37: Concentração de Cu nos eventos 1, 2 e 3

No evento 2, ao contrário do verificado no evento 1, os dois valores mais elevados de toda a amostragem ocorrem nos instantes de tempo inicial e final. No instante inicial o valor é de 198 $\mu\text{g/L}$ e no final de 569 $\mu\text{g/L}$, sendo por isso este o pico de concentração. Apesar de serem os dois valores mais elevados, ainda assim distam uma diferença percentual de 62. O pico de concentração ocorre 40 min após o pico de caudal (7,049 L/s) e depois de se terem registado os dois valores mais reduzidos de toda a amostragem, 36 e 37 $\mu\text{g/L}$, aos 40 e 50 min, respetivamente. Tal como no evento 1, não é de esperar que o fenómeno de PF ocorra, pela simples observação da evolução do polutograma.

De uma forma geral, e, quanto ao polutograma do evento 3, desde logo se infere que em geral a concentração de cobre é mais elevada do que nos eventos 1 e 2. Após se ter verificado um valor de 774 $\mu\text{g/L}$ no instante inicial, o pico de concentração ocorre aos 5 min para um valor de 1544 $\mu\text{g/L}$. Além de o pico ocorrer no início do evento, ocorre antes 5 min do pico de caudal (0,593 L/s), indícios de que o fenómeno de PF poderá ocorrer. Apesar disto, após ocorrer o valor mínimo aos 30 min, a concentração volta a subir gradualmente até atingir os valores de 319, 659 e 1000 $\mu\text{g/L}$, aos 40, 50 e 60 min, respetivamente.

Em todos os eventos, constata-se que, independentemente do verificado no início do tempo, existe um instante de tempo a partir do qual a concentração volta a aumentar progressivamente até ao instante final. No evento 1, esse instante é o quinto, no evento 2 é o sétimo e, por

fim, no evento 3 é o sexto. Nos eventos 1 e 2, esse aumento até ao instante final tem como consequência a ocorrência do pico de concentração nesse mesmo instante. Segundo o Decreto-Lei n.º 236/1998, o VLE para o cobre total é 1 mg/L, valor ultrapassado no evento 3, aos 5 min em 35%, e igualado também no evento 3, aos 60 min.

Os gráficos representando a massa de cobre no período de tempo dos eventos 1, 2 e 3 são apresentados na Figura 4.38.

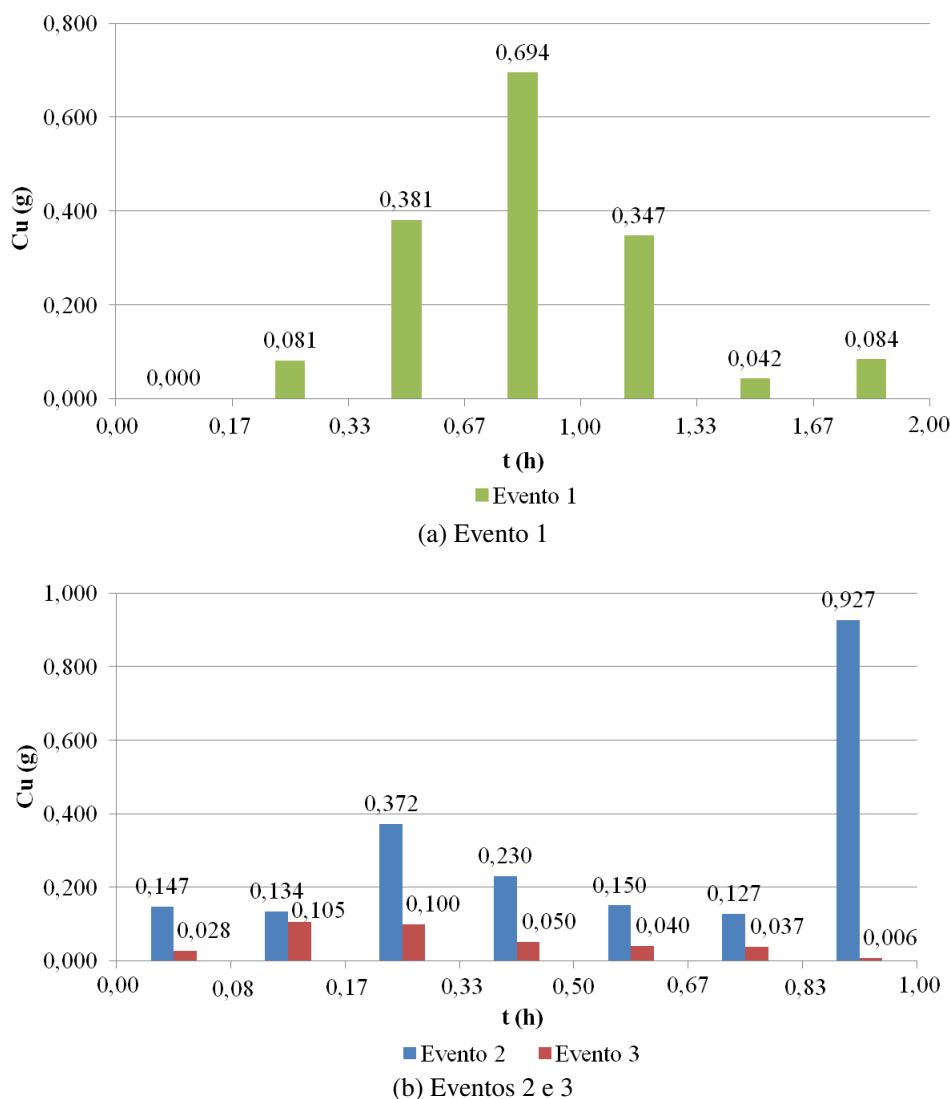


Figura 4.38: Massa de Cu no período de tempo: (a) evento 1, (b) eventos 2 e 3

Em todos os períodos de tempo, a massa de cobre obtida no evento 2 é superior à do evento 3, num intervalo que varia entre os 71 e 99%, à exceção do período 2 em que é verificado o valor máximo de massa no evento 3, 0,105 g, cuja diferença relativamente ao valor do evento 2 é de apenas 22%. Tendo em conta que o volume no evento 2 é bastante superior ao do evento

3, seria de esperar uma superioridade mais efetiva, traduzida num intervalo mais reduzido com um valor máximo elevado, dos valores da massa do evento 2. Tal não se verifica, dado que os valores de concentração obtidos no evento 3 são em todos os instantes de tempo superiores ao do evento 2, o que levou à obtenção de valores de massa mais próximos dos valores do evento 2, comparando, por exemplo, com o verificado para o NIT e P_{total} .

No evento 2, o valor máximo de cobre foi obtido no período final, pois o pico de concentração ocorre no instante final e o volume nesse período é apenas 15% inferior ao máximo. Por sua vez, no evento 3, o valor máximo de cobre foi obtido no segundo período e justifica-se exatamente da mesma forma que no evento 2, ou seja, deve-se ao pico de concentração que ocorre no segundo instante de tempo. Para este período, o volume é 59% inferior ao volume máximo, daí a justificação ser atribuída ao pico de concentração.

Quanto aos valores mínimos de massa verificados, é de referir que, no evento 2, este ocorre no período antecedente ao período em que ocorreu o valor máximo. Dado que nesse período, o volume é apenas 1% inferior ao volume máximo, o valor mínimo de massa deve-se à ocorrência nos instantes de tempo 6 e 7 dos valores mínimos de concentração. No período final do evento 3, ocorre o valor mínimo de massa, uma vez que nesse período é registado o volume por período mínimo. Apesar disso, nos instantes 7 e 8 verificam-se concentrações relativamente elevadas de cobre, 35 e 57% inferiores ao pico de concentração.

Relativamente ao evento 1, o valor máximo de massa de cobre ocorre no período de tempo 4, para o qual o volume é apenas 5% inferior ao volume máximo. Nos instantes de tempo 4 e 5, as concentrações são 31 e 48% inferiores ao pico de concentração, o que releva para a importância do valor do volume para a obtenção do valor máximo de massa neste período. Por sua vez, o valor mínimo de massa ocorre no período 6, para o qual ocorre também o volume mínimo e concentrações superiores à mínima em 66 e 85%. Infere-se então que a ocorrência dos valores máximo e mínimo de massa podem ser atribuídos essencialmente à ocorrência de um volume muito próximo do máximo e do volume mínimo, respetivamente.

O gráfico da massa integral de cobre ao longo do tempo de amostragem, para todos os eventos, é apresentado na Figura 4.39.

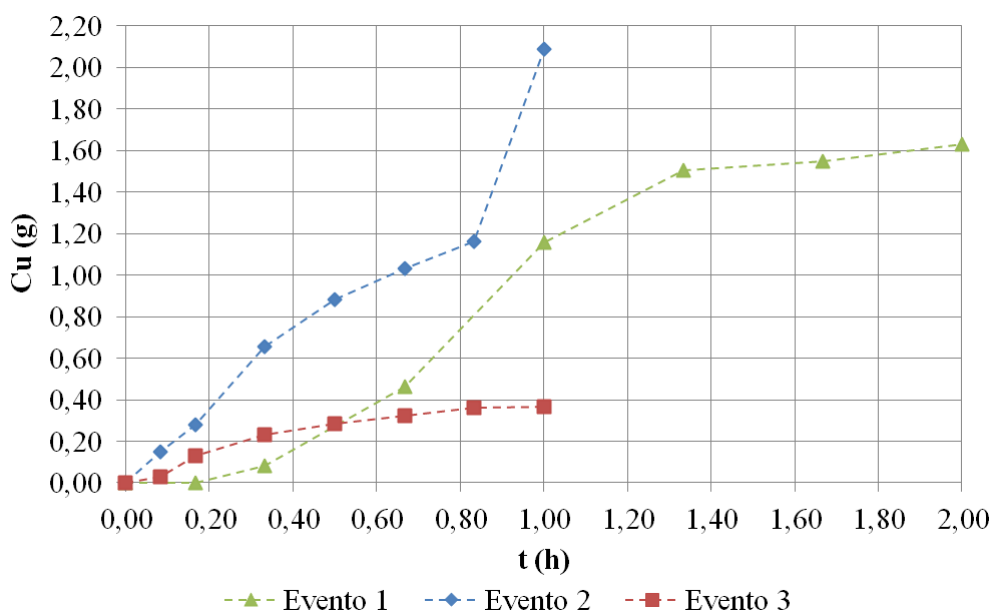


Figura 4.39: Massa integral de Cu nos eventos 1, 2 e 3

A massa total de cobre no evento 2 foi de 2,088 g, salientando-se um acentuado incremento de massa, na ordem dos 45%, dos 50 para os 60 min. Por sua vez, no evento 3, a massa total obtida foi de 0,366 g, 95% inferior ao valor do evento 2. Para os restantes instantes de tempo, a superioridade dos valores do evento 2 em relação ao evento 3 varia entre 53 e 82%. Comparando este intervalo com os obtidos para o azoto e fósforo totais, conclui-se que as diferenças de massa de cobre são menos acentuadas. Quanto ao evento 1, ao fim de 1 h, a massa de cobre é 1,156 g, 45% inferior à massa total do evento 2. A partir deste instante e até ao instante final, o gráfico continua a crescer, embora mais lentamente, identificando-se um patamar a partir dos 80 min. Contudo, há que referir que este patamar, em comparação com o observado para o ferro e zinco, não é tão pronunciado. A massa total do evento 1 é 1,629 g, valor inferior à massa total do evento 2 em 22%. Por último, refira-se que o ajuste dos valores obtidos a uma linha de tendência do tipo linear, com início no ponto $(t,M)=(0,0)$ e um coeficiente de determinação r^2 superior a 0,90, não foi conseguido.

A curva $M=f(V)$ do cobre, para cada evento, é apresentada no gráfico da Figura 4.40. A curva do evento 2 situa-se na parte inferior do bissetor, apesar de o segundo ponto da curva estar a uma distância de 0,006 acima do bissetor. Observa-se um maior distanciamento da curva em relação ao bissetor a partir da coordenada $V_i/V_t=0,50$, ou seja, a partir dos 30 min. É a partir deste instante que se dá uma maior variação dos valores da concentração. A curva do evento 3 situa-se maioritariamente na parte superior do bissetor, intercetando-o na coordenada

$V_i/V_t=0,86$ e situando-se abaixo do mesmo até ao final da amostragem. Como isto apenas acontece no final da amostragem, a partir dos 51 min, e como a inclinação da curva inicial é maior do que a inclinação do bissetor, neste evento ocorre o fenómeno de PF (Geiger, 1987). Contrariamente, a curva do evento 1 situa-se claramente na parte inferior do bissetor, indicando que as concentrações de cobre são tendencialmente maiores no fim do evento do que no início.

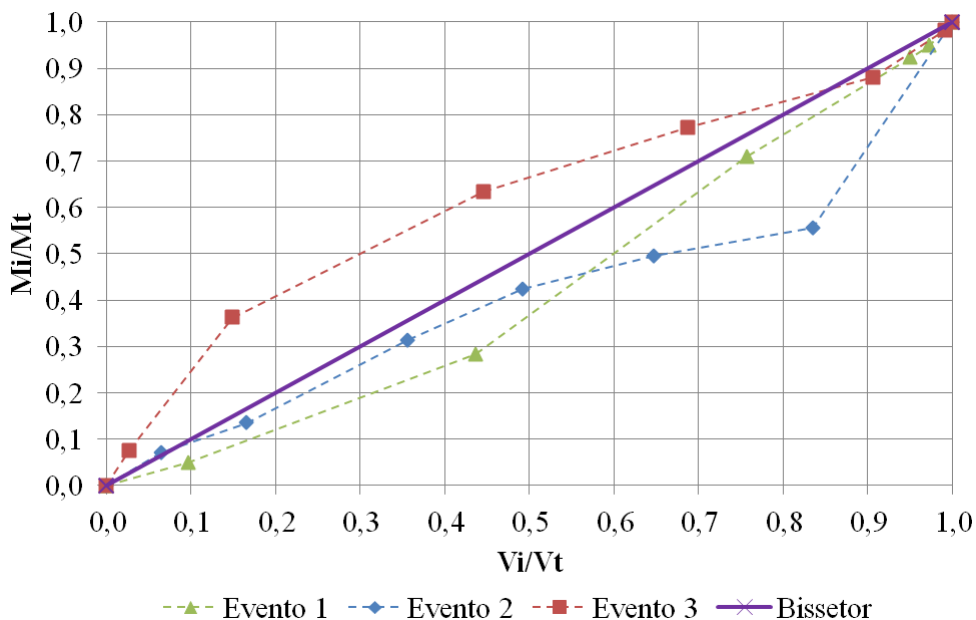


Figura 4.40: Curvas $M=f(V)$ de Cu para os eventos 1, 2 e 3

Importa agora analisar até que ponto o PF, identificado no evento 3, é significativo. Pela Tabela 4.52, constata-se que o desvio (E) entre a curva e o bissetor é superior a 0,200 aos 10 min. Assim, e, de acordo com Geiger (1987), o PF é significativo, ocorrendo no início da amostragem, o que ainda releva mais para a sua significância.

A curva do evento 3 situa-se na zona 2 (Figura 4.41) até aproximadamente à coordenada $V_i/V_t=0,80$ (48 min). A partir daí passa pelas zonas 3, 4 e 5, mas como isto só acontece na fase final da amostragem, considera-se irrelevante apresentar comentários adicionais. Tendo em conta a zona 2, o parâmetro b da função exponencial de aproximação para a curva varia entre 0,185 e 0,862, sendo o desvio entre a curva e o bissetor classificado de médio positivo (Bertrand-Krajewski *et al.*, 1998).

As massas de cobre relativas transportadas pelos primeiros 20, 30 e 50% do volume de escorrência são 41, 50 e 67%, respetivamente (Tabela 4.53). Constata-se então que para todos os critérios, a massa é aproximadamente maior do que 20% do volume de escorrência, fator que

indicia para a ocorrência de um PF significativo. O critério de $PF_{30/80}$ não é cumprido, pois o volume relativo para uma massa relativa de 80% é de 74%.

Tabela 4.52: Cu – Variação de massa integral no evento

Evento 2		
M_i/M_t	Y_B	$E = M_i/M_t - Y_B$
0,000	0,000	0,000
0,076	0,027	0,049
0,362	0,149	0,213
0,634	0,446	0,188
0,772	0,687	0,084
0,881	0,907	-0,025
0,982	0,991	-0,009
1,000	1,000	0,000

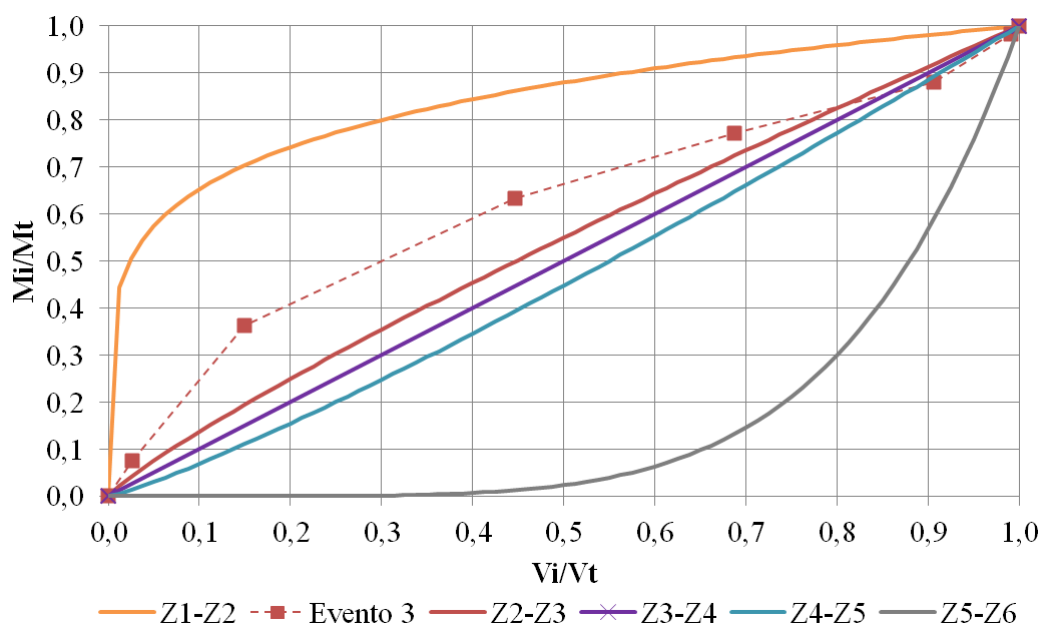


Figura 4.41: Curvas $M=f(V)$ de Cu e localização das zonas definidas por Bertrand-Krajewski *et al.* (1998)

Tabela 4.53: Valores de PF_{20} , PF_{30} , PF_{50} e $PF_{30/80}$ de Cu

	Evento 2	
	V_i/V_t	M_i/M_t
PF_{20}	0,20	0,41
PF_{30}	0,30	0,50
PF_{50}	0,50	0,67
$PF_{30/80}$	0,74	0,80

4.4 ANÁLISE DA OCORRÊNCIA DE “PRIMEIRO FLUXO”

O fenômeno de PF ocorreu para todos os parâmetros analisados, à exceção do Zn. Nas 45 amostras analisadas, verifica-se que em 53% dos casos a curva integral de massa se encontra acima daquela que ocorreria com uma variação linear de massa durante o evento. Para os SDT, NIT e P_{total} , o PF ocorreu nos eventos 1 e 2 e para o Fe apenas no evento 2. Finalmente, para o Cu o PF ocorreu no evento 3, sendo este o único parâmetro em que este fenômeno surge no evento 3 (Tabela 4.54).

Aquando da análise dos polutogramas de cada parâmetro, foi possível prever a ocorrência do fenômeno de PF através da constatação simultânea de dois aspectos essenciais, a saber: ocorrência de concentrações mais elevadas no período inicial do evento e do pico da concentração do parâmetro antes do pico de caudal. A elaboração das curvas $M=f(V)$ permitiu confirmar essas previsões, pois pela Tabela 4.55 infere-se que os eventos e respectivos parâmetros, em que se verificou a ocorrência do pico de concentração antes ou no mesmo instante do pico de caudal (e em simultâneo concentrações mais altas no início da amostragem), coincidem com os eventos e respectivos parâmetros em que ocorreu o fenômeno de PF (Tabela 4.54).

Para os SDT, o PF identificado não é significativo nos dois eventos e ambas as curvas $M=f(V)$ situam-se na zona 2.

Relativamente aos nutrientes, há que referir que, apesar de tanto no NIT como no P_{total} , o PF ocorrer nos eventos 1 e 2, no NIT este fenômeno não é significativo, mas no P_{total} , evento 2, é significativo. Em ambos os nutrientes, as curvas $M=f(V)$ do evento 2 situam-se na zona 2 nitidamente e do evento 1 situam-se predominantemente na zona 2, embora algumas partes da curva se encontrem na zona 3. Para o NIT, verifica-se que o PF_{20} apresenta valores bastante similares em ambos os eventos, o PF_{30} e PF_{50} no evento 1 são 6 e 10%, respetivamente, maiores do que no evento 2. Por sua vez, para o P_{total} é notória a diferença entre os valores de PF dos eventos 1 e 2. A superioridade dos valores de PF_{20} , PF_{30} e PF_{50} é de 14, 15 e 11%, o que indica claramente que no evento 2 o fenômeno é significativo, havendo uma maior quantidade de massa relativa de P_{total} a ser transportada pelos primeiros 20, 30 e 50% do volume relativo de escorrência. O valor de PF_{30} obtido para o P_{total} no evento 2 encontra-se no intervalo determinado por Li-qing *et al.* (2007) (Tabela 2.4), mas o valor obtido no evento 1 é cerca de 10% inferior ao valor mínimo referenciado.

Quanto aos metais em análise, convém desde já diferenciar que enquanto que no Fe o PF não é significativo, no caso do Cu já é significativo. Apesar de o fenómeno ocorrer em eventos diferentes, o aspeto referido acima é comprovado pela obtenção de valores de PF₂₀, PF₃₀ e PF₅₀ mais elevados pelo Cu, em 11, 6 e 3%, respetivamente. Conclui-se também que esta superioridade vai diminuindo à medida que o volume relativo incrementa. Quer a curva do Fe, quer a do Cu situam-se predominantemente na zona 2 e o pico de concentração de ambos ocorre no instante de tempo anterior ao pico de caudal.

Globalmente, o facto de as curvas $M=f(V)$ do evento 2 se localizarem predominantemente na zona 2 e os valores de PF₂₀, PF₃₀ e PF₅₀ serem preponderantemente superiores nesse mesmo evento, pode estar relacionado com a ocorrência do pico de concentração no instante inicial e com a tendência de decrescimento declarado do polutograma ao longo do tempo.

De facto, com exceção do Cu, no evento 2, verifica-se a ocorrência de PF para todos os outros parâmetros. Este facto pode dever-se aos maiores caudais e volumes associados. Pelo contrário, no evento 3, apenas ocorreu PF para o Cu. Isto leva a crer então que, pelo contrário, eventos que apresentam hidrogramas com uma gama de valores de caudal mais reduzida e um volume total de escorrência mais baixo, não conduzem à ocorrência de PF. Sabendo que o PSA do evento 2 foram 9 dias e o do evento 3 foram 5 dias, não é possível estabelecer uma relação entre o PF e o PSA.

Tabela 4.54: Valores de PF₂₀, PF₃₀ e PF₅₀ para os SDT, NIT, P_{total}, Fe e Cu

Parâmetro	PF ₂₀ (%)			PF ₃₀ (%)			PF ₅₀ (%)		
	Ev. 1	Ev. 2	Ev. 3	Ev. 1	Ev. 2	Ev. 3	Ev. 1	Ev. 2	Ev. 3
SDT	27	32	-	40	42	-	63	60	-
NIT	28	27	-	43	37	-	67	57	-
P_{total}	24	38	-	36	51	-	59	70	-
Fe	-	30	-	-	44	-	-	64	-
Cu	-	-	41	-	-	50	-	-	67

Tabela 4.55: Instante de tempo em que ocorrem $Q_{\text{máx}}$ e $C_{\text{máx}}$ de SDT, NIT, P_{total} , Fe e Cu

		Instante de tempo (min)		
		Evento 1	Evento 2	Evento 3
$Q_{\text{máx}}$		20	10	10
$C_{\text{máx}}$	SDT	10, 20	0	-
	NIT	20	0	-
	P_{total}	10, 20	0	-
	Fe	-	5	-
	Cu	-	-	5

Pelo critério $PF_{30/80}$, proposto por Bertrand-Krajewski *et al.* (1998), em nenhum dos parâmetros o fenómeno de PF foi considerado significativo, o que releva precisamente para o facto de ser um critério bastante mais estrito quando comparado, por exemplo, com o critério de Geiger (1987). Os valores obtidos para o volume relativo de escorrência variam entre os 65 (NIT no evento 1) e os 76% (Fe no evento 2), para os primeiros 80% da massa relativa transportada (Tabela 4.56).

Tabela 4.56: Valores de $PF_{30/80}$ para os SDT, NIT, P_{total} , Fe e Cu

Parâmetro	$PF_{30/80}(\%)$		
	Evento 1	Evento 2	Evento 3
SDT	69	74	-
NIT	65	73	-
P_{total}	72	70	-
Fe	-	76	-
Cu	-	-	74

4.5 ESTIMAÇÃO DE CME, CML E MEE

Para os parâmetros analisados, em termos de concentração e massa ao longo do tempo, determinou-se, segundo a Eq. 2.7, a CME (Tabela 4.57).

A CME para os SDT varia entre o valor mínimo de 84,594 mg/L, no evento 2, e o valor máximo de 118,922 mg/L, no evento 3, o que representa uma diferença percentual de cerca de 30%. O NIT, tal como os SDT, apresenta a CME mínima no evento 2, 11,207 mg/L, e a máxima no evento 3, 12,093 mg/L. O P_{total} apresenta a CME mínima, tal como o NIT, no evento 3, com um valor de 0,671 mg/L, mas a CME máxima ocorre no evento 1 para um valor de 0,880 mg/L.

Quanto aos metais, constata-se desde logo uma semelhança entre o Fe e o Cu, pois em ambos a CME máxima ocorre no evento 3 e a mínima no evento 1 (Figura 4.42). Para o Fe, a CME máxima, 0,332 mg/L, é 1,5 vezes maior do que a mínima, 0,222 mg/L, enquanto que para o Cu, a CME máxima, 0,410 mg/L, é 4 vezes superior à mínima, 0,098 mg/L. Relativamente ao Zn, verifica-se exatamente o contrário, isto é, a CME máxima ocorre no evento 1 e a mínima no evento 3. Os valores obtidos para o Zn são os mais reduzidos de todos os parâmetros analisados, embora a variação entre os valores máximo e mínimo seja a mais elevada, em que o valor máximo equivale a 14 vezes o valor mínimo.

Em suma, os valores máximos de CME de SDT, NIT, Fe e Cu ocorrem no evento 3 e de P_{total} e Zn ocorrem no evento 1. Pelo contrário, os valores mínimos de SDT, NIT e P_{total} ocorrem no evento 2, de Fe e Cu no evento 1 e de Zn no evento 3. Assim, o evento 3 destaca-se por apresentar quatro valores máximos de CME e o evento 2 por apresentar três valores mínimos de CME, o que se justifica, numa primeira instância, pelo facto de o volume integral máximo no evento 2 ser 21 vezes maior do que o do evento 3.

Na Tabela 4.57 é também apresentada a estimativa da CML para cada parâmetro, que caracteriza a bacia contributiva em estudo, em termos do valor médio, para os três eventos monitorizados. De realçar que a análise da CML requer a monitorização de um maior número de eventos, o que não foi possível realizar no âmbito desta Dissertação. Assim, para efeitos da presente Dissertação, a CML será estimada com base nos eventos analisados. Os valores de CML foram calculados segundo o método da média ponderada (Eq. 2.10), utilizando os três valores de CME, obtidos para cada parâmetro. Quanto aos nutrientes estudados, desde logo se conclui que o NIT é predominante em relação ao P_{total} , com uma CML 9 vezes maior do que a do P_{total} . O Fe é o metal que apresenta o maior valor de CML e, comparando os metais pesados Cu e Zn, conclui-se que o Cu é predominante, por apresentar um valor cerca de 2,5 vezes superior ao de Zn. Ainda assim e, tendo em conta a totalidade dos parâmetros estudados, os metais pesados são os que apresentam uma CML menor.

Concluindo, para o P_{total} , Fe e Cu, os valores de CME e CML são inferiores ao VLE e, comparando o VLE do N_{total} com os valores de CME e CML do NIT, constata-se que esses valores não ultrapassam o valor regulamentar, mas é o parâmetro cuja CML está mais próxima do VLE. Isto leva a crer que a concentração de N_{total} , no caso em estudo, seria maior do que o VLE, o que se considera grave, dada a toxicidade de alguns dos seus componentes.

Tabela 4.57: CME e CML para os SDT, NIT, P_{total} , Fe, Zn e Cu

Parâmetro	CME (mg/L)			CML (mg/L)	Decreto-Lei n.º 236/98
	Evento 1	Evento 2	Evento 3		VLE (mg/L)
SDT	111,618	84,594	118,922	97,897	–
NIT	6,604	6,785	8,028	7,139	15 (para N_{total})
P_{total}	0,880	0,671	0,763	0,770	10
Fe	0,222	0,245	0,332	0,237	2,0
Zn	0,079	0,015	0,006	0,044	–
Cu	0,098	0,112	0,410	0,113	1,0

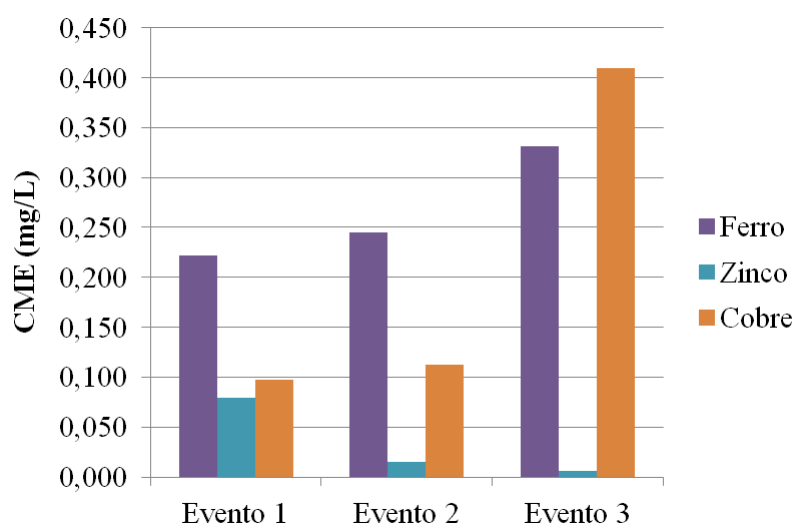


Figura 4.42: CME de Fe, Cu e Zn para os eventos 1, 2 e 3

Além do cálculo da CME e da CML para os parâmetros analisados, determinou-se também a MEE (Tabela 4.58), segundo a Eq. 2.8.

Para o caso da CME, verifica-se que, no P_{total} e Zn, o evento em que ocorre o valor máximo coincide com o evento em que a massa total é maior. Tal não acontece nos restantes eventos, pois, para se obter a CME, os valores de massa total são ponderados pelo caudal. No caso da MEE, os valores máximos de cada parâmetro ocorrem no mesmo evento em que ocorre o valor mais elevado de massa total, pois os valores da massa total são ponderados pela área da bacia contributiva. Por outras palavras, as MEE máximas de SDT, P_{total} e Zn ocorrem no evento 1 e de NIT, Fe e Cu ocorrem no evento 2, verificando-se, à semelhança do observado nos gráficos da massa integral, que os valores mínimos de MEE ocorrem no evento 3 para todos os parâmetros. O intervalo de variação entre os valores máximo e mínimo é de 94 a 100%, exceto para o Cu em que a variação é de 78%. Salienta-se o valor máximo de SDT obtido no evento 1 de 2,3 kg/ha, que baixa cerca de 15% no evento 2, para 1,9 kg/ha.

A MEE de NIT é em média 90% superior à de P_{total} , o que corrobora mais uma vez a predominância do azoto em relação ao fósforo no presente caso de estudo. Exemplificando, no evento 2 em que ocorre a MEE máxima de NIT, 153,233 g/ha, obteve-se uma MEE de P_{total} de 15,151 g/ha.

Relativamente aos metais estudados, verifica-se que a MEE de Fe prevalece nos eventos 1 e 2, comparativamente com as de Zn e Cu, tendo-se obtido 4,494 g/ha e 5,537 g/ha, respetivamente (Figura 4.43). No evento 1, os valores obtidos para a MEE de Zn e Cu são próximos, 1,607 g/ha e 1,981 g/ha respetivamente, tal como concluído para a CME. No evento 3, apesar de os valores obtidos serem reduzidos comparativamente com os eventos 1 e 2, verifica-se uma superioridade ligeira da MEE de Cu em relação à de Fe e uma superioridade acentuada destes dois valores em relação ao de Zn.

Tabela 4.58: MEE para os SDT, NIT, P_{total} , Fe, Zn e Cu

Parâmetro	MEE (g/ha)		
	Evento 1	Evento 2	Evento 3
SDT	2258,397	1910,559	128,998
NIT	133,617	153,233	8,709
P_{total}	17,814	15,151	0,828
Fe	4,494	5,537	0,360
Zn	1,607	0,330	0,006
Cu	1,981	2,538	0,445

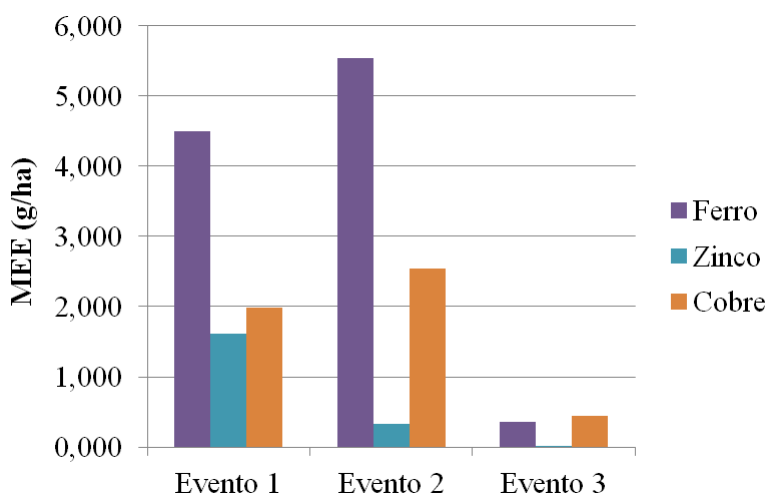


Figura 4.43: MEE de Fe, Cu e Zn para os eventos 1, 2 e 3

4.6 ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS OBTIDOS

A análise crítica das concentrações de poluentes identificadas no presente caso de estudo, localizado na freguesia de Oliveira da cidade de Guimarães, será realizada com base numa comparação com os resultados obtidos no Projeto de Investigação *G-Terra*, onde foram analisadas as escorrências de pavimentos rodoviários 11 autoestradas nacionais. A verdade é que estes resultados dizem respeito a escorrências de estradas, enquanto que no presente caso de estudo se referem a escorrências urbanas. Todavia, considera-se pertinente a comparação, dado ser o único estudo de âmbito nacional, acrescentando-se o facto de ter sido utilizada a metodologia de monitorização automática na quase totalidade das amostras recolhidas (Barbosa *et al.*, 2011), à semelhança do realizado no caso de estudo. Assim, são apresentados nas Tabelas 4.59 e 4.60 os intervalos de concentrações de poluentes encontrados no caso de estudo e em simultâneo nas estradas nacionais monitorizadas pelo *G-Terra*.

Em relação ao pH, nas estradas nacionais, a tendência geral dos valores mínimos aponta para amostras com um carácter neutro a ligeiramente ácido e dos valores máximos aponta para amostras com um carácter neutro a ligeiramente alcalino. A gama de valores de pH encontrada no caso de estudo (6,98 – 7,58) respeita essas tendências, sendo aquela que apresenta um intervalo de variação menor.

Quanto à condutividade, em 77% das estradas, o valor mínimo é inferior ao obtido no caso de estudo, realçando-se o facto de em 62% das estradas esse valor ser inferior numa percentagem igual ou superior a 50%. Por sua vez, em 62% das estradas o valor máximo é inferior ao obtido no caso de estudo, verificando-se uma proximidade entre os valores máximos obtidos na A1, A2, A22 e no caso de estudo. Aliás, a gama de valores obtida no caso de estudo (124 – 387 $\mu\text{m}/\text{cm}$) está muito próxima da obtida na A1 e, à semelhança do pH, apresenta o intervalo de variação mais baixo, desprezando os casos da A1 e A6.

Os valores mínimos de dureza total encontrados nas estradas nacionais estão abaixo dos 75 mg/L CaCO_3 , indicando a presença de águas macias, à exceção do IP2 (túnel), onde se verificou um valor de 100 mg/L CaCO_3 . Tal, verifica-se também no presente caso de estudo, acrescentando-se o facto de o valor mínimo obtido, 19 mg/L CaCO_3 , ser ultrapassado em cerca de 50% das estradas. Em 78% das estradas, o valor máximo ultrapassa o valor obtido de 88 mg/L CaCO_3 , sendo que desses 78%, 66% apresenta valores superiores a 150 mg/L CaCO_3 , o

que indica a presença de águas duras. Concluiu-se assim que o valor máximo obtido, comparativamente com os apresentados para as estradas nacionais, é baixo.

Analisando agora o ferro, relativamente ao valor mínimo obtido no caso de estudo, este apenas é ultrapassado no IP2 (túnel) e A22, pelo que se considera um valor relativamente elevado. Contrariamente, o valor máximo de 500 µg/L é nitidamente um valor reduzido quando comparado, por exemplo, com os valores máximos de 25000 e 11980 µg/L (IC1 e IP2 – túnel, respetivamente) e até de 7192 e 6627 µg/L (A1 e A22, respetivamente). Refira-se que a única estrada com valor máximo inferior a 500 µg/L é a A2.

Relativamente ao zinco, o valor máximo obtido no caso de estudo, de 210 µg/L, é inferior a todos os valores máximos obtidos nas estradas nacionais, numa gama percentual que varia dos 55 aos 97%. Todavia, o valor máximo obtido para o cobre, de 1544 µg/L, é superior a todos os valores máximos obtidos nas estradas, numa gama percentual ainda mais elevada, de 79 a 99%. Tendo em conta que a inferioridade do valor máximo de zinco e a superioridade do valor máximo de cobre são notórias, o zinco parece ser predominante em águas de escorrências de estradas, enquanto que o cobre parece prevalecer em águas de escorrências urbanas.

Comparando as concentrações mínima, máxima e média de nutrientes obtidas no caso de estudo com as obtidas no caso da A3, Santo Tirso, (Tabela 4.60) concluiu-se desde logo que os resultados ao nível do NH_4^+ e P_{total} são bastante díspares. Tal não acontece com o nitrato, pois o valor máximo obtido na A3 é apenas cerca de 15% inferior ao obtido no caso de estudo. O valor médio obtido na A3 é também inferior ao obtido no caso de estudo, em cerca de 35%. Pelo contrário, o valor máximo obtido para o amónio no caso de estudo é 5 vezes superior ao obtido na A3 e para o fósforo total é 7,5 vezes superior ao obtido na A3. A clara superioridade dos valores máximos de NH_4^+ e P_{total} no caso de estudo mantém-se ao nível dos valores mínimos e médios.

Tabela 4.60: Gama de valores obtidos para os nutrientes na A3, Sto Tirso, (Ramísio *et al.*, 2010) e no presente caso de estudo

	A3, Sto Tirso (2009)			Oliveira, Guimarães (2012)		
	Mín	Máx	Média	Min	Máx	Média
NO_3^- (mg/L)	0,60	22,60	8,76	0,0	27,0	13,1
NH_4^+ (mg/L)	0,03	2,41	0,243	2,76	12,04	5,54
P_{total} (mg/L)	0,00	0,23	0,048	0,2	1,7	0,8

Tabela 4.59: Gama de valores obtidos nas estradas nacionais (Barbosa *et al.*, 2011) e no presente caso de estudo

Local	Ano	N.º amostras	N.º eventos	pH	Condutividade (µm/cm)	Dureza total (mg/L CaCO ₃)	Fe (µg/L)	Zn (µg/L)	Cu (µg/L)
IP4	1996-98	127	10	5,9 - 7,2	8,8 - 183,8	1,5 - 67,2	-	<50 - 1462	<1 - 54,3
A1	2002	93	6	6,3 - 7,4	124 - 357	-	86 - 3030	62 - 736	27 - 76
A2	2002/3	86	5/6	6,5 - 7,5	47 - 352	-	<50 - 388	31 - 343	<5 - 45
IP2 (Túnel)	2003	8	Lavagem/2 fases	7,1 - 8,4	381 - 683	100 - 211	1710 - 11980	370 - 2210	82 - 340
A6	2004	80	6	6,6 - 7,7	58 - 154	-	50 - 990	21 - 6410	<5 - 21
IP5 (atual A25)	2003/4	40	5	7,0 - 7,8	67,3 - 1790,0	28,3 - 181,8	-	<83 - 409	<5 - 72,2
IC1	2003/4	180	11	6,81 - 8,99	53 - 1527	-	30 - 25000	20 - 3600	30 - 330
IP6	2005/6	47	8	4,4 - 7,5	132 - 722	71,0 - 569,0	-	6,7 - 510,0	3,0 - 137,0
A22	2009	76	9	7,2 - 8,3	85,0 - 355,0	50,0 - 158,0	280 - 6627	44 - 464	9 - 46
A25	2008	73	20	-	58,6 - 970	3 - 208	-	-	-
A1	2009	143	11	5,8 - 7,2	58,0 - 288,0	19,0 - 255,0	0 - 7192	0 - 834	0 - 51
A3 Sto Tirso	2009	80	10	5,9 - 7,12	44,1 - 148,0	9,0 - 58,0	17 - 901	0 - 660	0 - 82,3
A3 Pte Lima	2010	80	10	6,5 - 7,4	33,0 - 209,0	10,0 - 87,0	9 - 3274	0 - 1000,0	0 - 45,0
Oliveira, Guimarães	2012	24	3	6,98 - 7,58	124 - 387	19 - 88	107 - 500	0 - 210	23 - 1544

Capítulo 5

CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Nos meios urbanos, a deterioração da qualidade da água dos meios recetores, provocada pela poluição das águas pluviais é uma realidade constante e incontornável. A estimação de poluentes de sistemas urbanos de drenagem de águas pluviais, objetivo geral da presente Dissertação, é indispensável para o estabelecimento de metodologias adequadas de controlo, tratamento e retenção da poluição com origem nas escorrências de águas pluviais.

A componente qualitativa dos sistemas de drenagem de águas pluviais tem suscitado na comunidade científica e técnica um interesse e preocupação crescentes, comprovados pela elaboração de estudos de monitorização localizados tanto em cidades como em autoestradas. A nível nacional, o estudo deste tema deu os primeiros passos com a realização do Projeto de Investigação G-Terra, “Diretrizes para a Gestão Integrada das Escorrências de Estradas em Portugal”, concluindo-se daí que grande parte dos estudos em Portugal se localizaram em autoestradas. Ora, o presente caso de estudo, ao incidir na qualidade das águas pluviais em meio urbano, representou um novo desafio e um avanço nos conhecimentos científicos em Portugal. De facto, os meios urbanos apresentam características *sui generis* cujo estudo é essencial. A análise e a compreensão da variação das concentrações e massas de poluentes associadas às atividades desenvolvidas nas urbes é, portanto, vital para a definição de medidas adequadas à minimização do impacto das escorrências nos meios hídricos.

O objetivo geral da Dissertação foi cumprido pela monitorização de um caso de estudo localizado na cidade de Guimarães. O recurso a um equipamento de monitorização automática possibilitou a recolha de amostras de águas pluviais e de hidrogramas das escorrências. Foram analisados os parâmetros qualitativos selecionados, com a finalidade essencial de analisar polutogramas, pela representação da variação da concentração e massa com o tempo, e de avaliar a ocorrência do fenómeno de “Primeiro Fluxo”.

Os resultados obtidos permitem concluir que a concentração dos parâmetros selecionados variou ao longo de cada evento, embora esta variação fosse mais nítida para os eventos que apresentaram maior caudal e volume e não necessariamente um maior PSA. A concentração dos parâmetros selecionados, à exceção do cobre, foi frequentemente maior no período inicial de eventos que apresentaram hidrogramas com uma gama de valores de caudal e um volume total de escorrência mais elevados. Concluiu-se igualmente que o fenómeno de PF ocorreu em todos

os parâmetros analisados, à exceção do zinco, tendo sido considerado significativo apenas num evento nos casos de P_{total} e cobre total. Comprovou-se que a ocorrência de PF está associada à ocorrência simultânea de concentrações mais elevadas no período inicial do evento e do pico da concentração do parâmetro antes do pico de caudal. Isto permite identificar a ocorrência do fenómeno logo à partida, apenas com a elaboração dos polutogramas, não sendo obrigatória a elaboração das curvas $M=f(V)$. Nos eventos analisados, os valores mais elevados de MEE estão associados, tal como o PF, a eventos com maiores valores de caudal e volume, o que indica que para estas condições o arrastamento e transporte dos constituintes (*wash-off*) foram mais favoráveis. Concluindo, aliada à aleatoriedade da precipitação, verificou-se a ocorrência da variação da concentração de poluentes ao longo de uma chuvada, o que globalmente introduz incertezas e dificuldades na previsão e controlo da poluição das escorrências urbanas.

A falta de legislação ao nível da qualidade das águas pluviais traduziu-se, em primeira instância, numa dificuldade de seleção de parâmetros qualitativos a analisar e aquando da análise dos resultados não permitiu enquadrar o estudo ao nível de valores limites regulamentares. Comparou-se as concentrações obtidas com os VLE, na descarga de águas residuais, definidos no Decreto-Lei n.º 236/98, tal como apresentado pelo Projeto de Investigação *G-Terra*. Concluiu-se que dos seis parâmetros analisados e, abrangidos em simultâneo pelo Decreto-Lei (NH_4^+ , NO_3^- , $NIT \approx N_{total}$, P_{total} , Fe e Cu), se obtiveram concentrações superiores ao VLE para NH_4^+ e Cu, o que releva para a necessidade de implementação de medidas e estratégias com a finalidade de evitar a degradação dos meios hídricos recetores. Contudo, ao analisar os resultados, em termos de CME e CML, concluiu-se que nenhuma concentração ultrapassa o VLE.

Relativamente aos metais pesados estudados, o cobre foi predominante em relação ao zinco nos eventos analisados, contrariamente ao que se concluiu para as águas de escorrências de estradas monitorizadas no projeto *G-Terra*. Este ponto poderá ser objeto de estudos futuros, de forma a avaliar se em ambiente urbano de facto o cobre é o metal pesado mais abundante.

O trabalho de monitorização realizado *in situ* apresentou algumas limitações, por não se considerar garantido o requisito de segurança dos equipamentos. A impossibilidade de instalação contínua dos equipamentos no local selecionado e a obrigatoriedade de presença permanente do operador junto dos equipamentos impediram a recolha de amostras de água de escorrências durante o período da noite. Esta limitação revelou-se de grande importância, pois estando à espera da ocorrência de precipitação, depois de um PSA mínimo de dois dias, e chovendo durante

a noite, automaticamente a recolha de amostras durante o dia ficava impossibilitada. Isto constituiu um motivo de atraso para os avanços do trabalho *in situ*, reduzindo o número de eventos possíveis de monitorizar. Em suma, a realização do trabalho *in situ* foi cumprida sob diversos constrangimentos, pois as limitações de segurança impostas pelo local obrigaram a uma atenção redobrada nas previsões meteorológicas e à instalação/desinstalação dos equipamentos no local sempre que as previsões apontavam para a ocorrência de chuvadas. De salientar que estas limitações decorrem da seleção de um local, onde o equipamento está instalado em espaço público, no coletor de saída de águas pluviais para uma linha de água.

É ainda importante referir que os resultados obtidos e apresentados são específicos para a zona urbana analisada e que, devido à reduzida precipitação no período associado à monitorização e à complexidade dos sistemas naturais, apenas foi possível recolher amostras de três eventos e que a definição de CML requer um número superior de eventos.

5.2 PROPOSTAS PARA DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

O estudo realizado, ao nível qualitativo, abrangeu um número razoável de parâmetros, para os quais se obtiveram resultados bastante satisfatórios, na medida em que vão de encontro a estudos realizados neste âmbito, sobretudo ao nível dos polutogramas e ocorrência do fenómeno de PF. Contudo, e de forma a completar o estudo, seria interessante a inclusão de um número maior de metais pesados, nomeadamente o chumbo, crómio, níquel e cádmio, apesar de surgirem frequentemente em concentrações baixas; a quantificação de N_{total} , determinando-se a concentração de azoto Kjeldahl total; a quantificação da matéria orgânica através dos parâmetros indicadores CQO e CBO_5 e do carbono orgânico total. Adicionalmente, a inclusão de dados de precipitação antes e durante o evento constituiria uma mais valia importante, pois permitiria identificar a relação entre o hietograma de precipitação e a variação temporal dos caudais na bacia contributiva em estudo e analisar os dados de concentração em função das intensidades de precipitação.

Para o estabelecimento de uma relação efetiva entre o número de dias de PSA e os dados de concentração e massa dos parâmetros obtidos e entre o número de dias de PSA e o fenómeno de PF, seria fundamental não só a monitorização de um maior número de eventos na bacia contributiva em estudo, como também a monitorização do mesmo número de eventos numa

bacia, igualmente urbana, mas com características distintas, por exemplo, ao nível das áreas de coberturas de edifícios e de pavimentos e da circulação de veículos.

Atualmente, os trabalhos de monitorização de escoamentos urbanos avançam no sentido de incluir medições em contínuo de parâmetros como a precipitação, caudal, pH, temperatura, turvação, CE, OD, etc., obtendo-se um conjunto de dados mais numeroso sob a forma de séries de dados contínuas, em detrimento das habituais discretas, que poderão levantar novas questões e impulsionar os estudos para novas vias de investigação.

A qualidade das escoamentos urbanos é ainda um capítulo em aberto, no qual nos últimos anos foram dados passos significativos para a sua compreensão e controlo. Os critérios de qualidade das águas, impostos pela legislação, são um ponto de partida para a resolução dos problemas ambientais, mas para se atingir o resultado final há um número elevado de fatores económicos e políticos envolvidos a considerar, de forma a garantir o bom estado ecológico dos meios recetores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, Maria Rafaela Pinto (1983). *Contribuição para o Estudo da Drenagem de Águas Pluviais em Zonas Urbanas*, Volume 2. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- ATASSI, A.; ERNST, S.; WUKASH, R. (2003). *Quality of Urban Runoff*. CRC Press LLC.
- BARBOSA, A.E.; TELHADO, A.; CALIÇO, J.; FERNANDES, J.N.; VIEIRA, J.; ALMEIDA, L.V.; WHITEHEAD, M.; RAMÍSIÓ, P.J.; ANTUNES, P.B.; BAGUINHO, R. (2011). *Directrizes para a Gestão Integrada das Escorrências de Estradas em Portugal*. Lisboa: Ana Estela Barbosa.
- BERGBÄCK, B.; JOHANSSON, K.; MOHLANDER, U. (2001). *Urban Metal Flows - A Case Study of Stockholm*. Kluwer Academic Publishers, Water, Air, and Soil Pollution: Focus, **1**, pp. 3–24.
- BERTRAND-KRAJEWSKI, J.L.; CHEBBO, G.; SAGET, A. (1998). *Distribution of Pollutant Mass vs. Volume in Stormwater Discharges and the First Flush Phenomenon*, Water Research, **32** (8), pp. 2341–2356.
- BRYANT, G.; GRANT, R.; WEATHERBE, D.; BERG, V. (2000). *Stormceptor Hydrology and Non-point Source Pollution Removal Estimates*. National Conference on Tools for Urban Water Resources Management and Protection: proceedings, EPA, pp. 371-82, Ilust, Tab. (EAP/625/R-00/001), Cincinnati, EUA.
- CHIEW, F.; MUDGWAY, L.; DUNCAN, H.; MCMAHON, T. (1997). *Urban Stormwater Pollution*. Cooperative Research Centre – Catchment Hydrology, Industry Report.
- COLLISCHONN, W. (sem data). *Introduzindo Hidrologia, Capítulo 19 – Qualidade da Água*. Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brasil).
- DELETIC, Ana (1998). The First Flush Load of Urban Surface Runoff. Water Research, **32** (8), pp. 2462–2470.
- DJORDJEVIĆ, S.; BUTLER, D.; GOURBESVILLE, P.; OLE, M.; PASCHE, E. (2011). *New policies to deal with climate change and other drivers impacting on resilience to flooding in urban areas: the CORFU approach*. Environmental Science and Policy.
- DUARTE, A.A.L.S. (2005). *Engenharia Sanitária e Ambiental. Módulo I – Tecnologia de Tratamento de Água para Abastecimento Público*. Elementos de consulta para apoio às aulas teóricas.

FERREIRA, Cláudia M.P. (2010). *Estimação de Sólidos Suspensos Totais em Sistemas Urbanos de Drenagem de Águas Pluviais*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Guimarães (Portugal).

FLORES, Mariana (2011). *Sistemas Estruturais para o controlo da Poluição de Escorrências Urbanas. Análise dos critérios e aplicação a um caso de estudo*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Guimarães (Portugal).

EPA, U.S.E.P.A. (2004). *Stormwater Best Management Practice, Design Guide, Volume 1 – General Considerations*, Washington D.C..

FURUMAI, H.; NAKAJIMA, F.; KATAYAMA, H. (2011). *Urban Nonpoint Source Pollution Focusing on Micropollutants and Pathogens*. The University of Tokyo, Tokyo, Japan, pp. 265–275.

GALLIEN, T.W.; SCHUBERT, J.E.; SANDERS, B.F. (2011). *Predicting tidal flooding of urbanized embayments: a modeling framework and data requirements*. Coastal Engineering, pp. 567–577.

GEIGER, W.F. (1984). *Characteristics of Combined Sewer Runoff*. Proceedings of the 3rd International Conference on Urban Storm Drainage, GoE teborg, Sweden, pp. 851–860.

GEIGER, W.F. (1987). *Flushing Effects in Combined Sewer System*. Proceedings of the 4th International Conference on Urban Storm Drainage, Lausanne, Switzerland, pp. 40–46.

GNECCO, I.; BERRETTA, C.; LANZA, L.; LA BARBERA, P. (2005). *Storm Water Pollution in the Urban Environment of Genoa*. Atmospheric Research, **77**, pp. 60–73.

GÖBEL, P.; DIERKES, C.; COLDEWEY, W.G. (2007). *Storm water runoff concentration matrix for urban areas*. Journal of Contaminant Hydrology, **91**, pp. 22–42.

GROMAIRE-MERTZ, M.C.; GARNAUD, S.; GONZALEZ, A.; CHEBOO, G. (1999). *Characterisation of Urban Runoff Pollution in Paris*. Water Science Technology, **39** (2), pp. 1–8.

GUPTA, Kapil; SAUL, Adrian J. (1996). *Specific Relationships for the First Flush Load in Combined Sewer Flows*. Water Research, **30** (5), pp. 1244–1252.

- HVITVED-JACOBSEN, Thorkild; VOLLERTSEN, Jes; NIELSEN, Asbjørn Haaning (2010). *Urban and Highway Stormwater Pollution – Concepts and Engineering*. CRC Press – Taylor & Francis Group, New York.
- KEHEW (2001). *The Geochemistry of Natural Waters – Redox reactions and processes (II)*. Chapter 5, pp. 143–158.
- Instituto Nacional de Estatística, I.P. (2011). *Censos 2011 – Resultados Provisórios*, Lisboa, Portugal.
- LACOUR, C. (2009). *Interest of continuous monitoring for the control of water quality during wet weather in sewer systems*. PhD thesis, Université Paris Est, Marne-la-Vallée (France).
- LEE, J.H.; BANG, M.J. (2000). *Characterization of urban stormwater runoff*. Water Research, **34** (6), pp. 1773–1780.
- LEE, J.H.; BANG, M.J.; KETCHUM, L.H.; CHOE, J.S.; YU, M.J. (2002). *First flush analysis of urban storm runoff*. The Science of The Total Environment, **293**, pp. 163–175.
- LI-QING, LI; CHENG-QING, YIN; QING-CI, HE; LING-LI, KONG (2007). *First flush of storm runoff pollution from an urban catchment in China*. Journal of Environmental Sciences, **19**, pp. 95–299.
- MAESTRE, Alex; PITT, Robert (2005). *The National Stormwater Quality Database, Version 1.1. A Compilation and Analysis of NPDES Stormwater Monitoring Information*, USEPA, Office of Water, Washington, D.C..
- MATOS, M. R. S. (2000). *Gestão Integrada de Águas Pluviais em Meio Urbano – Visão estratégica e soluções para o futuro*. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- MCCARTHY, Jillian (2008). *New Hampshire Stormwater Manual, Volume 1 – Stormwater and Antidegradation*.
- MÉTADIER, M.; BERTRAND-KRAJEWSKI, J.L. (2012). *The use of long-term on-line turbidity measurements for the calculation of urban stormwater pollutant concentrations, loads, pollutographs and intra-event fluxes*. Water Research, doi:10.1016/j.watres.2011.12.030.

MOPTC – Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações (1995). Decreto-Lei n.º 23/95 – Regulamento Geral dos Sistemas Públicos e Prediais de Sistemas de Abastecimento de Água e Drenagem de Águas Residuais.

PARKINSON, J.; MARK, O. (2005). *Urban Stormwater Mangement in Developing Countries*, London, IWA Publishing.

PITT, R.; FIELD, R.; LALOR, M.; BROWN, M. (1995). *Urban stormwater toxic pollutants: assessments, sources, and treatability*. *Water Environment Research*, **67** (3), pp. 260–275.

RAMÍLIO, P.J. (2007). *Retenção de Metais Pesados de Escorrências Rodoviárias por Filtração Reactiva*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Braga (Portugal).

RAMÍLIO, P.J.; VIERA, J.M.P. (2010). *Characterization of road runoff: A case study on the A3 Portuguese Highway*. *Urban Environment*, **19**, pp. 285-295.

RIBEIRO, A. Álvares. (1987). *Hidrologia – Águas superficiais*. Porto, Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia.

SCHUELER, T. (1987). *Controlling Urban Runoff: A Practical Manual for Planning and Designing Urban BMPs*. Metropolitan Washington Council of Governments, Washington, D.C..

SILVA, Júlio F. Ferreira (2007). *Estudos de Engenharia Hidráulica Urbana – Sistemas de Drenagem de Águas Pluviais*. Universidade do Minho, Braga.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. (2003). *Wastewater Engineering – Treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy, Inc, Fourth Edition.

QIN, Hua-Peng; KHU, Soon-Thiam; YU, Xiang-Ying (2010). *Spatial variations of storm runoff pollution and their correlation with land-use in a rapidly urbanizing catchment in China*. *Science of the Total Environment*, **408**, pp. 4613–4623.

United Nations Population Division (2010). *World Urbanization Prospects – The 2009 Revision*. Department of Economic and Social Affairs, New York.

VILLARREAL, E.L.; SEMADENI-DAVIES, A.; BENGTSSON, L. (2004). *Inner city stormwater control using a combination of best management practices*. *Ecological Engineering*, pp. 279–298.

Water Environment Federation (WEF) e American Society of Civil Engineers (ASCE) (1998). *Urban Runoff Quality Management*, WEF Manual of Practice n.º 23, Alexandria.

ZGHEIB, Sally; MOILLERON, Régis; CHEBBO, Ghassan (2012). *Priority pollutants in urban stormwater: Part I – Case of separate storm sewers*. *Water Research*, doi:10.1016/j.watres.2011.12.012.

ZGHEIB, S.; MOILLERON, R.; CHEBBO, G. (2011). *Influence of the land use pattern on the concentrations and fluxes of priority pollutants in urban stormwater*. *Water Science and Technology*, **64** (7), pp. 1450–1458.

ZHANG, W.; CHE, W.; LIU, D.K.; GAN, Y.P.; LV, F.F. (2011). *Characterization of Runoff from Various Urban Catchments at Different Spatial Scales in Beijing, China*. 12nd International Conference on Urban Drainage, Porto Alegre/Brazil, September.

ZOPPOU, Christopher (2000). *Review of urban storm water models*. *Environmental Modelling & Software*, **16**, pp. 195–231.