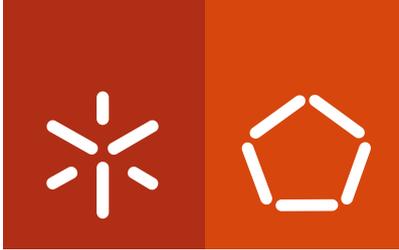


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Pedro Agostinho da Silva Baila Madeira Antunes

**O Efeito da Deposição Salina nas
Características das Escorrências
Rodoviárias em Zonas Costeiras**

abril de 2014



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Pedro Agostinho da Silva Baila Madeira Antunes

O Efeito da Deposição Salina nas Características das Escorrências Rodoviárias em Zonas Costeiras

Tese de Doutoramento em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Paulo Jorge Ramísio da Pernagorda

e coorientação da
**Doutora Ana Estela Azevedo Camacho
Vasconcelos Barbosa**

abril de 2014

Ao meu PAI.
À minha MÃE.

(Assim, “só”, sem palavras adornadas, porque tudo o que lhes devo não consigo “poetizar”. Fica “apenas” o destaque ao meu PAI - que, mais do que ninguém, me queria ver a cortar a meta - pela sua morte abrupta na ponta final deste percurso.)

Agradecimentos

A concretização do presente trabalho só foi possível graças aos apoios recebidos a nível institucional, financeiro, científico, técnico e pessoal, razão pela qual quero expressar o meu enorme agradecimento aos orientadores, às instituições, aos colegas e aos familiares que me acompanharam neste longo processo.

Em primeiro lugar desejaria enaltecer, o incentivo, o apoio e a orientação inextinguíveis do Professor Doutor Paulo Ramísio. De igual forma, agradeço o aconselhamento e a discussão científica durante todos os trabalhos, assim, como sábias “palavras pessoais”, certas, essenciais para ultrapassar dificuldades e esclarecer interrogações que foram surgindo. Por fim, a atenta revisão da presente tese.

Relevo igualmente toda a motivação, o apoio, a coorientação e a revisão cuidada da tese da Doutora Ana Estela Barbosa, minha “madrinha” nesta área do saber, inserindo-me técnica e cientificamente na problemática ambiental das escorrências rodoviárias, possibilitando-me a implementação e realização de atividades de monitorização e investigação, antes e durante o presente trabalho.

Destaco ainda a Fundação Portuguesa de Ciência e Tecnologia pelo apoio financeiro através da concessão de uma bolsa de doutoramento (SFRH/BD/43638/2008) e do Projeto FCT G-Terra (PTDC/AMB/64953/2006).

A Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu (ESTGV), do Instituto Politécnico de Viseu (IPV), sublinhando o Departamento de Ambiente, pelo estímulo e apoio que sempre proporcionou à minha valorização académica, profissional e pessoal, incluindo a compatibilização entre a minha atividade docente e as atividades de investigação. Um destaque muito especial “por tudo” é devido ao Diretor do Departamento, Professor Doutor Luís Teixeira de Lemos.

A ASCENDI pela autorização dada e pelo apoio diligente prestado na monitorização e investigação científica das águas de escorrência rodoviárias de uma secção da autoestrada A25, o que inclui a implantação do abrigo da estação de monitorização e procedimento de segurança respetivo e a disponibilização de diversa informação e dados, nomeadamente de tráfego.

O Departamento de Física da Universidade de Aveiro, na pessoa da Professora Doutora Maria Dolores Manso Orgaz, pela disponibilização de múltiplos dados meteorológicos e informação climática e pela instalação de equipamentos na Estação Meteorológica da Universidade de Aveiro.

Os colegas da ESTGV Pedro Silva e Elsa Figueiredo por todo apoio no laboratório e na preparação das atividades de monitorização.

A colega de Escola e da ESTGV - “aqui” Professora Doutora de Estatística - Carla Henriques.

A João - uma “Irmã mais velha” incedível em tudo (!) - e a Guida pela revisão cuidada do texto e por todo o enorme apoio que as Minhas Irmãs, incluindo a Ana, sempre me têm dado ao longo da vida.

Por último, em primeiro (!), o Bernardo e o Rodrigo, apenas porque aturaram algumas “secas” (dizem eles), no decorrer desta investigação (e.g. as viagens a Aveiro para recolha de amostras, com longas esperas na “estação”, em diversos fins-de-semana), mas, sobretudo, por tudo o que na vida só os filhos dão e que as palavras não conseguem exprimir.

O Efeito da Deposição Salina nas Características das Escorrências Rodoviárias em Zonas Costeiras

Resumo

As escorrências rodoviárias são uma fonte de poluição difusa linear que podem originar impactes ambientais significativos no meio recetor, geralmente do tipo cumulativo. Esta problemática ambiental tem merecido uma preocupação crescente na comunidade técnica e científica, provada pelo significativo número de investigações nesta temática.

A presente tese de doutoramento teve como objetivo avaliar os efeitos da deposição salina nas características qualitativas das escorrências rodoviárias em zonas costeiras, baseando-se a investigação num caso de estudo.

Entre 2008 e 2010, num troço da autoestrada A25 próximo do mar, foi efetuada uma monitorização sistematizada às escorrências rodoviárias, incluindo o desenvolvimento de uma metodologia integrada para a avaliação da taxa de deposição salina e o seu efeito nas escorrências rodoviárias resultantes. Ao longo de três campanhas, foram recolhidas 215 amostras (submetidas a análises de diferentes parâmetros de qualidade da água), em 30 eventos de precipitação, sob diferentes condições meteorológicas de deposição salina e de tráfego.

A análise de resultados baseou-se em tratamentos estatísticos e em análise exploratória de dados, tendo sido incluídas variáveis associadas à meteorologia, ao troço de estrada e à deposição salina.

Verificou-se que as Concentrações Médias do Local (CML) das três campanhas apresentava um coeficiente de variação elevado. Este resultado comprovou a necessidade de monitorizações mais extensas para um melhor conhecimento da CML das escorrências rodoviárias de uma estrada.

No decorrer de diversos eventos de precipitação as concentrações de SST, CQO, CBO₅ e Fe excederam o Valor Limite de Emissão (VLE) de descarga de águas residuais estabelecido no Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto (relativo a fontes pontuais, mas aplicado como referência), o que veio confirmar a importância ambiental desta forma de poluição.

Os resultados da taxa de deposição salina permitiram verificar o seu decréscimo significativo com a distância ao mar, bem como uma variação característica ao longo do ano, com picos em janeiro e maio, sendo significativamente mais reduzida nos meses de verão.

Confirmou-se elevada salinidade nas escorrências, expressa em condutividade em grande parte da metodologia da investigação, com valores médios de $325\mu\text{S}/\text{cm}$ de condutividade e valores máximos de $1288\mu\text{S}/\text{cm}$. Obtiveram-se coeficientes de correlação de Pearson significativos entre a condutividade e os cloretos. A matéria orgânica também se destacou na correlação com a condutividade. Relativamente aos restantes parâmetros, a melhor correlação foi com o Cu, embora menos significativa. Outras técnicas de análise exploratória de dados aplicadas evidenciaram igualmente estas e outras correlações.

As concentrações dos poluentes mais relevantes nesta investigação (associados à salinidade e à matéria orgânica) correlacionam-se com variáveis caracterizadoras das condições meteorológicas, salientando-se o período seco antecedente aos eventos de precipitação e a velocidade média do vento nesse período.

Com base nestes resultados, realizaram-se modelações estatísticas das concentrações dos principais poluentes, utilizando a regressão linear multivariada e considerando três grupos de variáveis independentes: os parâmetros associados à meteorologia, ao troço de estrada e à deposição salina. Posteriormente foram incluídos igualmente alguns poluentes como variáveis independentes, tendo-se conseguido aumentar os coeficientes de determinação dos modelos.

Foram realizados testes à modelação e sua validação interna, incluindo a aplicação da técnica de validação cruzada, tendo-se obtido bons resultados.

Esta metodologia permitiu, de uma forma inovadora, a proposta de equações de previsão de valores das concentrações dos principais poluentes (i.e. SST, cloretos, CQO, COT, Fe, Zn e Cu) das escorrências rodoviárias em estudo, com base em parâmetros de simples medição, em tempo real.

Esta proposta pode constituir um avanço relevante para a otimização da monitorização e dos sistemas de controlo deste tipo de poluição.

The Effect of Salt Deposition in Road Runoff Characteristics in Coastal Zones

Abstract

Road runoff is a diffuse source of pollution that can cause significant impacts in the receiving environment, usually cumulative ones. This environmental problematic received an increasing concern by the scientific-technical community, proved by the increasing number of research studies.

This PhD thesis has the objective of evaluating the effects of salt deposition in the quality characteristics of road runoff in coastal areas, basing the research on a case study.

Between 2008 and 2010, on a section of A25 highway, near the sea, a systematic road runoff monitoring was carried out, including the development of an integrated methodology for evaluating the salt deposition rate and its effect on resulting road runoff. Through the three monitoring campaigns, 215 samples were collected (and analyzed for various water quality parameters) on 30 rainfall events, under different weather, salt deposition and traffic conditions.

The analysis of results was based on statistical treatment and exploratory statistical analysis, including variables related to weather conditions, road section and salt deposition.

It was found that the Site Mean Concentrations (SMC) of the three campaigns had a high coefficient of variation. This result demonstrates the need for a more extensive road monitoring for a better knowledge of the SMC of road runoff from a road site.

During several rainfall events the TSS, COD, BOD₅ and Fe concentrations exceeded the emission limit values for wastewater discharge established in Decree Law 236/98 (related to point sources, but applied as a reference), which confirms the environmental importance of this type of pollution.

The study observed a decrease in the salt deposition rate with the distance from the sea, and also a variation throughout the year of the pattern for salt deposition, with peaks in January and May, while significantly lower values are characteristic of the summer months.

It was confirmed the high salinity in the runoff, expressed in conductivity in a large part of the research methodology, with average values of conductivity of 325 μ S/cm and maximum values of 1288 μ S/cm. The computed Pearson correlation coefficients between conductivity and chloride were significant. Organic matter was also highlighted in correlation with the conductivity. For the other

parameters, the best correlation was to Cu, although less significant. Other exploratory data analysis techniques applied also showed these and other correlations.

The concentrations of the relevant pollutants in this investigation (related to salinity and organic matter), are correlated with variables characterizing the meteorological conditions, emphasizing the antecedent dry period to rainfall events and the average wind speed during this period.

Modeling of the relevant pollutants concentrations was undertaken, based on these correlations. Firstly statistical modeling using multivariate linear regression, and considering as independent variables the ones related to meteorology, road stretch and salt deposition. At a second step, some pollutants were also included as independent variables, hence increasing the coefficient of determination.

The internal validity of the models was tested, using the technique of cross validation, having obtained good results.

This methodology allowed the proposed of predictive equations for the concentrations of relevant pollutants (i.e. TSS, chlorides, COD, TOC, Fe, Zn e Cu), based on simple and easy measurement parameters, in real time.

This proposal may be a relevant advance for the optimization of the monitoring and of the control systems of this kind of pollution.

Índice do Texto

Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1 Relevância do tema	2
1.2 Antecedentes e enquadramento	3
1.3 Objetivos da tese	5
1.4 Estrutura da tese.....	7
Capítulo 2. Aspectos técnicos e científicos associados à caracterização das escorrências rodoviárias 9	
2.1 Aspectos hidráulicos	10
2.1.1 A drenagem de pavimentos rodoviários	10
2.1.2 Processos hidrológicos associados a pavimentos rodoviários	12
2.2 A problemática ambiental.....	14
2.3 Enquadramento legal	17
2.4 Origem dos poluentes.....	20
2.5 Principais parâmetros de caracterização qualitativa de escorrências rodoviárias	26
2.5.1 Sólidos Suspensos Totais	26
2.5.2 Metais pesados.....	28
2.5.3 Matéria orgânica	29
2.6 Variáveis que determinam quantitativamente os poluentes.....	33
2.7 Quantificação de poluentes.....	36
2.7.1 Estimativa das concentrações	38
2.7.2 Estimativa das cargas poluentes.....	40
2.8 Transporte de poluentes nos eventos de precipitação.....	41
2.9 Impactes ambientais	48
2.10 Avanços na caracterização de escorrências rodoviárias	51
2.10.1 Estudos internacionais.....	51
2.10.2 Estudos nacionais.....	56
Capítulo 3. A problemática da salinidade nas escorrências rodoviárias.....	61
3.1 O efeito da aplicação de sais de degelo.....	62
3.2 A problemática da deposição de aerossóis marinhos.....	64
3.3 A salinidade em rodovias de zonas costeiras.....	68
Capítulo 4. Caso de estudo.....	75
4.1 Caracterização da zona de estudo	76
4.1.1 Sublanço Gafanha da Nazaré - Pirâmides da Autoestrada A25	76

4.1.2	Características da secção em estudo.....	78
4.1.3	Caracterização da área envolvente	83
4.1.4	Características climáticas e da agitação marítima	86
4.2	Metodologia de monitorização	93
4.2.1	Planeamento da monitorização	94
4.2.2	Equipamentos de monitorização.....	98
4.2.3	Metodologia para a determinação da Taxa de Deposição Salina	103
4.2.4	Programa operacional da monitorização	106
4.3	Metodologia das análises laboratoriais	109
4.3.1	Parâmetros analíticos considerados	109
4.3.2	Métodos Analíticos.....	114
4.4	Metodologias para o tratamento dos resultados	119
4.4.1	Características meteorológicas, da agitação marítima, hidrológicas e de tráfego.....	119
4.4.2	Características qualitativas das escorrências rodoviárias.....	122
4.4.3	Características da deposição salina e sua incidência nas escorrências rodoviárias ...	126
Capítulo 5. Apresentação e análise crítica dos resultados		127
5.1	Características gerais dos eventos de precipitação	128
5.2	Características quantitativas dos eventos monitorizados	130
5.3	Características da deposição salina	134
5.4	Características qualitativas das escorrências rodoviárias	143
5.4.1	Concentrações dos poluentes.....	143
5.4.2	Cargas dos poluentes.....	158
5.4.3	Verificação do primeiro fluxo	159
Capítulo 6. Análise estatística exploratória		165
6.1	Aplicação de análise estatística exploratória a eventos hidrológicos	166
6.2	Coeficientes de correlação de Pearson.....	173
6.3	Análise de Clusters.....	185
6.4	Análise em Componentes Principais	193
6.5	Conclusões da análise estatística exploratória	200
Capítulo 7. Modelação do caso de estudo		201
7.1	A modelação de escorrências rodoviárias.....	202
7.2	Métodos de modelação de escorrências rodoviárias	205
7.2.1	Modelos conceptuais	206
7.2.2	Modelos empíricos.....	206
7.2.3	Modelos de simulação	207
7.2.4	Modelos estatísticos.....	207
7.3	A modelação do caso de estudo	210

7.4	Regressão Linear Múltipla.....	213
7.5	Modelação por RLM do caso de estudo.....	214
7.6	Modelação do caso de estudo incluindo a correlação entre poluentes.....	222
7.7	Testes à modelação	228
7.8	Conclusões da modelação do caso de estudo	236
Capítulo 8. Conclusões finais		241
8.1	Síntese e Conclusões	242
8.2	Desenvolvimentos Futuros.....	248
Referências bibliográficas.....		251
ANEXO I	Características da precipitação e da qualidade da água da ria de Aveiro .	271
ANEXO II	Hietogramas e hidrogramas dos eventos de precipitação.....	272
ANEXO III	Concentrações dos poluentes nos eventos monitorizados	276
ANEXO IV	Metodologias, desenvolvimentos matemáticos e respetivos testes, para os diversos modelos por RLM do caso de estudo	282
ANEXO V	Síntese de resultados de modelações por RLM em estudos internacionais sobre escorrências rodoviárias	305
ANEXO VI	Metodologias, desenvolvimentos matemáticos e respetivos testes, para modelação não linear ajustada de poluentes.....	307
ANEXO VII	Metodologias, desenvolvimentos matemáticos e respetivos testes, para os diversos modelos por RLM do caso de estudo que incluíram poluentes como variáveis independentes.....	311
ANEXO VIII	Validação cruzada para a RLM.....	317

Índice de Figuras

Figura 1.1: Principais processos potencialmente envolvidos na produção de escorrências rodoviárias em zonas costeiras.....	6
Figura 1.2: Esquema do desenvolvimento dos trabalhos de investigação.	7
Figura 2.1: Esquema geral dos principais dispositivos e órgãos acessórios de uma bacia de drenagem de uma secção de um troço de estrada.	12
Figura 2.2: Hietograma da precipitação e correspondente hidrograma da escorrência rodoviária gerada.	13
Figura 2.3: Desenho esquemático com as principais origens dos poluentes das escorrências rodoviárias, salientando as origens de poluentes na viatura.....	21
Figura 2.4: Distribuição de poluentes nas escorrências rodoviárias de pavimentos betuminosos entre a fase dissolvida (cinza) e a particulada (negro).....	27
Figura 2.5: Transporte de poluentes (escorrência a negrito e <i>spray</i> a cinza) pelos pavimentos betuminosos.....	42
Figura 2.6: Esquema com os principais mecanismos de transporte relevantes para a produção de escorrências rodoviárias.	43
Figura 2.7: Polutograma onde se evidencia o fenómeno do primeiro fluxo.	45
Figura 2.8: Tipo de gráfico útil para verificar a ocorrência de primeiro fluxo e sua extensão.....	47
Figura 3.1: Processos associados à produção de aerossóis marinhos no mar junto à costa.	65
Figura 4.1: Implantação da autoestrada A25 no território de Portugal continental.	77
Figura 4.2: Gráfico da variação do TMDM no troço de estrada em estudo.	78
Figura 4.3: Diversas fotografias do troço e da secção de estrada estudadas na autoestrada A25.....	80
Figura 4.4: Foto satélite da secção de estrada em estudo e área envolvente e desenho esquemático da secção, incluindo a implantação do sistema de drenagem.....	82
Figura 4.5: Principais usos e ocupações do solo na envolvente à secção da autoestrada A25 monitorização.....	84
Figura 4.6: Rosa-dos-ventos dominantes anuais às 9h e às 15h.	89
Figura 4.7: Gráfico com a variação mensal da evapotranspiração potencial (mm) e precipitação observada (mm).....	91
Figura 4.8: Gráfico com a variação média mensal de parâmetros relevantes da ondulação no NW de Portugal.	93
Figura 4.9: Fotografia e desenho esquemático da Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25.	99

Figura 4.10: Amostrador automático de recolha de águas residuais, incluindo a disposição interior de um <i>kit</i> de 8 frascos de amostragem de polietileno de 2L.	99
Figura 4.11: Descarregadores volumétricos utilizados.	101
Figura 4.12: Fotografia e desenho esquemático dos dispositivos de vela húmida.	105
Figura 4.13 Volumes requeridos para análise dos diversos parâmetros analíticos.	118
Figura 5.1: Diagrama de dispersão do volume de precipitação <i>vs.</i> volume de escorrência rodoviária nos diversos eventos monitorizados.....	132
Figura 5.2: Hietogramas e hidrogramas em quatro eventos de escorrências rodoviárias monitorizados.	133
Figura 5.3: Diagramas de dispersão apresentando a variação da TDS medidas.	136
Figura 5.4: Gráfico de barras com as concentrações dos parâmetros de qualidade da água associados com a água do mar nos eventos monitorizados.	146
Figura 5.5: Gráfico de barras do valor da condutividade e do pH (médio das amostras discretas do evento) nos eventos monitorizados.....	148
Figura 5.6: Gráfico de barras com as concentrações dos parâmetros de qualidade da água associados a partículas sólidas nos eventos monitorizados.	149
Figura 5.7: Fotos do sistema de meias canas do sistema de drenagem da plataforma da estrada da secção estudada.	150
Figura 5.8: Fotografias de filtros de fibra de vidro utilizados na determinação de SST na presente investigação.	150
Figura 5.9: Gráfico de barras das concentrações de CQO e COT e do valor da condutividade nos eventos monitorizados.....	152
Figura 5.10: Polutogramas de alguns parâmetros analíticos em 3 eventos monitorizados.	159
Figura 5.11: Gráfico da variação da turvação e da concentração de SST no evento C3E1, com verificação do primeiro fluxo para os SST no segundo gráfico.	162
Figura 5.12: Alguns gráficos para análise do primeiro fluxo de determinados parâmetros analíticos em alguns dos eventos monitorizados.....	163
Figura 6.1: Frequências de distribuição de alguns dos poluentes.....	168
Figura 6.2: Critérios adotados para a deteção de <i>outliers</i> em diagramas de caixa no presente estudo.	169
Figura 6.3: Diagramas de caixas para alguns dos principais poluentes no presente estudo.	170
Figura 6.4: Sequência de tratamento e análise de dados resultados efetuados na presente investigação.	173
Figura 6.5: Diagrama de dispersão das CME ao nível da condutividade <i>vs.</i> salinidade.....	176
Figura 6.6: Diagrama de dispersão PSA <i>vs.</i> condutividade.....	182

Figura 6.7: Dendrograma que decorreu da AC aos CME das escorrências rodoviárias estudadas.	190
Figura 6.8: Dendrograma que decorreu da AC às CME CQO e condutividade e fatores associados aos eventos de precipitação.	192
Figura 6.9: Projeções das variáveis nos três planos correspondentes aos três componentes principais, assinalam-se os 2 principais agrupamentos de parâmetro que se evidenciam.....	198
Figura 6.10: Projeção das variáveis nos gráficos de dispersão componente 1 vs. componente 2 e componente 1 vs. componente 3, antes - a) e b) - e após - c) e d) - a rotação.	199
Figura 7.1: Probabilidade normal e respetivas linhas de tendência para a variável SST - a) - e a sua transformação em raiz cúbica - b) -	218
Figura 7.2: Linhas de tendência relevantes entre o CQO e a condutividade, PSA e velocidade média do evento no PSA.	225
Figura 7.3: Gráficos de dispersão, apresentando linhas de tendência relevantes entre o COT e a condutividade, PSA e velocidade média do evento no PSA.	226
Figura 7.4: Gráficos de dispersão entre as CME (SST e COT) observadas e previstas pela modelação.	232
Figura 7.5: Esquema geral da validação cruzada efetuada para a presente modelação.	233
Figura 7.6: Correlações significativas entre as CME relevantes e entre estas e as características climáticas associadas ao evento de precipitação.	237

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Características dos tipos de sistemas de drenagem das vias de comunicação.	11
Tabela 2.2: VLE de parâmetros de qualidade da água que se consideram pertinente para escorrências rodoviárias, instituídos no Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto.	19
Tabela 2.3: Principais poluentes detetados nas escorrências rodoviárias e suas origens.	25
Tabela 2.4: Taxas de emissão de metais pesados geradas pelo desgaste do pavimento.	29
Tabela 2.5: Emissão de óleos e HPA pelo tráfego rodoviário em 1990.	32
Tabela 2.6: Concentração Média do Lugar (CML) de poluentes em escorrências rodoviárias de autoestradas urbanas de tráfego significativo e rurais de menor tráfego.	33
Tabela 2.7: Variáveis que afetam a carga de poluentes nas escorrências rodoviárias.	36
Tabela 2.8: Síntese dos resultados da monitorização de solos e águas subterrâneas obtidos em 14 casos de estudo.	50
Tabela 2.9: Gamas da concentração de poluentes em escorrências rodoviárias detetadas em diversos estudos internacionais.	54
Tabela 2.10: Cargas de poluentes anuais de escorrência rodoviárias em diversos estudos.	56
Tabela 2.11: Gama de concentrações de análises realizadas a escorrências rodoviárias em diferentes estradas portuguesas.	58
Tabela 2.12: Intervalo de concentrações de análises realizadas a escorrências rodoviárias no âmbito do Projeto G-Terra.	59
Tabela 3.1: Concentrações iónicas comuns na água do mar.	65
Tabela 3.2: TDS medidos numa variedade de estudos em diferentes ambientes, usando o método da vela húmida.	68
Tabela 3.3: Análise comparativa entre dois fenómenos distintos de salinidade significativa em escorrências rodoviárias.	69
Tabela 3.4: CML dos principais parâmetros analíticos considerados no estudo de escorrências rodoviárias no IP6 e na A25.	70
Tabela 4.1: Características do TMDM (veículos/dia) nos anos 2008, 2009 e 2010 e os respetivos TMDA (veículos/dia).	77
Tabela 4.2: Principais dados climáticos referentes a Aveiro, Norma Climática no período de 1931-1960.	87
Tabela 4.3: Massas de ar que influenciam o clima de Aveiro.	88
Tabela 4.4: Número médio de dias com precipitação na área em estudo.	89
Tabela 4.5: Balanço hídrico realizado com base nos valores da série observada.	90

Tabela 4.6: Ações desenvolvidas em cada fase do processo de caracterização físico-químico das escorrências rodoviárias.	96
Tabela 4.7: Listagem de procedimentos a efetuar no campo.	107
Tabela 4.8: Temporização aplicada para a recolha das amostras discretas no decorrer da amostragem dos eventos.	108
Tabela 4.9: Justificações para a conservação de alguns parâmetros relevantes no presente estudo.	108
Tabela 4.10: Parâmetros analíticos considerados no presente estudo.	111
Tabela 4.11: Parâmetros e respetivos limites de deteção usados na caracterização das escorrências rodoviárias.	115
Tabela 4.12: Para os parâmetros analíticos considerados no presente estudo, apresentam-se as principais condições atendidas.	117
Tabela 4.13: Metodologias mais comuns no tratamento de concentrações abaixo do LQ em estudo envolvendo escorrências rodoviárias.	123
Tabela 4.14: Análise comparativa entre os diferentes métodos de substituição do LQ.	123
Tabela 4.15: Critérios de aplicação do tratamento das concentrações <LQ no Projeto G-Terra e no presente estudo.	124
Tabela 5.1: Características gerais dos eventos de precipitação sobre os quais se realizou a monitorização das escorrências rodoviárias.	129
Tabela 5.2: Características da precipitação e hidrológicas relevantes dos eventos.	130
Tabela 5.3: Determinações da TDS ($\text{mg Cl}^-/\text{m}^2$) nos meses monitorizados na Estação de Monitorização - a) - e na Estação Meteorológica - b) -	135
Tabela 5.4: TDS em vários estudos de monitorização realizados no âmbito do Project G-Terra.	136
Tabela 5.5: Condições gerais do estado do mar - agitação marítima - na área de estudo.	138
Tabela 5.6: Processos e características significativas para a TDS na área de estudo.	140
Tabela 5.7: Dados relativos à TDS, condições meteorológicas e de CME de cloretos no decorrer dos eventos.	142
Tabela 5.8: Estatística simplificada da concentração de parâmetros de qualidade da água relativos às escorrências rodoviárias estudadas.	144
Tabela 5.9: CME e CML nos eventos de escorrências rodoviárias monitorizados.	145
Tabela 5.10: VLE estabelecidos no Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, e percentagem de amostras dos parâmetros de qualidade da água que no presente estudo ultrapassaram o limite.	155
Tabela 5.11: CML parciais de alguns parâmetros analíticos considerados no presente estudo para cada uma das campanhas de monitorização.	156
Tabela 5.12: Dados relativos às cargas poluentes nos eventos monitorizados.	158
Tabela 6.1: Classificação da correlação linear.	175

Tabela 6.2: Matriz de correlações lineares de Pearson para os CME de parâmetros analíticos da qualidade da água considerados neste estudo.	177
Tabela 6.3: Excerto da matriz de correlações lineares de Pearson entre as CME e variáveis relevantes dos eventos de escorrência rodoviária.	181
Tabela 6.4: Matriz de correlações lineares de Pearson entre as CME associadas a salinidade e CQO e fatores relevantes para a salinidade.	184
Tabela 6.5: Critérios para a AC apresentada e outras testadas.	189
Tabela 6.6: Matriz de proximidade - quadrado da distância Euclidiana - entre os vários poluentes considerados para a AC.	189
Tabela 6.7: Matriz de proximidade - quadrado da distância Euclidiana - entre os vários poluentes considerados para a AC e de fatores associados ao evento.	191
Tabela 6.8: Critérios para a AF apresentada no presente estudo.	196
Tabela 6.9: Valores próprios e distribuição da variância nos componentes principais resultantes da ACP.	197
Tabela 6.10: Coordenadas das variáveis ativas nos três eixos retidos resultantes da ACP. Os pesos dentro de cada eixo fatorial superiores a 0,5 encontram-se assinalados a negrito.	197
Tabela 6.11: Coordenadas das variáveis ativas nos três eixos retidos resultantes da ACP, com rotação de eixos.	199
Tabela 7.1: Exemplos de variáveis em modelos de previsão de concentrações médias em escorrências rodoviárias.	203
Tabela 7.2: Matriz de correlações lineares de Pearson para as variáveis dependentes e independentes assumidas na modelação por RLM no presente estudo.	217
Tabela 7.3: R^2 das equações das linhas de tendência inscritas por regressão linear nos diferentes gráficos de probabilidade normal considerando diferentes transformações das variáveis dependentes.	218
Tabela 7.4: R^2 das equações das linhas de tendência inscritas por regressão linear nos diferentes gráficos de probabilidade normal considerando diferentes transformações das variáveis independentes.	219
Tabela 7.5: Equações de RLM para estimar CME no caso de estudo.	220
Tabela 7.6: Corelações significativas entre os principais parâmetros de qualidade das escorrências rodoviárias e parâmetros de qualidade potencialmente medidos em tempo real e parâmetros climáticos.	223
Tabela 7.7: Equações de previsão dos principais parâmetros de qualidade da água das escorrências com inclusão de poluentes como variáveis independentes.	228
Tabela 7.8: Sensibilidade da previsão dos poluentes face a diferentes variações das variáveis independentes.	230
Tabela 7.9: Coeficientes de determinação relativos ao ajustamento entre os valores de CME observados e as CME previstas pelas equações da modelação.	232

Tabela 7.10: Dados relativos à validação aparente e validação interna (validação cruzada) da modelação realizada (RLM incluindo poluentes como variáveis independentes).	235
Tabela 7.11: Equipamentos e dispositivos a integrar o sistema de monitorização automático.....	238

Lista de siglas, abreviaturas e simbologia

- Abd* Área da bacia de drenagem
abr Abril
AC Análise de *Clusters*
ACP Análise em Componentes Principais
AF Análise Fatorial
Ag Área de exposição da gaze do pavio da vela húmida
ago Agosto
AIA Avaliação de Impacte Ambiental
APA Administração do Porto de Aveiro
APHA American Public Health Association
ASTM American Society for Testing & Materials
 β Coeficientes de regressão
C Campanha de monitorização
C Concentração do poluente
c Comprimento da bacia de drenagem
CBO₅ Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias
CCPE Concentração de Cloretos Potencial no Evento
c_e Coeficiente de escoamento
CMA Acetato de Cálcio Magnésio
CME Concentração Média do Evento
CML Concentração Média do Lugar
CML_i CML do parâmetro *i*
COD Carbono Orgânico Dissolvido
Cond Condutividade
COT Carbono Orgânico Total
COV Compostos Orgânicos Voláteis
Cov Covariância entre duas variáveis
C_p CML do poluente *p*
CPC_i Carga poluente anual do parâmetro *i*
CPM_i Carga poluente anual do parâmetro *i*
CPV_i Carga poluente anual do parâmetro *i*
CQO Carência Química de Oxigénio
Cv Coeficiente de vazão
CWA Clean Water Act

- D* Matriz de dados
- DEF** Deficiência hídrica
- dez** Dezembro
- DIA** Declaração de Impacte Ambiental
- dom** Domingo
- dp₁₋₂* Distância euclidiana entre as variáveis X_1 e X_2
- DQA** Diretiva-Quadro da Água
- Dt* Diâmetro do tubo de ensaio do pavio da vela húmida
- Dt* Diâmetro do tubo de ensaio
- E** Evento de monitorização
- ECMWF** European Centre for Medium-range Weather Forecasts
- EP** Estradas de Portugal
- EPA** Environmental Protection Agency
- EPE** Erro Padrão Estimado
- ESTGV** Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu
- ETP** Evapotranspiração Potencial
- ETR** Evapotranspiração Real
- EUA** Estados Unidos da América
- EXC** Excedente Hídrico
- ε Termo do erro
- FC* Fator de Correção
- FCT** Fundação para a Ciência e Tecnologia
- fev** Fevereiro
- FHWA** Federal Highway Administration
- H* Carga hidráulica, incluindo um fator de correção de acordo com Θ
- hP** Altura de precipitação
- HPA** Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- I* Percentagem de impermeabilização da área de drenagem
- IEP** Estradas de Portugal
- IMaxP** Intensidade máxima de precipitação no evento
- INAG** Instituto da Água
- INE** Instituto Nacional de Estatística
- ip* Intensidade de precipitação
- IP** Intensidade de precipitação no evento
- IPAC** Instituto Português de Acreditação
- IPEA** Intensidade de precipitação no evento anterior

- IPMA** Instituto Português do Mar e da Atmosfera
- IPV** Instituto Politécnico de Viseu
- jan** Janeiro
- jul** Julho
- jun** Junho
- KM** *Kaplanmeier estimation*
- I* Comprimento do tubo de ensaio exposto do pavio da vel húmida
- LAM** European Shelf Model
- LD** Limite de Detecção
- LNEC** Laboratório Nacional de Engenharia Civil
- LQ** Limite de Quantificação
- LQCA** Laboratório de Química e Controlo Analítico do Departamento de Ambiente da ESTGV
- L ρ* Carga poluente ou volume de escorrência
- M* Massa relativa
- mai** Maio
- mar** Março
- max.** Máximo
- med.** Média
- min.** Mínimo
- MLE** *Maximum Likelihood Estimation*
- M_{ra}* Massa integral relativa de poluente transportada
- N** Norte
- ND** Não Detetado
- NE** Nordeste
- nov** Novembro
- NQA** Normas de Qualidade da Água
- NTK** Azoto de Kjeldahl
- NW** Noroeste
- Θ Ângulo no descarregador
- O&G** Óleos e Gorduras
- out** Outubro
- P* Altura média anual de chuvada com duração idêntica ao período de concentração da bacia
- p* *p*-valor ou significância
- PAE** Precipitação Acumulada da Época
- P_{anual}* Precipitação média anual
- PCB** Bifenilos Policlorados

- Pot Redox** Potencial de Oxidação Redução
- Precip** Precipitação
- PSA** Período Seco Antecedente
- Q** Caudal de escorrência rodoviária
- Qd** Caudal descarregado
- qua** Quarta-feira
- qui** Quinta-feira
- R** Coeficiente de correlação de Pearson
- R^2** Coeficiente de determinação
- RLM** Regressão Linear Múltipla
- ROS** *Regression on Order Statistics*
- RQEQM** Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio
- P** Matriz de correlações
- PAE** Precipitação Acumulada da Época
- S** Sul
- S** Desvio padrão
- S^2** Variância
- sáb** Sábado
- Sal** Salinidade
- SDT** Sólidos Dissolvidos Totais
- SE** Sudeste
- seg** Segunda-feira
- set** Setembro
- sex** Sexta-feira
- S_i** Sensibilidade da variável dependente Y face ao valor i da variável independente X
- SST** Sólidos Suspensos Totais
- SSV** Sólidos Suspensos Voláteis
- SW** Sudoeste
- $S_{X_1X_2}$** Covariância entre as variáveis X_1 e X_2
- t** Tempo
- t_c** Tempo de concentração de uma bacia de drenagem
- TDS** Taxa de Deposição Salina
- t_e** Tempo de exposição do pavio da vela húmida
- TE** Duração do evento de precipitação
- Temp** Temperatura
- ter** Terça-feira

- TMD** Tráfego Médio Diário
- TMDA** Tráfego Médio Diário Anual
- TMDM** Tráfego Médio Diário Mensal
- TMUA** Torre Meteorológica da Universidade de Aveiro
- TPH** Hidrocarbonetos de Petróleo Totais
- Turv** Turvação
- UM** Universidade do Minho
 - V Volume relativo
 - Var Variância
- VDE** Veículos Durante o Evento
 - V_{er} Volume de escorrência rodoviária
 - VIF** Fator de inflação da variância
- VLE** Valor Limite de Emissão
 - V_p Volume de precipitação
- VPSA** Veículos no PSA
 - V_{ra} Volume relativo acumulado
- vVPSA** Velocidade média do vento no PSA
 - W** Oeste
 - W Ponderação de caudal
 - X Variável X
 - X_{max} Valor máximo da variável X
 - X_{min} Valor mínimo da variável XX
 - \bar{X} Valor médio da variável
 - Z Valor normalizado da variável
- ZPE** Zona de Proteção Especial

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Relevância do tema

Nas últimas décadas do Século XX, no Mundo Ocidental - depois das guerras e do posterior desenvolvimento tecnológico, económico e social - o meio ambiente, em termos locais e globais, começou a atrair grande atenção do poder político, na sequência do destaque que já conquistara ao nível técnico, e, sobretudo, científico e académico. O próprio cidadão comum está cada vez mais consciencializado dos princípios e práticas ambientalmente corretas que devem orientar o seu dia-a-dia.

Em Portugal, no plano das políticas ambientais, pese o pioneirismo do reconhecimento da existência de direitos e deveres na área do ambiente logo inscritos na Constituição de 1976, verificou-se algum atraso face aos países do centro e norte da Europa.

Aquando da adesão à Comunidade Económica Europeia (atual União Europeia), em finais da década de 1980, ainda subsistiam graves carências de necessidades ambientais de primeira geração. Na década de 1990 assistiu-se assim a um elevado investimento no saneamento básico que se foi mantendo até há pouco tempo no que diz respeito ao tratamento de águas residuais.

Atualmente o País começa a usufruir de elevados índices de qualidade no que se refere às infraestruturas do ciclo urbano da água (incluindo a tratamento de águas residuais urbanas), tratamento de águas residuais industriais e gestão de outras fontes pontuais de poluição.

A partir da implementação da Diretiva-Quadro da Água (DQA) - Diretiva 2000/60/CE, de 23 de outubro, transposta para o ordenamento jurídico português pela Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro, conhecida por “Lei da Água” - a salvaguarda da qualidade dos meios hídricos passou a ser primordial na política da água.

Este novo enquadramento para a gestão dos recursos hídricos na União Europeia criou o objetivo de atingir um bom estado para as águas superficiais e subterrâneas até 2015. Alcançar este desiderato obriga a uma gestão dos recursos hídricos mais exigente. Por exemplo, ao nível das fontes pontuais de poluição hídrica, em múltiplas situações (e.g. veja-se o tratamento terciário de águas residuais), ainda é imprescindível uma atualização/aperfeiçoamento na construção, exploração, manutenção e controlo dos sistemas de tratamento e descarga de águas residuais.

Por outro lado, sem uma minimização e controlo adequado das fontes de poluição difusa, disseminadas pelo território nacional, não é viável o cumprimento das principais metas instituídas na DQA e na política comunitária do Ambiente. Como tem sido revelado por estudos nacionais e

internacionais (Driscoll et al., 1990a; Hvitved-Jacobsen et al. 1991; POLMIT, 2002; Crabtree et al., 2004; Davis & Birsh, 2010), estas fontes de poluição difusa são responsáveis por cargas poluentes significativas para o solo e para o meio hídrico superficial e subterrâneo.

Para a década de 1990, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EUA) - Environmental Protection Agency (EPA) - indicava que as fontes de poluição difusas eram responsáveis por aproximadamente 70% da presença de matéria orgânica, determinada em termos Carência Química de Oxigénio (CQO), na água superficial (Wanielista & Yousef, 1993).

Em face de um desconhecimento que ainda se verifica, comparativamente a outras áreas da poluição hídrica, a investigação científica sobre estas fontes de poluição tem de se desenvolver, a fim de detetar particularidades, caracterizar os fenómenos associados, compreender a sua extensão e respetivos impactes. Só deste modo é possível perspetivar soluções práticas de minimização, tratamento e controlo.

As escorrências rodoviárias são uma fonte de poluição difusa (linear e intermitente) que merece uma acuidade especial. Verifica-se uma grande dispersão espacial de poluentes a partir da rede rodoviária e, por outro lado, as características desta poluição apresentam diversas especificidades.

A linha de costa do território nacional é muito extensa, ultrapassando os 1200km no território continental. Imediatamente junto à costa, a densidade populacional é muito significativa. Tendo por base os Censos de 2011 (INE, 2012), mais de 80% da população portuguesa habita a menos de 50km do mar. Nesta faixa litoral está implantada uma rede rodoviária com muita densidade e tráfego.

1.2 Antecedentes e enquadramento

Em 2003, num estudo de monitorização de escorrências rodoviárias produzidas numa secção de um troço da autoestrada A25, próximo do mar, encontraram-se concentrações elevadas de matéria orgânica (Antunes & Barbosa, 2005). Este facto acontecia paralelamente à deteção de salinidade significativa nas escorrências, o que era natural, considerando a deposição salina decorrente do transporte de aerossóis marinhos.

Noutros estudos de monitorização, realizados em Portugal até àquela data, estas características nas escorrências rodoviárias não tinham sido detetadas.

Esta ocorrência despertou um enorme interesse no estudo sistemático das suas implicações. Este teria de passar por uma análise intensa da origem do fenómeno e dos diversos processos

interrelacionados, com base num caso de estudo, numa zona costeira, que obedecesse às particularidades que potencializassem tal fenómeno e o esclarecessem numa dissertação científica.

Depois de uma análise sumária de diferentes locais para o caso de estudo, a secção do troço da autoestrada A25 demonstrou logo ter uma boa adequação, cumprindo diversos pré-requisitos.

A monitorização intensiva de escorrências rodoviárias exigia um avultado orçamento, sobretudo para a realização de análises para aferição dos parâmetros associados à qualidade das escorrências rodoviárias, indispensáveis para a prossecução da investigação. Os recursos indispensáveis para a materialização da dissertação só foram disponibilizados a partir da inclusão deste estudo num vasto projeto de investigação financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) na área da problemática ambiental das escorrências rodoviárias.

O Projeto G-Terra, “Diretrizes para a Gestão Integrada das Escorrências rodoviárias em Portugal” (Project PTDC/AMB/64953/2006), teve início em Janeiro de 2008 estendendo-se até final de setembro de 2011. Envolveu, como participantes e parceiros, diversas instituições: o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), a Universidade do Minho (UM), o Instituto Politécnico de Viseu (IPV), o Instituto da Água (INAG) e a Estradas de Portugal S.A. (EP).

Entre outros objetivos, pretendeu-se com este projeto de investigação científica monitorizar e caracterizar as escorrências rodoviárias em diversos troços de estrada em Portugal, perspetivando especificidades regionais e nacionais, incluindo a sua análise estatística e modelação; criar uma base de dados sobre estas; editar um guia que instituisse “Diretrizes para a Gestão Integrada das Escorrências Rodoviárias em Portugal” (Barbosa et al., 2008b).

Neste primeiro trabalho de investigação extensivo sobre a temática de escorrências rodoviárias no território nacional, compreende-se a inclusão da temática das escorrências rodoviárias em zonas costeiras. Repare-se na extensa linha de costa de Portugal continental e ilhas, com uma elevada densidade populacional e inerente rede de rodovias.

Das seis tarefas do Projeto G-Terra, a Tarefa 3 - Modelação de poluentes em rodovias costeiras - e parte de outras foram uma componente significativa dos trabalhos de investigação da presente tese, mormente ao nível da pesquisa bibliográfica, do trabalho de campo de monitorização das escorrências rodoviárias, das análises laboratoriais, do tratamento dos resultados e da modelação das escorrências rodoviárias em zonas costeiras. Considerando os objetivos científicos de uma tese de doutoramento, os trabalhos de investigação foram depois alargados.

1.3 Objetivos da tese

Para compreender a presença de concentrações elevadas de salinidade e suas consequências nas escorrências rodoviárias em zonas costeiras parte-se do enquadramento seguinte:

1. No mar, sob o efeito da agitação, especialmente junto à costa, são gerados aerossóis marinhos, facto comprovado;
2. Sob ação do vento, massas de ar contendo estes aerossóis são transportadas para terra, sofrendo gradualmente deposição nas superfícies, incluindo nos pavimentos e rodovias das zonas costeiras;
3. Após eventos de precipitação, as escorrências rodoviárias nestes locais, apresentam níveis superiores de salinidade, parâmetros correlacionados e, em hipótese, matéria orgânica.

Em face do exposto, colocam-se as seguintes questões:

- Em que dimensão ocorre este fenómeno?
- Em que medida é um fenómeno que se traduz numa especificidade das escorrências rodoviárias em zonas costeiras?
- Qual o significado dos valores de matéria orgânica e de outros parâmetros analíticos pertinentes nestas escorrências rodoviárias?
- Quais as variáveis que afetam mais este fenómeno?

Na Figura 1.1 apresenta-se um esquema simplificado dos processos potencialmente presentes no fenómeno em estudo.

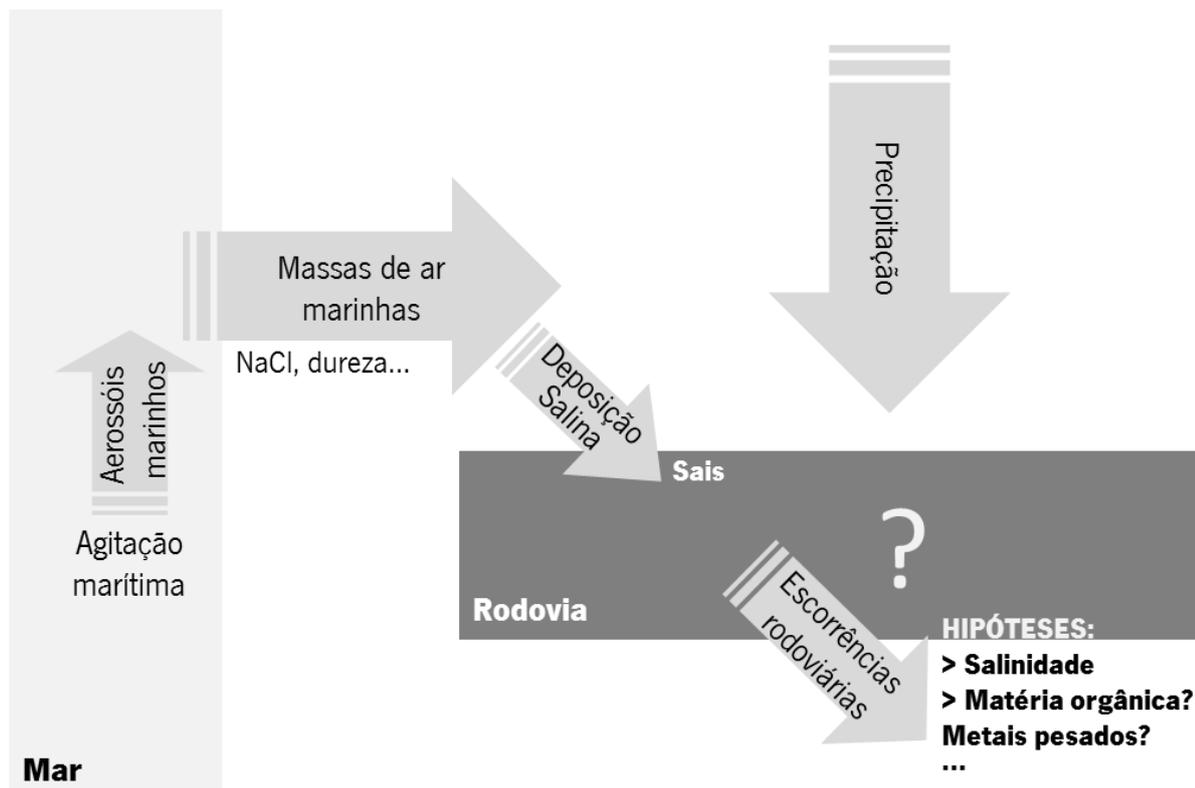


Figura 1.1: Principais processos potencialmente envolvidos na produção de escorrências rodoviárias em zonas costeiras.

Desta forma, o objetivo da presente investigação é: avaliar os efeitos da deposição salina nas características das águas de escorrência rodoviárias em zonas costeiras, interpretando o fenómeno e desenvolvendo metodologias para a sua monitorização e modelação.

A concretização deste objetivo geral associa-se aos seguintes objetivos específicos:

- Compreender e procurar prever os efeitos da deposição salina nas características das escorrências rodoviárias em rodovias implantadas em zonas costeiras.
- Desenvolver metodologias de monitorização para quantificar e compreender os processos de deposição salina nas escorrências rodoviárias.
- Compreender e correlacionar as variáveis caracterizadoras das escorrências rodoviárias, as variáveis associadas à deposição salina e as variáveis que traduzem os seus efeitos, gerando um modelo de previsão das Concentrações Médias por Evento dos principais parâmetros analíticos.
- Contribuir, com novos conhecimentos e metodologias, para a avaliação dos impactes ambientais de rodovias em zonas costeiras.

Para concretizar estes objetivos, foi estabelecido um plano de trabalhos com as seguintes atividades:

1. Recolha bibliográfica e análise do estado atual do conhecimento das diferentes áreas científicas relevantes para a investigação.
2. Monitorização de escorrências rodoviárias num caso de estudo numa autoestrada localizada numa zona costeira.
3. Atividades laboratoriais de preparação e análise das amostras recolhidas em diferentes condições climáticas.
4. Tratamento dos dados e análise estatística exploratória de dados e resultados para detetar especificidades, incluindo correlações entre variáveis.
5. Contribuição para a modelação do fenómeno.

1.4 Estrutura da tese

A estrutura da tese segue praticamente o desenvolvimento das atividades de investigação realizadas, apresentados sucintamente na Figura 1.2.

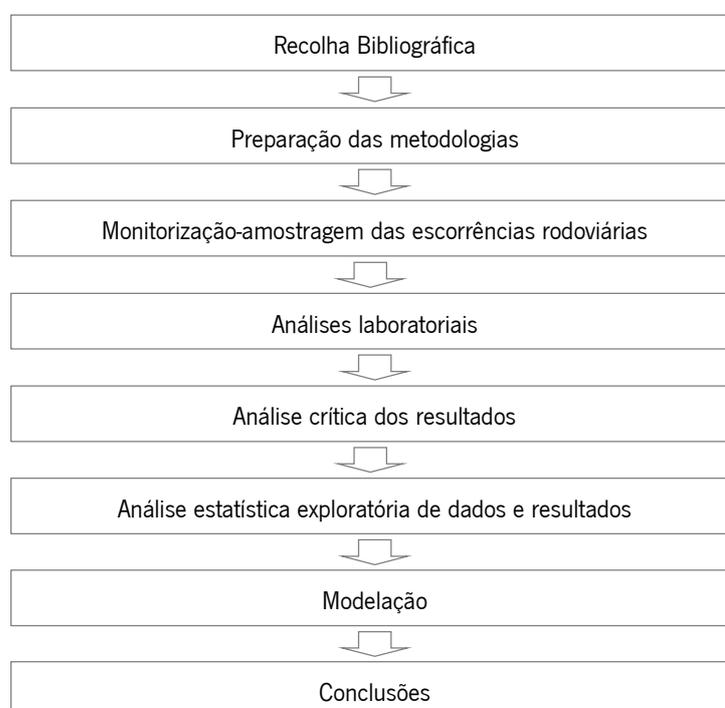


Figura 1.2: Esquema do desenvolvimento dos trabalhos de investigação.

A presente tese está organizada em 8 capítulos, apresentando os seguintes conteúdos.

No Capítulo 1 é efetuado um enquadramento geral da investigação subjacente à tese, importância, relevância e atualidade.

No Capítulo 2 é apresentada uma síntese da pesquisa bibliográfica efetuada sobre escorrências rodoviárias, sendo abordados os fatores hidrológicos e de drenagem, a problemática ambiental, a origem dos poluentes, a caracterização dos principais poluentes, as variáveis que determinam os poluentes, o transporte de poluentes, a caracterização qualitativa e os impactos ambientais.

No Capítulo 3, através de uma pesquisa bibliográfica, são tratados assuntos relevantes para o estudo da problemática da salinidade nas escorrências rodoviária, nomeadamente a salinidade em rodovias com aplicação de sais de degelo, a geração, transporte e deposição de aerossóis marinhos e a salinidade em rodovias de zonas costeiras.

No Capítulo 4 é caracterizado o caso de estudo, relativamente ao troço e secção de estrada monitorizados, às metodologias de monitorização implementadas, às análises laboratoriais e ao tratamento de resultados.

No Capítulo 5 efetua-se a apresentação dos resultados, realizando-se uma análise crítica na sequência de cada conjunto de resultados.

No Capítulo 6 é apresentada a análise estatística exploratória de dados e resultados, considerando a determinação dos coeficientes de correlação de Pearson, a Análise de Clusters (AC) e a Análise em Componentes Principais (ACP). É efetuada uma revisão bibliográfica previamente a cada uma das referidas técnicas de análise exploratória de dados.

O Capítulo 7 é dedicado à modelação do caso de estudo. É apresentada uma revisão bibliográfica sobre as técnicas de modelação de escorrências rodoviárias, a sua aplicação à modelação do caso de estudo e ainda a análise de sensibilidade e a validação da modelação.

No Capítulo 8 é efetuada uma síntese dos resultados e das principais conclusões deste estudo. São igualmente apresentadas algumas sugestões para o prosseguimento da investigação realizada e sugestões para futuros trabalhos de investigação em torno do tema.

CAPÍTULO 2. ASPETOS TÉCNICOS E CIENTÍFICOS ASSOCIADOS À CARACTERIZAÇÃO DAS ESCORRÊNCIAS RODOVIÁRIAS

2.1 Aspectos hidráulicos

2.1.1 A drenagem de pavimentos rodoviários

As infraestruturas rodoviárias são obras de engenharia que visam a implantação de uma plataforma destinada à circulação de veículos automóveis, assegurando condições de segurança rodoviária, economia, fluidez e comodidade, independentemente das condições climáticas adversas que ocorram (IEP, 2001).

Para a construção desta plataforma é necessário modelar o terreno, realizando-se escavações e aterros que modificam as condições naturais do escoamento superficial e subsuperficial da água, e, em alguns casos, ao nível subterrâneo, traduzindo-se numa alteração mais ou menos profunda no ciclo hidrológico natural (IEP, 2001).

Uma via de comunicação rodoviária corretamente projetada necessita de um sistema de drenagem bem concebido. Isto requer a determinação da quantidade de escorrências afluentes às estruturas de drenagem e uma análise precisa das condições de transporte (White, 2003).

A drenagem superficial longitudinal permite drenar o pavimento da rodovia ou desviar deste as escorrências rodoviárias que resultam da precipitação nas áreas adjacentes, garantindo a longevidade das infraestruturas rodoviárias e, sobretudo, a segurança do tráfego, evitando a acumulação de água no pavimento, o que poderia proporcionar condições de hidroplanagem/ *aquaplaning* (Ramos, 2005).

Por outro lado, deve igualmente adotar e incluir medidas que contribuam para o objetivo estabelecido de se vir a atingir o bom estado de todas as massas de água superficiais e subterrâneas (Ramisio et al., 2011), para além de preocupações ambientais com o solo adjacente.

A drenagem subterrânea é muitas vezes necessária por forma a interceptar e desviar as águas subterrâneas, evitando que estas alcancem o leito do pavimento. Pode ainda ser necessário rebaixar o nível freático para que as águas de capilaridade não afetem a estabilidade do pavimento.

Para além das infraestruturas de drenagem de escorrências da plataforma, são necessários aquedutos, pontões ou pontes, por forma a assegurar que os cursos de água interceptados pelas vias de comunicação não sejam afetados no seu escoamento natural.

Deste modo, a drenagem das vias de comunicação pode ser classificada em três tipos, conforme sintetizados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Características dos tipos de sistemas de drenagem das vias de comunicação.

Tipo de drenagem	Objetivo	Estruturas hidráulicas e dispositivos
Superficial transversal	Assegurar o restabelecimento das condições de escoamento dos cursos de água interceptadas pela plataforma.	Aquedutos, pontões e pontes; coletores transversais e dispositivos de ligação e recolha das escorrências rodoviárias do sistema de drenagem longitudinal, conduzindo-as a pontos de descarga no meio recetor.
Superficial longitudinal	Assegurar o escoamento das escorrências rodoviárias para o exterior da plataforma, garantindo condições de segurança rodoviária e a longevidade das infraestruturas.	Valetas da plataforma, de bordaduras de aterros e de banquetas; valas de crista e de pé de talude; caleiras e coletores longitudinais. Estes canais podem ter secção triangular, trapezoidal, semicircular, circular ou retangular. Órgãos acessórios como câmaras de visita, de ligação ou de derivação, e dispositivos de entrada (e.g. sargetas e sumidouros) e de saída (e.g. descarregadores ou condutas de descarga no meio hídrico ou solo).
Drenagem subterrânea	Intercetar e desviar as águas subterrâneas antes de atingirem o leito do pavimento. Rebaixar o nível freático a fim das águas de capilaridade não afetarem a estabilidade do pavimento.	Drenos transversais, longitudinais, de interceção e de rebaixamento de níveis freáticos; bases e camadas drenantes e coletores dreno.

Para o presente estudo interessam os sistemas de drenagem longitudinal já que é a partir destes que são drenadas as escorrências rodoviárias, condicionando as suas características.

Segundo Ramos (2005) as obras de drenagem longitudinal são concebidas para:

- garantir a recolha e o transporte da escorrência formada pela precipitação na plataforma;
- recolher e transportar as águas pluviais com origem em taludes de escavação, de modo a controlar a erosão associadas ao escoamento e a evitar o acesso dessas escorrências à plataforma;
- recolher e conduzir as águas pluviais geradas em terrenos limítrofes e que drenam para a plataforma;
- minimizar os problemas decorrentes da alteração das condições naturais de aquíferos localizados em zonas limítrofes.

Ao nível do escoamento superficial, como resultado da precipitação na plataforma da rodovia e nas áreas adjacentes (e.g. bermas, taludes e separador central), impermeáveis ou semi-impermeáveis, configura-se uma bacia de drenagem, como é esquematicamente apresentada na Figura 2.1.

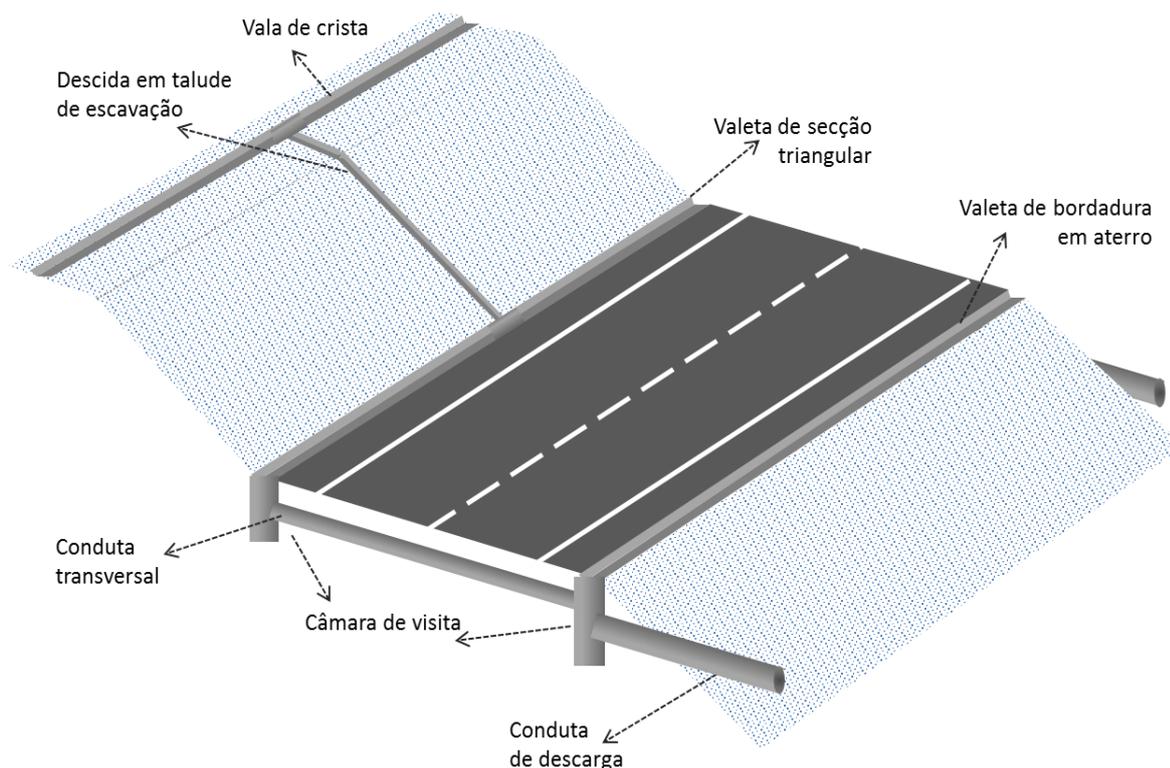


Figura 2.1: Esquema geral dos principais dispositivos e órgãos acessórios de uma bacia de drenagem de uma secção de um troço de estrada.

2.1.2 Processos hidrológicos associados a pavimentos rodoviários

Às bacias de drenagem de secções dos troços de estrada estão associados processos hidrológicos muito análogos aos das bacias hidrográficas dos cursos de água.

Tendo por base a definição de Lencastre e Franco (1992) para bacia hidrográfica ou bacia de drenagem, pode-se definir bacia de drenagem para uma determinada secção de estrada, como a área configurada topograficamente cuja precipitação contribui para o escoamento superficial daquela secção, sendo os caudais efluentes descarregados através de uma única saída.

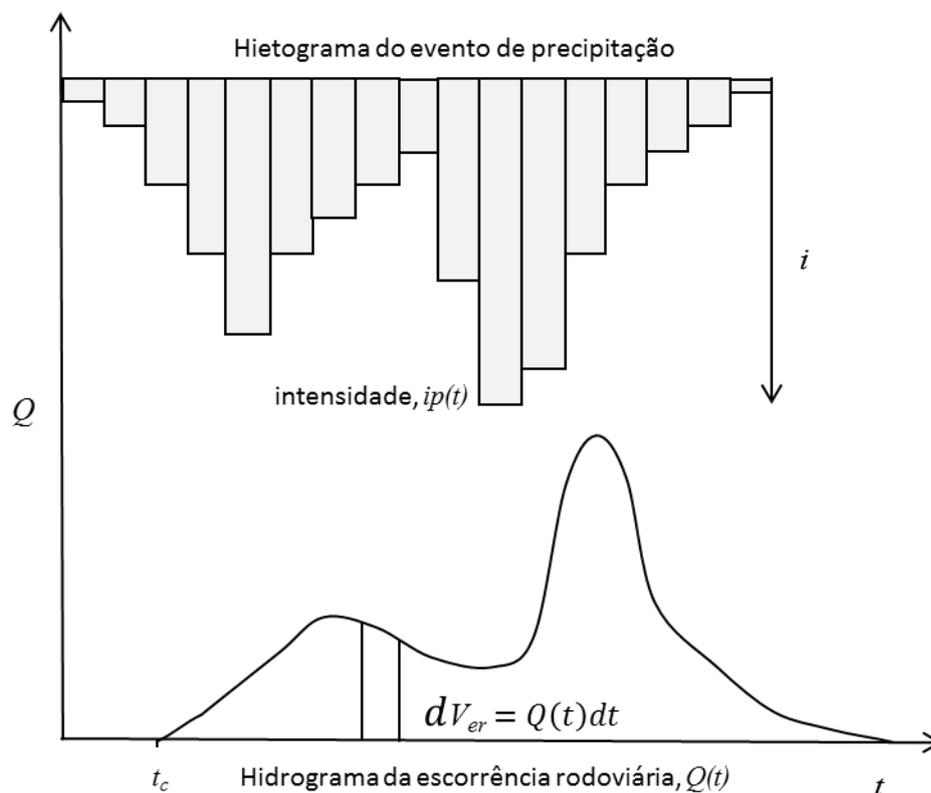
Os processos hidrológicos associados à bacia de drenagem são importantes para o estudo quantitativo das escorrências rodoviárias.

A forma da bacia de drenagem, o declive médio da secção do troço de estrada e da bacia, o tipo de pavimento rodoviário, a permeabilidade das bermas e taludes e as características hidráulicas do sistema de drenagem vão definir o tempo de concentração da bacia de drenagem (t_c). Referindo-se este ao tempo após o qual todos os pontos dela estão a contribuir para o escoamento (Ramos, 2005).

Após o início da precipitação, antes da formação de escorrências rodoviárias no ponto de descarga, a água vai-se infiltrando, saturando as superfícies e acumulando-se no pavimento em alguns pontos do sistema de drenagem, podendo igualmente ocorrer alguma evaporação. Há ainda a considerar o tempo de transporte nas infraestruturas de drenagem, antes de as escorrências rodoviárias atingirem o meio recetor.

Atendendo à área reduzida destas bacias de drenagem e ao seu grau de impermeabilização significativa, o tempo de concentração é por vezes entendido como o período de tempo entre o início do evento de precipitação e a geração de escorrência rodoviária no ponto de descarga para o meio recetor ou no local do sistema de drenagem onde é efetuada a monitorização.

Os eventos de precipitação podem-se representar por hietogramas que evidenciam a variação da intensidade média da precipitação em função do tempo. Como se pode observar na Figura 2.2 (adaptado de Ramísio, 2007), a estes corresponde um hidrograma da escorrência rodoviária gerada na bacia de drenagem, onde está representada a evolução do caudal escoado em função do tempo.



Q = Caudal de escorrência rodoviária; V_{er} =Volume de escorrência rodoviária; i_p = intensidade de precipitação; t = tempo.

Figura 2.2: Hietograma da precipitação e correspondente hidrograma da escorrência rodoviária gerada.

Da análise da Figura 2.2 podemos inferir que um evento de precipitação não é coincidente com um evento de escorrência rodoviária.

De facto, o escoamento da bacia de drenagem tem um volume total inferior ao volume de precipitação e, face a este, apresenta um desfasamento temporal, iniciando-se posteriormente. Esta diferença de volume estabelece o coeficiente de escoamento que é a razão entre o volume de escorrência rodoviária (V_{er}) e o volume de precipitação (V_p) do evento que lhe deu origem.

Considerando este facto e observando a Figura 2.2, pode-se estabelecer para o coeficiente de escoamento (c_e) a seguinte equação:

$$c_e = \frac{V_{er}}{V_p} = \frac{\int_0^t Q(t)dt}{A_{bd} \int_0^t i(t)dt} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Onde:

A_{bd} - Área da bacia de drenagem [L^2].

A determinação do coeficiente de escoamento deve ser feita com o recurso a vários eventos de precipitação e escorrências associadas, pelo declive da equação da linha de tendência do diagrama de dispersão para os diversos eventos: volume de precipitação vs. escoamento.

O coeficiente de escoamento simplifica a interpretação dos processos de precipitação e escorrência gerada. Por exemplo, se o seu valor é estimado com fiabilidade para uma determinada bacia de drenagem, para estimar o volume de escorrência rodoviária num evento de precipitação multiplica-se a altura de precipitação no evento pela área da bacia e pelo coeficiente de escoamento.

Quando se efetua a monitorização de escorrências rodoviárias de um evento de precipitação está-se efetivamente a monitorizar um evento de escorrência rodoviária.

2.2 A problemática ambiental

Os aspetos hidráulicos e hidrológicos referidos no capítulo anterior são fundamentais na conceção, projeto, construção, exploração e conservação das vias rodoviárias (White, 2003).

A descarga de escorrências rodoviárias pode implicar impactes a jusante da infraestrutura rodoviária, nomeadamente no meio hídrico recetor, com eventuais alterações adversas nos regimes de escoamento, nos sedimentos, na qualidade da água e no estado ecológico das massas de água (Luker

& Montague, 1994; Maltby et al., 1995; Ellis & Hvitved-Jacobsen, 1996; Ellis & Mitchell, 2006; Bruen et al., 2006; Wang et al., 2007; Dorchin & Shanas, 2010; Opher & Friedler, 2010; Kayhanian, 2012; Atiyah et al., 2013).

A problemática do efeito das escorrências rodoviárias na qualidade do meio ambiente foi descurada durante décadas, por estas serem difusas e intermitentes e apresentarem muitas vezes concentrações reduzidas de poluentes, ainda que em elevados volumes de água (Barbosa et al., 2009).

Já a problemática das escorrências urbanas no que se refere à drenagem de águas pluviais do meio urbano para assegurar a funcionalidade dos espaços urbanizados ou garantir a saúde pública é uma preocupação antiga, com a consciencialização de que estas eram, em muitos países, o principal contribuinte para a poluição dos meios hídricos recetores (Barbosa et al., 2012).

Curiosamente, já em 1888, no International Congress of Hygiene of Wien, realizado em Viena, Áustria, Durand-Claye (Desbordes et al., 1994) tinha considerado que as escorrências urbanas podem apresentar níveis elevados de poluição.

Através de uma pesquisa de dados, realizada na década de 1990, Crabtree et al. (2006) concluíram que, usualmente, as concentrações dos poluentes nas amostras de escorrências rodoviárias são inferior aos Limites de Detecção (LD) dos métodos analíticos seguidos para a sua análise laboratorial.

Contudo, a poluição originada pelas escorrências rodoviárias pode implicar impactes agudos e/ou crónicos nos estados químicos e ecológicos dos meios hídricos (Crabtree et al., 2008a; Dorchin & Shanas, 2010).

Só depois de se verificar a implementação de um controlo relativamente efetivo das fontes pontuais de poluição dos meios hídricos é que se começou a sentir uma maior necessidade no controlo das fontes de poluição difusas. Foi assim nos países mais avançados na promoção de políticas ambientais e na investigação científica e foi assim, um pouco mais tarde, em Portugal.

Nos EUA, a preocupação com a problemática técnica e científica da poluição difusa, incluindo a gerada nas rodovias, já tem algumas décadas. Os primeiros estudos sobre a poluição das escorrências rodoviárias remontam aos inícios da década de 1970 (FHWA, 1986). O Clean Water Act (CWA) teve a sua génese em 1972, tendo sido introduzida, em 1987, uma Emenda com um programa de gestão de fontes de poluição difusa, incluindo as escorrências de águas pluviais, tendo por objetivo auxiliar os estados a identificar estas fontes de poluição e a estabelecer programas de gestão para a sua minimização/controlo (Copeland, 2010).

Na Europa, apenas na década de 1980 foram realizadas investigações relevantes sobre a problemática. Estas realizaram-se sobretudo em países do norte e centro do continente e Reino Unido (Malmqvist, 1983, 1986).

Precisamente no Reino Unido, em 1983, realizou-se o “First International Symposium on Highway Pollution” (Hamilton & Harrison, 1991). Entretanto, têm-se realizado diversas conferências internacionais periódicas incluindo esta temática, como o “Highway & Urban Environment Symposium” ou o “International Conference on Urban Drainage”.

Em 1997, foi concebido entre vários países europeus, incluindo Portugal, o projeto comunitário POLMIT (POLMIT, 2002). Foram realizados vários estudos de investigação no âmbito da poluição dos meios hídricos e dos solos por escorrências rodoviárias, contribuindo assim para a compreensão das fontes de poluição, dos mecanismos de dispersão, dos impactes físico-químicos no ambiente e para a conceção de medidas para o seu controlo e mitigação.

Diversos países europeus, envolvendo instituições de investigação e universitárias, concessionárias de rodovias ou autoridades administrativas, têm desenvolvido estudos sistematizados sobre as características das escorrências rodoviárias, detetando especificidades nacionais e criando instrumentos de apoio à decisão (Stotz, 1987; Legret & Pagotto, 1999; Furumai et al., 2002; Baeckstroem et al., 2003; Mangani et al., 2005; Westerlund & Viklander, 2006; Desta et al., 2007; Hallberg et al., 2007; Klimaszewska et al., 2007; Pagotto et al., 2000; Chen et al., 2011).

Para além do Projeto G-Terra em Portugal, que estudou de forma sistemática as escorrências rodoviárias em zonas do norte a sul do País, refira-se no Reino Unido um estudo da Highways Agency e da Environment Agency, realizado entre 2002 e 2009, que identificou fatores - correlacionados com os locais/regiões de estudo e as características dos eventos de precipitação - que afetam as concentrações de poluentes nas escorrências rodoviárias (Crabtree et al., 2008b).

De facto, a poluição originada nas autoestradas é uma matéria interdisciplinar com muitos interessados na comunidade científica (Hamilton & Harrison, 1991).

São já inúmeras as publicações com estudos e referências relativos às origens, características, impactes e tratamentos das escorrências rodoviárias. Refiram-se por exemplo, Hamilton e Harrison (1991), Hvitved-Jacobsen e Yousef (1991), FHWA (1996), Sansalone e Buchberger (1996), Hvitved-Jacobsen et al. (2010) e Opher e Friedler (2010).

Porém, como referem Jongedyk e Bank (1999), apesar dos diversos investimentos realizados ao nível de investigações técnicas e científicas, das medidas implementadas e das infraestruturas implantadas para minimização dos seus efeitos, as escorrências rodoviárias ainda são uma das fontes de poluição difusa com necessidade de uma investigação científica mais aprofundada.

A preocupação técnica e científica é compreensível pelo carácter difuso linear destas águas residuais, com uma elevada variabilidade temporal e espacial.

Hvitved-Jacobsen et al. (2010) referem que, contrariamente às fontes pontuais de poluição, as escorrências urbanas têm um padrão irregular, com uma variabilidade de concentrações de poluentes entre eventos de precipitação (variabilidade inter-eventos), devido à natureza aleatória da chuva. Refira-se que no decorrer do próprio evento de precipitação a variação da concentração dos poluentes pode ser igualmente muito expressiva (variabilidade intra-eventos).

2.3 Enquadramento legal

Em Portugal não foi ainda publicada qualquer legislação específica relativamente a escorrências rodoviárias, seja ao nível das suas concentrações ou cargas poluentes, da descarga para o meio ambiente, do seu tratamento ou dos impactes ambientais. No entanto, alguma legislação nacional e comunitária de âmbito geral sobre a água é pertinente para esta área (Vieira et al., 2011).

Na União Europeia tem-se assistido a uma progressiva integração de políticas ambientais. A Diretiva Quadro da Água (DQA) - Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro de 2000 é um instrumento normativo que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água. Para os países comunitários, esta diretiva determina um enquadramento comum visando a proteção dos meios hídricos superficiais e subterrâneos, protegendo o estado ecológico dos ecossistemas aquáticos, prevenindo a sua degradação e a qualidade das águas, promovendo o uso sustentável da água, contribuindo ainda para a mitigação dos efeitos das cheias e das secas. A DQA foi transposta para a ordem jurídica nacional pela Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro (Lei da Água).

Ao nível de legislação mais técnica, relativamente aos sistemas públicos e prediais de distribuição de água e de drenagem de águas residuais, o Decreto Regulamentar n.º 23/95, de 23 de agosto, que aprova os princípios gerais (prevendo a sua regulamentação técnica posterior) a que deve obedecer a respetiva conceção, construção e exploração, entende já as águas pluviais como pertencente ao grupo das águas residuais, definindo-as, no n.º 4 do seu artigo 115.º, como as que “resultam da

precipitação atmosférica caída diretamente no local ou em bacias limítrofes contribuintes e apresentam geralmente menores quantidades de matéria poluente, particularmente de origem orgânica”. No n.º 1 do artigo 194.º, dispõe-se ainda que “a descarga final dos sistemas urbanos de águas pluviais deve, por razões de economia, ser feita nos cursos de água mais próximas, tornando-se necessário assegurar que essas descargas sejam compatíveis com as características dos cursos de água recetores”. Sobre as suas características qualitativas e potenciais impactes ambientais, o Decreto Regulamentar é omissivo. Porém, relativamente aos efeitos associados à sua natureza quantitativa, referem-se as cheias, erosões e deposição de sedimentos.

No que se refere à qualidade da água, o Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, que decorreu da transposição de diversas diretivas comunitárias, veio estabelecer normas, critérios e objetivos de qualidade, para proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas, em função dos seus principais usos (artigo 1.º). Neste diploma são estabelecidas normas de descarga de águas residuais no meio hídrico e no solo, tendo em vista a promoção da qualidade dos meios aquáticos e a proteção da saúde pública e dos solos. Para o efeito, são estabelecidos Valores Limites de Emissão (VLE) para as descargas de águas residuais. Aí não são, porém, especificadas as escorrências rodoviárias.

Como foi constatado em diversos estudos de monitorização em Portugal (Antunes & Barbosa, 2005; Vieira et al., 2011), para diversos poluentes, e.g. Sólidos Suspensos Totais (SST) e CQO, as escorrências rodoviárias podem apresentar concentrações superiores aos VLE estabelecidos no supracitado decreto; podendo estes ser utilizados como referência para este tipo de poluição (Vieira et al., 2011).

Na Tabela 2.2 apresentam-se os VLE estabelecidos no Decreto-Lei 236/98, de 1 de agosto, que se consideram pertinentes para o controlo de escorrências rodoviárias.

Na sequência da DQA, a Decisão n.º 2455/2001/CE, de 20 de novembro, instituiu uma lista de poluentes prioritários no domínio da política da água. Estes podem resultar em danos para a saúde pública e para o ambiente, já que são persistentes, têm efeitos ecotoxicológicos e podem acumular-se nos tecidos biológicos.

Entre os poluentes prioritários incluem-se diversos poluentes presentes nas escorrências rodoviárias, como Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), hidrocarbonetos e diversos metais pesados (Vieira et al., 2013).

De acordo com a Decisão, a obtenção de dados relativos à concentração destes poluentes é fundamental para prever os impactes ambientais decorrentes e estabelecer medidas de redução, mitigação ou tratamento.

Tabela 2.2: VLE de parâmetros de qualidade da água que se consideram pertinente para escorrências rodoviárias, instituídos no Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto.

Parâmetro	Unidades	VLE
pH	Escala Sørensen	6,0-9,0
CBO₅	mg O ₂ /L	40
CQO	mg O ₂ /L	150
SST	mg/L	60
O&G	mg/L	15
P total	mg/L	10 ¹⁾
Fe total	mg/L	2,0
Cu total	mg/L	1,0
Pb total	mg/L	1,0
Cd total	mg/L	0,2
Cr total	mg/L	2,0

1) 3 em águas que alimentam lagoas ou albufeiras; 0,5 em lagoas ou albufeiras.

Assim, no regime jurídico português, no Decreto-Lei n.º 77/2006, de 30 de março, diversos poluentes ou grupo de poluentes relevantes nas características qualitativas das escorrências rodoviárias são incluídos na lista indicativa dos principais poluentes no domínio da política da água, nomeadamente os hidrocarbonetos persistentes e substâncias orgânicas tóxicas persistentes e bioacumuláveis, os metais e os respetivos compostos e as substâncias com influência desfavorável no balanço do oxigénio; considerando-se estas, as substâncias que podem ser estimadas através de técnicas como a CQO e a Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias (CBO₅). Porém, ainda não é neste diploma legal que são abordadas de forma direta e explícita as escorrências rodoviárias.

Atualmente, nos processos de Avaliação de Impacte Ambiental (AIA) de infraestruturas rodoviárias, os recursos hídricos são já um dos fatores ambientais mais relevantes, considerando o regime jurídico instituído pelo Decreto-Lei n.º 151-B/2013, de 31 de outubro (*vd.* ponto 2.9).

2.4 Origem dos poluentes

Podem ser encontrados diversos estudos com a descrição dos poluentes, suas fontes e respetiva caracterização das escorrências rodoviárias, e.g. Hvitved-Jacobsen e Yousef (1991), FHWA (1996), Sansalone e Buchberger (1997) e Opher e Friedler (2010).

Na Figura 2.3 apresentam-se esquematicamente as origens de poluentes mais relevantes das escorrências rodoviárias, salientando o veículo automóvel, já que o tráfego é um dos principais contribuintes para a poluição destas escorrências (Hvitved-Jacobsen et al., 2010).

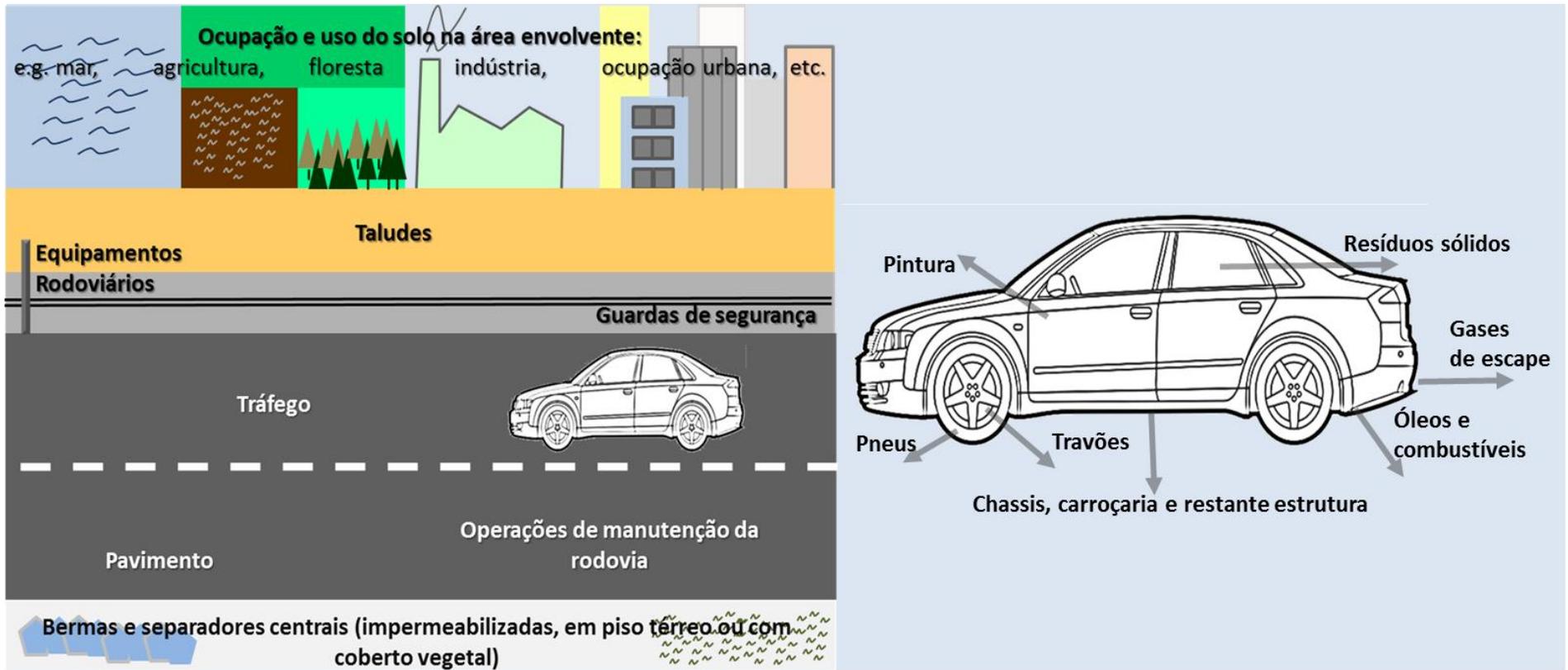


Figura 2.3: Desenho esquemático com as principais origens dos poluentes das escorrências rodoviárias, salientando as origens de poluentes na viatura.

Hvitved-Jacobsen e Vollertsen (2005) referiram que os poluentes das escorrências podem ter origem em fontes móveis (transportados para a bacia de drenagem) ou em fontes estacionárias (originados no próprio local).

As fontes móveis produzem diversos materiais transportados por via atmosférica. Os poluentes podem ser transportados na forma gasosa (compostos voláteis), incluindo gases das emissões gasosas dos veículos automóveis que atravessam as rodovias, por aerossóis (associadas a gotas de água como nevoeiro ou massas de ar marinho), por partículas suspensas (poeira) de áreas envolventes (próximas ou distantes) ou por partículas arrastadas pela precipitação que se vão acumulando nas superfícies da bacia de drenagem em tempo seco.

Entre fontes móveis, é muito relevante o tráfego automóvel, nomeadamente ao nível do volume e das classes de tráfego.

Nos veículos automóveis são originados diversos poluentes para as escorrências rodoviárias, podendo indicar-se as seguintes fontes como as mais relevantes (Sansalone & Buchberger, 1997; Hvitved-Jacobsen & Vollertsen, 2005): a degradação dos pneus; a corrosão e fricção da carroçaria, chassi e outras estruturas do veículo; as perdas de lubrificantes e combustíveis; os aditivos e catalisadores; a emissão de produtos de combustão; o desgaste de travões e pneus; os agentes anticongelantes; os resíduos vários descartados pelos ocupantes.

No decorrer de eventos de precipitação verifica-se o processo de lavagem da bacia de drenagem e consequente extração dos materiais resultantes da degradação da infraestrutura e de outros poluentes acumulados.

Em cada bacia de drenagem o sistema de drenagem superficial transporta, até ao ponto de descarga no meio hídrico ou solo, as escorrências rodoviárias da plataforma e eventualmente das áreas superficiais adjacentes impermeáveis ou semi-impermeáveis.

A erosão do solo adjacente (no que se refere a partículas em suspensão de natureza inorgânica) e a degradação do pavimento e do mobiliário rodoviário (e.g. sinais de trânsito e guardas de segurança) são os principais contribuintes das fontes estacionárias. Para as características e intensidade de contribuição destas origens é relevante a topografia e a secção transversal, assim como o tipo de materiais. A este nível pode ser significativo o tipo de pavimento.

A East-West Gateway Coordinating Council (2000) refere que os pavimentos rodoviários parecem ter um papel reduzido nas características das escorrências rodoviárias; sugerindo que os usos do solo da área envolvente têm uma incidência superior.

A contribuição do pavimento na qualidade das escorrências rodoviárias depende das suas características físicas e químicas. Por exemplo, comparativamente aos pavimentos asfálticos tradicionais, os pavimentos drenantes geram maiores concentrações de poluentes (Muschack, 1990). Enquanto os pavimentos de betão apresentam essencialmente materiais minerais/inorgânicos.

Os pavimentos com betume asfáltico, mais comuns em Portugal, contêm, para além do material mineral do agregado, uma matriz ligante de betume de natureza orgânica. Nestes ainda se pode perspetivar a diferença entre os pavimentos porosos e os não porosos.

Outra alteração na constituição do pavimento, atualmente, com grandes desenvolvimentos tecnológicos, é a eventual incorporação de materiais reciclados. A este nível parece ser essencial verificar se estas novas constituições terão impactes relevantes nas características das escorrências rodoviárias decorrentes (Jongedyk & Bank, 1999).

Sansalone e Buchberger (1997), com base num estudo experimental, referem que os pavimentos de betão tendem a produzir menos poluição orgânica.

As atividades de manutenção (e.g. limpeza dos sistemas de drenagem, controlo de vegetação das bermas e dos separadores centrais com herbicidas), reabilitação e reparação do pavimento e outras estruturas das vias rodoviárias também têm influência nas características das escorrências rodoviárias. As atividades de reconstrução podem provocar a mobilização de sólidos, assim como gerar diversos resíduos de construção que devem ser adequadamente geridos.

Segundo Malmqvist (1983) as características das escorrências rodoviárias variam extremamente entre diferentes tipos de áreas pavimentadas. Por exemplo, a carga poluente nas escorrências rodoviárias é frequentemente mais elevada e de natureza diferente em áreas urbanas industrializadas, comparativamente a áreas urbanas de ocupação essencialmente residencial.

Hvitved-Jacobsen & Vollertsen (2005) referem que, em áreas densamente povoadas, as fontes de poluição locais tendem a ter maior relevância face a áreas de menor densidade.

A agricultura e a construção podem contribuir com quantidades significativas de partículas para o pavimento da rodovia, pois todos os veículos diretamente relacionados com estas atividades e todos

os outros que frequentam as rodovias não pavimentadas retêm poeiras que posteriormente acabam por se depositar nas rodovias (Chui et al., 1982).

Verificou-se igualmente que as rodovias urbanas apresentam quantidades superiores de poeiras comparativamente a rodovias rurais (Gupta & Saul, 1996), sendo que o que mais contribui para essas quantidades de poeira e para o tipo de poluição existente nas mesmas é o tipo de uso que se dá ao solo envolvente.

Lopes e Dionne (1998) referem que as concentrações de Óleos e Gorduras (O&G) e hidrocarbonetos variam muito significativamente nas escorrências rodoviárias, estando as maiores concentrações associadas a autoestradas e zonas industriais. O mesmo autor refere que as maiores concentrações HPA e Compostos Orgânicos Voláteis (COV) em escorrências rodoviárias estão associadas a áreas industrializadas.

Em situações pontuais, mas com eventuais impactes significativos, derrames acidentais de substâncias indesejáveis (e.g. associadas a transporte em cisterna de combustíveis, cloro, bens alimentares, lamas, detergentes etc.) contribuem para as escorrências superficiais. Mondril (2007) refere que em Portugal as substâncias líquidas perigosas mais frequentemente transportadas por rodovia são os combustíveis gasolina, gasóleo e jet A1, este último para o setor aeronáutico.

Estes poluentes resultam numa poluição acidental em contraponto à poluição crónica decorrente das origens anteriormente descritas.

A poluição sazonal está associada a atividades de manutenção da rodovia como a fertilização ou a aplicação de pesticidas nas bermas, separadores centrais e taludes da bacia de drenagem, ou pela adição de sais de degelo em climas frios.

Na Tabela 2.3 apresentam-se os principais poluentes detetados nas escorrências rodoviárias e as suas origens (adaptado de Sansalone & Buchberger, 1997; POLMIT, 2002; Winkler, 2005).

Tabela 2.3: Principais poluentes detetados nas escorrências rodoviárias e suas origens.

Poluente	Origens
Partículas Sólidas	Erosão das bermas e taludes, pneus, desgaste de travões e do pavimento, exaustão do motor, lama e sujidade acumulada nos veículos
Chumbo	Gasolina (no passado), desgaste dos pneus, óleo do motor e lubrificantes, rolamentos e precipitação atmosférica
Zinco	Desgaste dos pneus, óleo do motor e lubrificantes
Ferro	Oxidação das carroçarias, estruturas como pontes e guarda de segurança, peças dos veículos, pneus e resíduos sólidos
Cobre	Materiais metalizados, desgaste de rolamentos, dos travões e de outras peças de veículos, fungicidas e inseticidas
Cádmio	Desgaste de pneus e aplicação de inseticidas
Crómio	Materiais metalizados, peças de veículos e desgaste de pneus e dos travões
Vanádio	Combustíveis, óleos e pavimento
Níquel	Combustíveis (gasóleo e gasolina), óleo lubrificante, materiais metalizados, desgaste de peças (travões) e pavimento
Magnésio	Desgaste de diversas peças automóveis
Sódio e cálcio	Sais de degelo e lubrificantes
Cloretos	Sais de degelo
Sulfatos	Pavimentos, combustíveis e os sais de degelo
Brometos	Escapes automóveis
Azoto e fósforo	Atmosfera e aplicação de fertilizantes nas bermas e nos taludes da estrada
Matéria Orgânica	Vegetação, resíduos sólidos, pavimento, combustíveis e óleos de lubrificação
Pesticidas	Pulverização na manutenção de taludes e espaços com vegetação e deposição atmosférica
HPA	Desgaste do pavimento, combustíveis, gases de combustão, óleos, pneus
PCB	Pulverização na manutenção das bermas, deposição atmosférica e pneus sintéticos
Fenóis	Pavimento de betume asfáltico
Bactérias patogénicas	Detritos do solo, excreta de aves, transporte de gado e de resíduos sólidos

2.5 Principais parâmetros de caracterização qualitativa de escorrências rodoviárias

Considerando a sua relevância na problemática ambiental das escorrências rodoviárias e no fenômeno em estudo, nos pontos seguintes são analisados os principais grupos de poluentes presentes nas escorrências rodoviárias.

Considerando a experiência nacional na área da caracterização das escorrências rodoviárias (Barbosa et al., 2011), analisando estudos internacionais realizados, e.g. Driscoll et al. (1990a), Barrett et al. (1995b), Gupta e Saul (1996) Smullen e Cave (1998), POLMIT (2002), Crabtree et al. (2004), Mangani et al. (2005), Yufen et al. (2008), Davis e Birsh (2010), ou livros de referência como Hamilton e Harrison (1991) e Hvitved-Jacobsen et al. (2010), deduz-se que os principais poluentes presentes nas escorrências rodoviárias podem agrupar-se em SST, metais pesados e matéria orgânica.

2.5.1 Sólidos Suspensos Totais

Segundo Hamilton e Harrison (1991) é a fração de sólidos suspensos, mobilizados pelo vento ou pela precipitação, que constitui a mais importante fonte de poluição do ambiente rodoviário.

As partículas sólidas detetadas nas escorrências rodoviárias têm com principais origens as seguintes fontes:

- erosão de pavimentos da bacia de drenagem da plataforma da estrada (e.g. bermas, separadores centrais e taludes);
- circulação de veículos (e.g. estrutura e rodados), estando muito associada a determinadas atividades, como a construção civil;
- deposição atmosférica de poeiras geradas na área envolvente, dependendo muito do tipo e uso do solo;
- atividades de reparação das rodovias e áreas adjacentes.

Os metais pesados são transportados na sua forma dissolvida ou na sua forma particulada. A quantidade associada às duas frações depende do metal, das características locais, do pH, entre outros fatores (Sansalone & Buchberger, 1996). Em muitas situações a presença de metais nos sólidos em suspensão é significativa.

As partículas sólidas, apesar de perfazerem uma pequena percentagem do total de partículas na escorrência rodoviária, contêm o volume mais significativo de poluição, uma vez que a grande parte dos metais e dos HPA podem estar adsorvidos às partículas sólidas (DWW,1995).

De facto, Hvitved-Jacobsen e Yousef (1991) referem que a informação existente indica que quantidades importantes de metais pesados e de outros poluentes se encontram associados às partículas sólidas, sendo a concentração maior nas partículas sólidas de menores dimensões.

Este facto justifica assim porque é que a sedimentação, a adsorção, a filtração ou outros processos de retenção de SST removem a maioria da poluição em sistemas de tratamento de escorrências rodoviárias (Hvitved-Jacobsen & Yousef, 1991; Kayhanian et al., 2008a; Ramísio, 2007; Ramísio & Vieira, 2009).

Na Figura 2.4 está patente num gráfico de barras a distribuição entre fase dissolvida e a particulada de alguns poluentes relevantes nas escorrências rodoviárias (adaptado de Ramísio, 2007; POLIMIT, 2002).

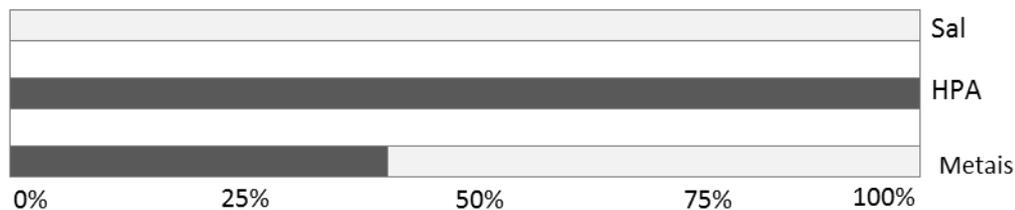


Figura 2.4: Distribuição de poluentes nas escorrências rodoviárias de pavimentos betuminosos entre a fase dissolvida (cinza) e a particulada (negro).

A degradação do pavimento e o seu desgaste pelos agentes atmosféricos provoca a desagregação de partículas e a lixiviação dos compostos químicos presentes na sua constituição.

As partículas granulares resultantes do desgaste dos pavimentos betuminosos possuem uma significativa capacidade de adsorção de iões metálicos, podendo igualmente transportar outros poluentes (Lindgren, 1996). Estas partículas provenientes do desgaste do pavimento dão origem a partículas de maiores dimensões face às decorrentes das emissões gasosas (Larsen et al., 1988, citados em POLMIT, 2002).

2.5.2 Metais pesados

Os metais pesados são poluentes prioritários devido à sua toxicidade (FHWA, 1996; Ryan, 2011). Estes não se degradam no meio ambiente, sendo por vezes adsorvidos pelas partículas transportadas pelas escorrências rodoviárias (Ramisio & Vieira, 2009).

As formas particuladas de muitos metais pesados tendem a ser superiores face às formas dissolvidas, e.g. Hvitved-Jacobsen e Yousef (1991) e Sansalone e Buchberger (1996). Por exemplo, num estudo sobre as cargas médias dos poluentes, Crabtree et al. (2008b) detetaram que 75,8% do Cu e 79,5% do Zn estavam associadas a formas particuladas.

Os metais pesados mais frequentemente detetados e em concentrações mais elevadas são o Zn, o Cu e o Pb. Para além destes, também se encontram o Cd, o Cr e o Ni.

Em POLMIT (2002) refere-se ser esta a ordem para os metais pesados mais frequentemente detetados em concentrações mais significativas nas escorrências rodoviárias: Zn > Cu > Pb > Cr > Cd

Nos EUA, com base num documento já mais antigo (FHWA, 1996), é indicada esta ordem: Cu > Pb > Zn

Em Barrett et al. (1995a) refere-se que o Ni e Cd raramente se situam acima do LD.

Para reduzir a emissão de metais pesados para o meio ambiente, desde 1 de janeiro de 2000 (DWW, 1995), o uso do Pb está proibido nos países da União Europeia. Depois desta proibição do Pb como aditivo da gasolina e de outras matérias-primas o Zn, o Cu e o Cr passaram a constituir a maior fonte de emissão de metais pesados.

O Pb passou a ser um metal pouco significativo em escorrências rodoviárias, sendo inclusive ND em muitas análises a amostras de escorrências rodoviárias (Barbosa et al., 2011; Kayhanian, 2012).

Presume-se que a crescente introdução de veículos elétricos possa implicar que outros metais pesados (e.g. lítio, níquel e novamente o chumbo) passem a assumir uma concentração superior à atual.

A maior deteção de Zn deve-se possivelmente ao maior número de fontes deste metal (e.g. radiadores, combustível, óleos, etc.). Christensen e Guinn (1979) (citados em Thomson et al., 1997) referem que a presença do Zn deve-se essencialmente ao desgaste dos pneus. Mas além da deposição devida ao próprio tráfego, também pode ter origem nas barreiras de separação e na superfície da estrada.

Como se refere no ponto 2.4 o pavimento rodoviário é uma das principais fontes de alguns metais pesados.

Vários estudos efetuados (Barret et al., 1995b) mostraram que as concentrações de Pb e Zn são superiores em superfícies constituídas por asfalto, quando comparadas com superfícies de cimento.

No crude e derivados são detetadas ainda pequenas quantidades de metais como o V, Ni, Fe, Mn, Ca, etc. Mas o agregado também é origem de diversos metais pesados.

Na Tabela 2.4, relativamente a alguns tipos de rodovias, apresenta-se a geração de alguns metais pesados decorrentes do desgaste do pavimento (adaptado de POLMIT, 2002).

Tabela 2.4: Taxas de emissão de metais pesados geradas pelo desgaste do pavimento.

Tipo de Rodovia	Taxas de emissão de poluentes (g/ha/ano)				
	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
Nacional	495	1731	247	5674	795
Principal	782	2736	391	8968	1257
Via rápida	1124	3927	561	12870	1804
Autoestrada	1020	3570	510	11700	1640

2.5.3 Matéria orgânica

Da pesquisa realizada em vários estudos de caracterização físico química de amostras de escorrências rodoviárias, e.g. Driscoll et al. (1990a), Hvitved-Jacobsen et al. (1994), Smullen e Cave (1998), Lopes & Dionne (1998) e Kayhanian (2012), constata-se que, para além das partículas sólidas e de metais pesados, a matéria orgânica é muito relevante.

Estudos recentes de monitorização de escorrências rodoviárias em Portugal apontam que 15% a 62% das amostras de escorrência rodoviárias analisadas ultrapassaram os limites de descarga de águas residuais (Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto), ao nível da CQO e SST, respetivamente (Antunes & Barbosa, 2005; Barbosa et al., 2006).

As principais origens de matéria orgânica (Sansalone & Buchberger, 1997; Leitão et al., 2004; Winkler, 2005) são:

- pavimento rodoviário, sobretudo se este for betuminoso como acontece na generalidade em Portugal;
- deposição de emissões atmosféricas;
- perdas de lubrificantes e combustíveis.

A matéria orgânica e outros poluentes resultantes do desgaste do pavimento dependem essencialmente do tipo de pavimento. Os pavimentos betuminosos, os mais comuns em Portugal, são constituídos por uma mistura de agregados e betume, os quais são particularmente relevantes.

Os agregados representam aproximadamente 95% dos pavimentos betuminosos (Lindgren, 1996), sendo constituídos por materiais geológicos naturais.

Mas é no betume que se encontra a matéria orgânica sob a forma de hidrocarbonetos. Nestes inclui-se uma mistura complexa de diversas formas químicas detetando-se micropoluentes, incluindo os HPA, o que dificulta a caracterização físico-química do betume que está dependente do crude original.

O desgaste mecânico sofrido pelas pastas termoplásticas ou tintas aplicadas na sinalização horizontal das rodovias é outra fonte de poluição, incluindo poluentes orgânicos (POLMIT, 2002).

As emissões gasosas de matéria orgânica, mormente hidrocarbonetos dependem essencialmente do tipo de combustível, já que resultam da sua combustão parcial.

Os combustíveis são constituídos por derivados do petróleo, voláteis e inflamáveis, utilizados em motores de combustão interna. Estas substâncias têm sofrido ao longo do tempo uma evolução da sua composição, com o objetivo de reduzir os efeitos nocivos no meio ambiente, mas a composição genérica continua a compreender uma mistura complexa de mais de 300 compostos, sendo na sua maioria hidrocarbonetos. De facto, como indicam Lopes e Dionne (1998), a maioria dos compostos orgânicos extraíveis nas escorrências rodoviárias é de natureza alifática, estando 80% na fase sólida.

Em diversos estudos de monitorização de escorrências rodoviárias realizados internacionalmente (Lopes & Dionne, 1998) os hidrocarbonetos, principalmente os HPA, têm sido referenciados com relevância.

Leitão et al. (2004) indicam os poluentes orgânicos como o segundo grupo de poluentes principais. Os hidrocarbonetos totais, originados pela combustão parcial da gasolina e os HPA são frequentemente utilizados como indicadores deste tipo de poluentes.

Ainda assim, muitos dos HPA emitidos pelo ambiente rodoviário são removidos daí para a atmosfera. Barrett et al. (1995b) referem que entre 70% a 99% não afluem às escorrências rodoviárias.

Os HPA, à semelhança de outros poluentes, estão usualmente associados ao SST das escorrências rodoviárias (Hwang & Foster, 2006). Kose et al. (2008) referem mesmo que os maiores contaminantes derivados da poeira libertada pelas rodovias são os HPA e os metais pesados.

A maioria dos HPA é refratária, persistindo no meio ambiente. A partir de concentrações vestigiais, os HPA são tóxicos (White & Alexander, 1996; Neilson, 1998).

Hoffman et al. (1985) (citados em Barrett et al., 1995a) estimaram que 36% das entradas ambientais de HPA na baía de Narragansett (Rhode Island, EUA) eram causadas por escorrências urbanas. Ao nível de HPA de massa molecular superior a percentagem subia a 71%.

Alguns HPA são considerados carcinogénicos e mutagénicos (Neilson, 1998). Por outro lado, em estudos recentes, alguns HPA foram identificados como sendo disruptores endócrinos. O tempo de meia vida dos HPA no ambiente aquático é de alguns dias a alguns meses (White & Alexander, 1996; Carmichael et al., 1997). Apesar da persistência dos HPA ser menor que os metais pesados e dioxinas, é conhecido que a sua taxa de degradação se reduz consideravelmente quando adsorvidos a sedimentos ou ao solo (Cornelissen & Van Noort, 1998).

A contaminação do meio ambiente com HPA a partir de escorrências rodoviárias é referida por diversos autores, e.g. Arnbjerg-Nielsen et al. (2002) (citados em Hvitved-Jacobsen & Vollertsen, 2005), Hwang e Foster (2006), Boonyatumanond et al. (2007) e Kose et al. (2008).

Apontando-se como fontes dos HPA as emissões gasosas, os pneus, o pavimento e a combustão incompleta de combustíveis.

Em POLMIT (2002) as emissões de HPA foram identificadas como dependentes do volume de tráfego e do tipo de estrada.

Alguns estudos referem que a maior origem dos HPA na poeira libertada pelas rodovias tem origem nas emissões gasosas dos automóveis (Takada et al., 1990). Outras investigações têm salientado a contribuição das poeiras decorrentes do desgaste dos materiais do pavimento ou do asfalto (Faure et al., 2000). Outros estudos indicam ainda a borracha e os óleos lubrificantes como fontes relevantes de HPA nas poeiras rodoviárias (Pengchai et al., 2002).

Resultados de uma investigação realizada em Okayama, Japão (Kose et al., 2008), revelaram que os pneus são a principal fonte de HPA, sendo o asfalto do pavimento a segunda mais significativa.

Crabtree et al. (2008a) observaram que as concentrações de HPA parecem ser mais elevadas em regiões frias e menores no verão para todas as localizações. Dos dezasseis HPA, consideram-se relevantes, em termos de concentração, o fluoranteno e o pireno.

Na Tabela 2.5 apresentam-se as emissões de óleos e de diversos HPA pelo tráfego, a partir de várias origens (adaptado de Leitão et al., 2002).

Tabela 2.5: Emissão de óleos e HPA pelo tráfego rodoviário em 1990.

Composto	Origem das emissões (ton/ano)			
	Gases de combustão	Perda de óleos	Pneus	Total
Naftaleno	164,6	0,79	-	165,39
Antraceno	2,1	-	-	2,1
Fenantreno	13,1	-	-	13,1
Fluoranteno	-	3,7	0,36	4,06
Benzo(a)antraceno	-	0,6	-	0,6
Criseno	1,5	0,33	-	1,83
Benzo(k)fluoranteno	0,1	-	-	0,1
Benzo(a)pireno	-	0,3	0,32	0,62
Benzo(g,h,i)-perileno	-	0,6	0,4	0,4 1
Indeno-1,2,3-cd- pireno	-	0,6	0,12	0,72
Total de HPA	187	2,32	1	190,32

Para além dos HPA, são encontrados diversos outros micropoluentes nas escorrências rodoviárias. Tal como os HPA, apesar de se apresentarem em concentrações muito vestigiais, podem causar mais impactes ambientais, inclusive, em termos de saúde pública.

Arnbjerg-Nielsen et al. (2002) (citados em Hvitved-Jacobsen & Vollertsen, 2005) referem que o número de micropoluentes orgânicos identificados em escorrências rodoviárias e escorrências de descargas de tempestade de sistemas unitários é elevado. Entre 1980 e 2001, em 150 publicações relevantes, registaram-se 313 micropoluentes orgânicos.

Nas escorrências rodoviárias a quantidade de matéria orgânica biodegradável, usualmente avaliada pelo parâmetro indicador CBO_5 , é relativamente reduzida. Em vários estudos ela é mesmo muito reduzida ou não detetada (*vd.* Tabela 2.9).

A não deteção de CBO_5 estará também relacionada com os limites de deteção dos métodos analíticos para a sua determinação (*vd.* ponto 4.3.2)

Num estudo intensivo de caracterização de escorrências rodoviárias realizado no Reino Unido, Moy et al. (2003), referem uma deteção de CBO_5 em 100% dos eventos. Contudo a Concentração Média do Evento (CME) indicada é reduzida.

2.6 Variáveis que determinam quantitativamente os poluentes

É muito difícil distinguir a influência das diversas variáveis que determinam a concentração ou carga de poluentes nas águas de escorrência rodoviárias.

Realizando uma revisão da literatura sobre investigações na área das escorrências rodoviárias, são apontadas múltiplas variáveis que determinam a concentração de poluentes. Estas subdividem-se em dois grupos:

- associadas às características do troço de estrada e envolvente; e.g. tráfego médio diário, classes de veículos, velocidade média e máxima do troço, existência de curvas, declive, ocupação do solo na envolvente, etc.;

- correlacionadas com as condições meteorológicas ou climáticas; e.g. associadas à precipitação (média, intensidade nos eventos, períodos secos antecedentes a um evento de precipitação, etc.), direção e velocidade do vento, temperatura média, etc.

Driscoll et al. (1990c) apontavam para concentrações superiores de alguns poluentes na simulação das características das escorrências rodoviárias de autoestradas urbanas de tráfego significativo em oposição a autoestradas rurais de menor tráfego como pode ser observado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Concentração Média do Lugar (CML) de poluentes em escorrências rodoviárias de autoestradas urbanas de tráfego significativo e rurais de menor tráfego.

Parâmetro (mg/L)	Autoestradas urbanas TMD>30000	Autoestradas rurais TMD<30000
SST	142	41
SSV	39	12
COT	25	8
CQO	114	49
Nitratos e Nitritos	0,76	0,46
NTK	1,83	0,87
PO₄	0,4	0,16
Cobre	0,054	0,022
Chumbo	0,4	0,08
Zinco	0,329	0,08

TMD= Tráfego Médio Diário

Pela sua relevância, alguns autores, como Kayhanian et al. (2003), investigaram especificamente esta dependência entre as características das escorrências rodoviárias e o tráfego.

Ainda assim, alguns autores, como Barrett et al. (1995b), referem que em parte não se verifica uma correlação direta evidente entre o volume de tráfego e a quantidade de poluentes já que a turbulência inerente à passagem dos veículos remove grande quantidade destes poluentes.

Esta correlação poderá ser mais relevante para determinados poluentes. Barrett et al. (1995b) referem não haver correlação entre SST, CBO₅, O&G, fósforo total, nitratos, Azoto de Kjeldahl (NTK) e metais pesados e a densidade de tráfego. Já compostos orgânicos poluentes, incluindo CQO e Carbono Orgânico Total (COT), demonstram um grau consistente de correlação com a densidade de tráfego. Para estes poluentes o TMD explica cerca de 40% da diferença entre locais monitorizados.

Crabtree et al. (2008b) estudaram a correlação entre o Tráfego Médio Diário Anual (TMDA) e as concentrações de Zn e Cu. No mesmo estudo refere-se igualmente a dependência da concentração destes metais com a região climática onde se insere o troço de estrada monitorizado.

Os veículos durante o evento de precipitação - Veículos Durante o Evento (VDE) - poderão ser uma variável significativa a justificar as cargas poluentes. Barrett et al. (1995b) referem que este parâmetro é mais adequado que o TMD ou o tempo seco antecedente como variável independente usada para a previsão de Zn, CQO, NTK e SST.

Assinale-se, contudo, que a carga poluente é uma função do volume de escorrência, verificando-se uma correlação clara, já que eventos de precipitação de longa duração originarão grandes volumes de escorrência, produzindo maiores cargas de poluentes. Em geral, em eventos mais longos de precipitação, maior número de veículos passaram pelo troço. Assim, a correlação referida no parágrafo anterior apenas refletirá a importância do volume de escorrência.

O volume de águas de escorrência, segundo alguns autores (Ellis et al., 1984, 1986, citados em Barrett et al., 1995b), parece ter pouco efeito nas concentrações de poluentes, mas é um facto muito relevante na determinação da carga poluente total descarregada no meio hídrico recetor. O volume total de escorrência e a duração do evento explicam mais de 90% da variabilidade observada nos poluentes.

Outros fatores associados ao tráfego podem influenciar as características das escorrências rodoviárias: tipo de veículos (classes de tráfego); fatores de congestionamento de tráfego (e.g. maior utilização de travões, paragens e arranques); número de faixas de rodagem; velocidade dos veículos.

Os níveis de emissões provenientes dos veículos dependem de um grande número de fatores que se podem dividir em duas categorias gerais:

- fatores técnicos que se relacionam com *design* e engenharia do veículo (tamanho, tipo de combustível utilizado);

- fatores operacionais que se devem à forma como o veículo é utilizado.

Gardner et al. (2000) referem que a passagem do tráfego, apesar de poder ressuspender as partículas de maior dimensão sedimentadas no pavimento, pode incrementar, com a própria turbulência, a taxa de deposição das pequenas partículas, para além da entrada de parte dos gases de combustão, especialmente no decorrer dos períodos de precipitação.

As variáveis associadas à área envolvente, por exemplo o tipo de ocupação do solo, podem ser preponderantes para explicar a concentração de determinados poluentes. Kayhanian e Paytan (2011) referem o solo e a vegetação das áreas envolventes como sendo importantes para justificar as cargas de nutrientes.

Relativamente às condicionantes do Zn e Cu nas escorrências rodoviárias, Crabtree et al. (2008b) identificaram variáveis associadas ao local e a características do evento de precipitação. Ao nível local, foram consideradas relevantes TMDA e a região climática. Associadas ao evento de precipitação, a precipitação do mês ou do evento, a intensidade máxima horária de precipitação e o período seco antecedente demonstraram ser relevantes, contrariamente à precipitação total do evento e à intensidade média do evento.

A intensidade de precipitação é relevante na remoção/extração dos poluentes dos pavimentos, podendo ter influência marcante no tipo e na quantidade de poluentes nas escorrências rodoviárias. Isto deve-se maioritariamente ao facto de muitos poluentes estarem associados a partículas que são facilmente mobilizadas quando ocorrem eventos de precipitação de intensidade elevada (Hoffman et al., 1985, citados em Barrett et al., 1995a).

Barrett et al. (1995b) referem que, para reduzidas intensidades de precipitação, uma parte significativa dos poluentes acumulam-se nos próprios veículos.

Assim, para além da intensidade de precipitação, outros fatores do regime de precipitação são significativos.

Os poluentes em suspensão na atmosfera e os acumulados no pavimento são mais ou menos arrastados/lavados, dependendo dos níveis de precipitação e do seu regime.

Diversos estudos referem a relevância do Período Seco Antecedente (PSA) nas características dos poluentes presentes nas escorrências rodoviárias (Kayhanian et al., 2003).

Para além do PSA, Crabtree et al. (2008b) referem que as variáveis associadas ao evento de precipitação mais relevantes para as características qualitativas das escorrências rodoviárias são a precipitação mensal ou do evento e a intensidade máxima horária de precipitação.

Na Tabela 2.7 apresentam-se algumas variáveis relevantes para a carga de poluentes nas escorrências rodoviárias associadas às condições meteorológicas (Barrett, 1995b).

Tabela 2.7: Variáveis que afetam a carga de poluentes nas escorrências rodoviárias.

Parâmetro	Duração da chuva	Volume da chuva	Intensidade da chuva	Veículos durante a tempestade	PSA	Tráfego antecedente	Duração da tempestade anterior	Volume da tempestade anterior	Intensidade da tempestade anterior
Fe		•	•		•				
SST		•	•		•				•
Zn	•	•				•	•	•	•
CQO	•	•	•		•	•			
Fósforo	•	•	•			•			
Nitrato		•	•			•			
CBO ₅		•	•	•		•			
Pb		•	•	•					•
Cu	•	•		•					
O&G		•		•					

2.7 Quantificação de poluentes

A adequada caracterização qualitativa das escorrências rodoviárias, ao nível físico-químico, deve iniciar-se com um planeamento adequado da sua monitorização, realização de análises e tratamento de resultados.

Dever-se-á implementar um programa de monitorização das escorrências rodoviárias que, em face dos objetivos, das exigências e dos meios disponíveis, permita - com a amostragem, as análises e os tratamentos de resultados posteriores - a maior aproximação possível às características efetivas das escorrências rodoviárias do troço de estrada a monitorizar. Sustentando assim com fiabilidade as investigações ou decisões que venham a ser tomadas com base no mesmo.

Os motivos para a monitorização de escorrências rodoviárias podem ser de vários âmbitos:

- Estimativa das concentrações e cargas poluentes (a causa mais recorrente);
- Identificação das fontes poluentes;
- Caracterização da tendência qualitativa a diferentes níveis (e.g. intra inter-eventos de precipitação);
- Avaliação da eficiência de sistemas de tratamento implantados;
- Avaliação do cumprimento dos requisitos de qualidade para as águas de superfície.

Deve ser então concretizado um programa de monitorização específico, adaptado às circunstâncias, que satisfaça os objetivos pré-estabelecidos.

O programa de monitorização deve ser estruturado de modo a garantir a angariação de dados e resultados exatos e precisos, sendo fundamental implementar procedimentos e métodos de monitorização tão standardizados quanto possível - passíveis de serem aplicados ao longo dos tempos, de modo a que os resultados de várias monitorizações, realizadas no mesmo âmbito, possam ser comparáveis (Caltrans, 2003).

Para que na monitorização de escorrências rodoviárias seja possível interpretar adequadamente as suas características físico-químicas, é igualmente necessário monitorizar as escorrências rodoviárias em termos quantitativos (i.e. variação temporal da precipitação e caudal de escorrência), devendo assim ser implementada uma monitorização que integre a vertente quantitativa e qualitativa.

Já na década de 1980, Terstriep (1986) referia que as variações de caudal e de concentração de poluentes podem não ocorrer simultaneamente, o que exige a sincronização entre os vários equipamentos.

Atendendo à variabilidade intra e inter-eventos de escorrências rodoviárias, é importante encontrar o tratamento adequado das concentrações das amostras discretas ao longo dos eventos. Só assim se obtêm definições fiáveis e comparáveis dos parâmetros analíticos associados à qualidade da água, permitindo caracterizar genericamente as escorrências rodoviárias, avaliar os impactes ambientais e estabelecer medidas de minimização e de tratamento.

2.7.1 Estimativa das concentrações

Para os poluentes é definida uma concentração média ponderada pelo caudal de escorrência rodoviária a: Concentração Média do Evento (CME).

Pode-se definir a CME como a razão entre a massa total de um poluente acumulada num local durante um evento, pelo volume total da escorrência rodoviária descarregada no decorrer do evento (Smullen et al., 1999; Stenstrom, 2005). Podendo expressar-se pela seguinte equação (Ramísio, 2007):

$$CME = \frac{M}{V} = \frac{\int C(t)Q(t)dt}{\int Q(t)dt} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Onde:

$C(t)$ - Função que representa a concentração do poluente ao longo do tempo;

$Q(t)$ - Função que representa a variação do caudal ao longo do tempo.

Não sendo viável efetuar a integração de $Q(t)$ e $C(t)$, realiza-se uma aproximação através dos caudais e concentrações discretas determinadas, a que corresponde a seguinte equação:

$$CME = \frac{\sum_{j=1}^n C_j V_j}{\sum_{j=1}^n V_j} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Onde:

$\sum_{j=1}^n V_j$ - Volume total do evento [L^3];

j - Representa o número de intervalos analisados no evento;

V_j - Volume no intervalo j [L^3];

C_j - Concentração do poluente no volume v_j [ML^{-3}].

Quanto mais medições forem efetuadas maior será a aproximação à integração das funções $Q(t)$ e $C(t)$. Se a medição da concentração nas amostras discretas e do caudal for efetuada em intervalos de tempo iguais num evento, pode-se ponderar as medições do caudal; a definição da CME seria (Stenstrom, 2005):

$$CME = \sum_i W_i C_i \quad \text{Eq. 2.4}$$

Onde:

$$W_i = \frac{Q_i}{\sum_i Q_i}$$

W_i - Ponderação de caudal, e $\sum_{i=1}^n W_i = 1$;

Q_i - Medição do caudal no intervalo i [L^3T^{-1}];

C_i - Concentração do poluente no intervalo i [ML^{-3}].

Sendo numa situação real o número de medições de poluentes menor do que o número de medições do caudal (efetuadas automaticamente com um espaçamento temporal muito reduzido), Barrett et al. (1998) propôs dividir o volume descarregado no ponto médio entre duas medições de concentrações consecutivas. Neste caso Stenstrom & Kayhanian (2005) propuseram a seguinte ponderação:

$$W_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Onde:

V_i - Volume descarregado correspondente ao período i da medição da concentração [L^3].

Num evento de precipitação, este método de divisão do volume descarregado a meio, entre medições de concentrações consecutivas, pode ser aplicado para intervalos de tempo diferentes na medição de concentrações.

Alternativamente, se as determinações da concentração puderem ser baseadas num volume descarregado constante, a média ponderada de $W_i C_i$ é reduzida à média aritmética, o que sucede nas amostragens automáticas, programadas para recolher amostras proporcionais aos volumes descarregados.

A Concentração Media do Local (CML) é a concentração de um poluente na escorrência rodoviária que caracteriza um local, em termos do valor médio para todos os eventos ocorridos naquele local. A mediana das várias CME é considerada usualmente como a CML.

As CME variam bastante de evento para evento para todos os poluentes. Coeficientes de variação de 0,75, ou superiores, têm sido obtidos como valores típicos (e.g. FHWA, 1988).

A distribuição lognormal, com algumas exceções, parece representar bem as CME e CML para vários poluentes (FHWA, 1988; Hvitved-Jacobsen & Yousef, 1991; Smullen et al., 1999).

2.7.2 Estimativa das cargas poluentes

A estimativa das cargas ou massas de poluentes é fundamental para avaliar impactes ambientais no meio recetor e perspetivar medidas de minimização dos impactes no ecossistema ou conceber sistemas tratamento de escorrências rodoviárias.

Diversos poluentes (e.g. metais pesados e micropoluentes) podem apresentar concentrações reduzidas nas escorrências rodoviárias; contudo, face aos volumes e tempos de produção consideráveis, a massa total destes poluentes no meio recetor pode ser significativa.

As cargas poluentes podem ser entendidas como taxas de emissão de poluentes, sendo as mais comuns as relativas ao comprimento do troço de estrada (usualmente g/km.ano), por área (g/m².ano) ou por veículos (g/veículo/km).

Para a estimativa da carga poluente, em termos de massa libertada por área da bacia de drenagem anualmente, considera-se a seguinte equação:

$$CPM_i = (CML_i) \frac{P}{1000} (c_e)(FC) \quad \text{Eq. 2.6}$$

Onde:

CPM_i - Carga poluente anual do parâmetro i [ML⁻²T];

CML_i - CML do parâmetro i [ML⁻³];

P - Precipitação média anual do lugar [L];

FC - Fator de correção, considerando eventos que não ocasionam precipitação.

Para a estimativa da carga poluente, em termos de massa de poluente que é libertada anualmente, por km de extensão do troço, aplica-se a seguinte equação, considerando bacia de drenagem de área retangular:

$$CPC_i = (CPM_i) \frac{A_{bd}}{c} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Onde:

CPC_i - Carga poluente anual do parâmetro i [$ML^{-1}T$];

c - Comprimento da bacia de drenagem [L].

Para a estimativa da carga poluente, em termos de massa de poluente que é libertada por veículo por km que este atravessa no troço estudado, considera-se a seguinte equação:

$$CPVC_i = \frac{(CPC_i)1000}{0,5(TMDA)365} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Onde:

$CPVC_i$ - Carga poluente anual do parâmetro i [$M(\text{veículos})^{-1}T$].

2.8 Transporte de poluentes nos eventos de precipitação

A concentração de poluentes e o caudal, portanto a massa de poluente, varia ao longo do evento de escorrência, sendo assim fundamental conhecer todas as variáveis e as suas tendências no tempo.

Nas rodovias os poluentes são transportados principalmente por via hídrica ou por via atmosférica.

Na Figura 2.5 apresenta-se um gráfico de barras onde se evidencia a divisão do transporte de poluentes entre o *spray* e nas escorrências rodoviárias de um pavimento convencional (adaptado de Ramisio, 2007; POLIMIT, 2002).

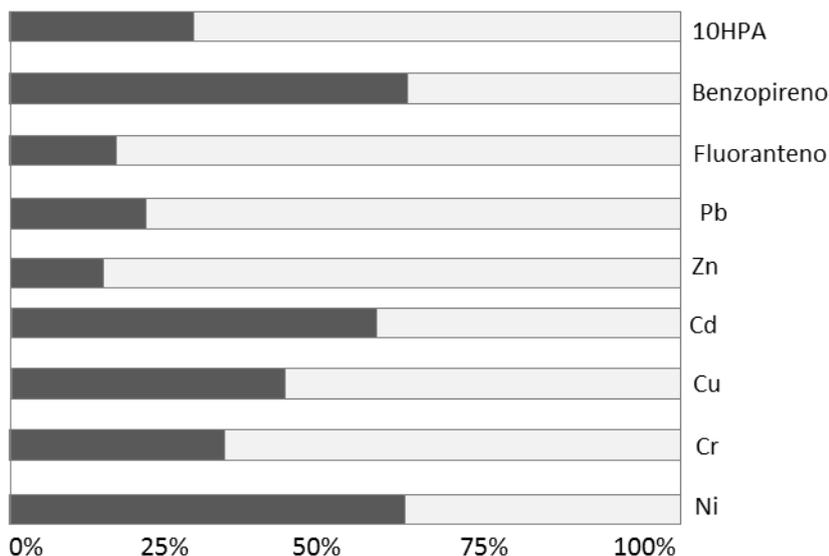


Figura 2.5: Transporte de poluentes (escorrência a negro e *spray* a cinza) pelos pavimentos betuminosos.

Os níveis de precipitação e o caudal de escorrências rodoviárias gerado determinam o movimento de poluentes na bacia de drenagem e a sua posterior descarga no meio recetor.

No decorrer dos eventos de precipitação, e imediatamente a seguir, o transporte por via hídrica é preponderante, condicionando e arrastando os poluentes atmosféricos para a bacia de drenagem e dissolvendo e lixiviando os poluentes que foram acumulados na superfície da bacia de drenagem.

No decorrer dos períodos secos, uma fração dos poluentes gerados na proximidade da bacia de drenagem ou transportados por via atmosférica (como os aerossóis marinhos), porventura de origens distantes, sob a forma de poeiras ou aerossóis, pode ser depositada na bacia de drenagem, contribuindo assim para a carga poluente nas escorrências rodoviárias. Esta carga exógena tende a ser superior com uma menor intensidade de tráfego, já que a turbulência gerada pelo movimento do tráfego tende a diminuir a deposição destas partículas.

Na Figura 2.6 estão representados os principais mecanismos de transporte relevantes para a produção de escorrências rodoviárias (adaptado de Ramísio, 2007; POLIMIT, 2002).

É fundamental compreender a precipitação e o regime pluviométrico, em termos gerais, para interpretar a problemática das escorrências rodoviárias. As características da precipitação - em termos da variabilidade de altura, intensidade e duração - por condicionarem as concentrações, as cargas poluentes e os impactes decorrentes.

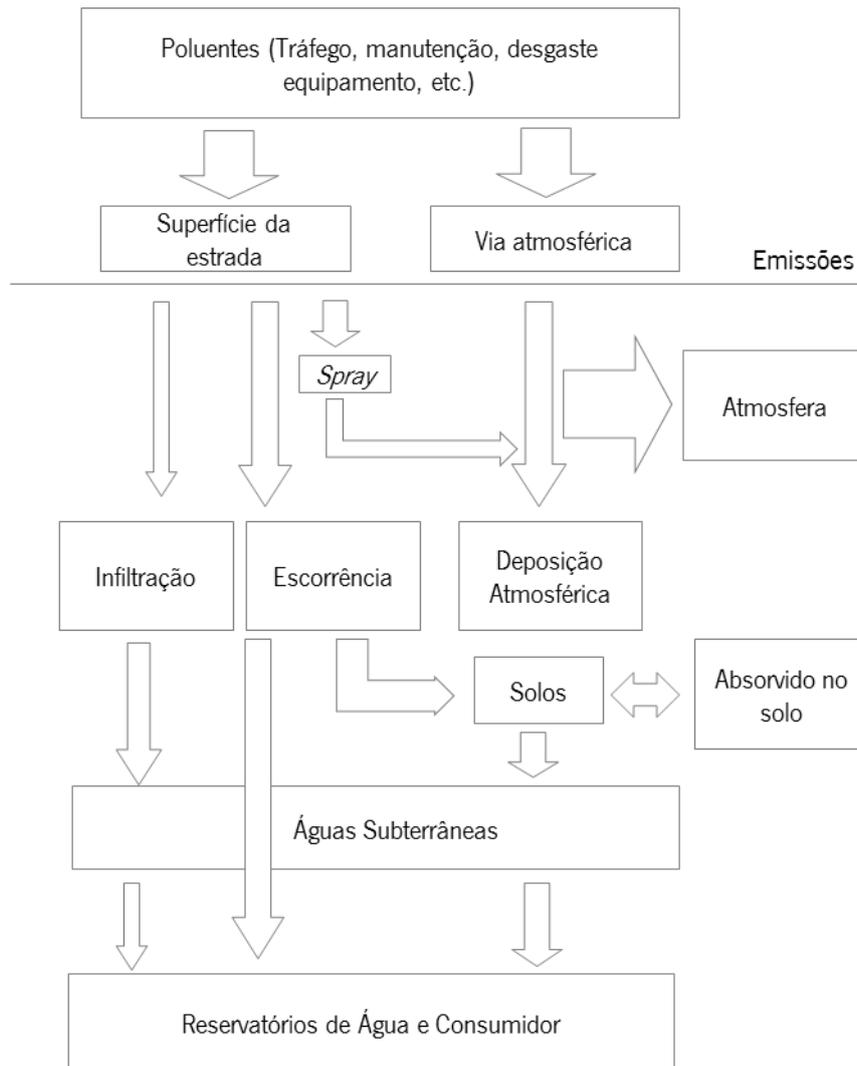


Figura 2.6: Esquema com os principais mecanismos de transporte relevantes para a produção de escorrências rodoviárias.

Para o efeito, ao nível quantitativo, num evento de precipitação é relevante interpretar a evolução da intensidade da precipitação e a respetiva produção de caudal de escorrência (*vd.* respetivamente, hietograma e hidrograma na Figura 2.2), permitindo este, com a variação temporal das concentrações, estimar as cargas de poluentes no decorrer dos eventos de precipitação.

No estudo das características e da poluição das escorrências rodoviárias não é adequado considerar as chuvadas de elevado período de retorno como sendo aquelas mais relevantes (Barbosa & Hvitved-Jacobsen, 1999). Nestas circunstâncias, as concentrações e as cargas são tendencialmente muito reduzidas considerando a lavagem significativa que rapidamente acontece no início do evento de precipitação.

Para analisar as características das escorrências rodoviárias geradas, incluindo questões associadas ao transporte e impactes, é necessário fazer sobressair a independência entre duas chuvadas

consecutivas (eventos de precipitação distintos). Entre dois eventos de precipitação consecutivos insere-se o Período Seco Antecedente (PSA).

Deve ser definido um valor mínimo de PSA para os eventos de escorrências rodoviárias, permitindo assim relacionar a escorrência rodoviária não só com o respetivo evento de precipitação mas igualmente como função dos impactes a jusante.

Relativamente a estudos sobre PSA, Hvitved-Jacobsen e Vollertsen (2005) propõem um PSA entre eventos de 1-2 horas em intervalos de 4-5 horas ou superiores.

Dunkerley (2008) refere que valores entre 6 a 8h de PSA são usualmente adotados para garantir a interdependência entre eventos de precipitação. Também Wright Water Engineers e Geosyntec Consultants (2009) referem que eventos de precipitação distintos devem ter uma separação de tempo seco superior a seis horas.

Em face do que foi referido, relativamente a eventos de escorrências rodoviárias é necessário estabelecer um PSA dilatado para se cumprir a interdependência entre eventos.

Num polutograma (*vd.* Figura 2.7) representa-se a variação no tempo do transporte de uma substância dissolvida ou em suspensão numa escorrência rodoviária. O polutograma pode-se expressar em termos de concentração (relevante para perspetivar efeitos agudos) ou de massa (pertinente nos efeitos cumulativos e para balanços de massa).

O polutograma - em termos de concentração ou de carga - está sujeito ao hidrograma, definindo este a evolução temporal do caudal de escorrência rodoviária. A combinação destes num determinado evento de precipitação é uma base essencial para estudos associados a contaminação em escorrências rodoviárias (Hvitved-Jacobsen & Vollertsen, 2005).

Apesar da dispersão pelo tráfego de veículos, no decorrer dos períodos secos dever-se-á verificar uma acumulação crescente de poluentes na plataforma da estrada e em toda a bacia de drenagem até ocorrer o processo de lavagem inerente a um evento de precipitação.

Após o início dos eventos de precipitação, é frequentemente observado que no primeiro volume da escorrência, ocorre uma concentração elevada dos poluentes num período curto de tempo, fenómeno conhecido como *first-flush* ou primeiro fluxo (Sansalone & Buchberger, 1997; Brix et al., 2010; Hvitved-Jacobsen et al., 2010).

O primeiro fluxo tem sido referenciado em numerosos estudos de investigação sobre escorrências rodoviárias (Gupta & Saul, 1996; Saget et al., 1996; Bertrand-Krajewski et al., 1998; Barrett

et al., 1998; Deletic, 1998; Sansalone & Buchberger, 1997; Furumai et al., 2002; Mangani et al., 2005; Flint & Davis, 2007; Kayhanian & Stenstrom 2008; Barco et al., 2008; Brix et al. 2010; Hvitved-Jacobsen et al. 2010; Kayhanian et al., 2012).

O fenómeno do primeiro fluxo é mais sentido para os poluentes dissolvidos do que para aqueles que estão associados a matéria particulada.

Este fenómeno faz-se sentir com mais intensidade em bacias mais impermeáveis e, sobretudo, quando os PSA são mais dilatados.

Com o decorrer do evento, após a lavagem da plataforma das rodovias, as concentrações descem até atingir um patamar com as concentrações de fundo.

Na Figura 2.7 apresenta-se um polutograma genérico, apresentando o que deverá suceder aquando da ocorrência de um fenómeno do primeiro fluxo.

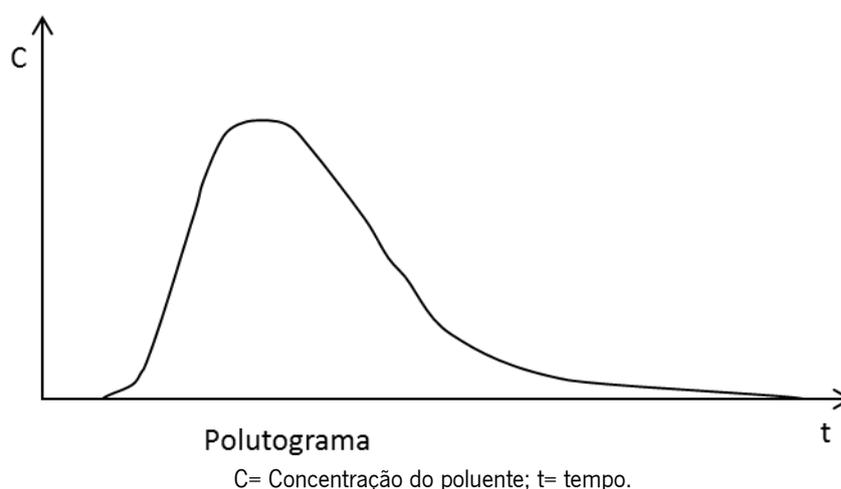


Figura 2.7: Polutograma onde se evidencia o fenómeno do primeiro fluxo.

O gráfico da Figura 2.7 evidencia que em monitorizações de escorrências rodoviárias só uma amostragem espaçada no tempo de amostras discretas poderá possibilitar esta avaliação e quantificação.

Atendendo à carga superior de poluentes, nesta fase inicial do evento de escorrência, o primeiro fluxo torna-se assim fundamental no estabelecimento dos critérios de dimensionamento de sistemas de tratamento de escorrências rodoviárias (Kayhanian & Stenstrom, 2005). Por exemplo, ao estabelecer-se uma determinada altura de precipitação inicial - e.g. 12,7mm como se indica em Barrett et al. (1995b) - que deverá ser capturada e tratada (e.g. em bacias de infiltração), antes de ser descarregada no meio recetor.

É interessante avaliar a existência do primeiro fluxo nos eventos de escorrência amostrados, o que pode ser alcançado através da relação entre a carga relativa poluente transportada por volume relativo acumulado.

Ramísio (2007) caracteriza sistematizadamente as questões fundamentais associadas ao transporte de poluentes nas escorrências rodoviárias e processos associados, servindo de base bibliográfica para o presente ponto e seguinte.

Para um determinado evento de escorrência rodoviária, para determinar o volume relativo acumulado (V_{ra}), considere-se o hidrograma e o polutograma, num determinado instante t , como está patente na equação seguinte:

$$V_{ra} = \frac{\sum_{j=1}^i V_j}{\sum_{j=1}^n V_j} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Onde:

V_{ra} - Volume relativo acumulado [L^3];

i - Número de intervalos até ao instante em análise;

j - Intervalo;

n - Número total de intervalos analisados no evento;

V_j - Volume de escorrência no intervalo j [L^3].

A massa integral relativa de poluente transportada (M_{ra}) pode ser equacionada de igual forma:

$$M_{ra} = \frac{\sum_{j=1}^i C_j V_j}{\sum_{j=1}^n C_j V_j} \quad \text{Eq. 2.10}$$

Onde:

c_j - Concentração do poluente analisado no intervalo j [ML^{-3}].

Considerando a razão entre o valor acumulado num determinado instante e o valor global verificado no final do evento, podemos definir as variáveis adimensionais Massa relativa (M) e Volume relativo (V). A variação da massa acumulada ao longo do tempo pode ser representada em função do volume acumulado por:

$$M = f(V) \quad \text{Eq. 2.11}$$

São encontradas diversas metodologias de verificação e quantificação do primeiro fluxo (Crabtree et al., 2008b). Saget et al. (1986) contestam até a relevância deste fenómeno.

Diferentes critérios podem ser aplicados para definir-identificar o primeiro fluxo, nomeadamente com base na carga poluente acumulada. Refiram-se os seguintes, entre os mais comuns:

- A inclinação inicial da curva $M = f(V)$ é superior a 45° (Geiger, 1987).
- Pelo menos 80% da carga poluente é transportada nos primeiros 30% do volume da escorrência (Saget et al., 1996; Bertrand-Krajewski et al., 1998).
- Pelo menos 50% da carga é transportada nos primeiros 20% do volume de escorrência (Hvitved-Jacobsen & Yousef, 1991).

Um método eficaz para verificar o primeiro fluxo e avaliar a sua extensão, compatível com todos os métodos anteriores, é representar o transporte de poluente (em termos da sua carga acumulada) com o volume de escorrência acumulada, conforme se evidencia no gráfico apresentado na Figura 2.8.

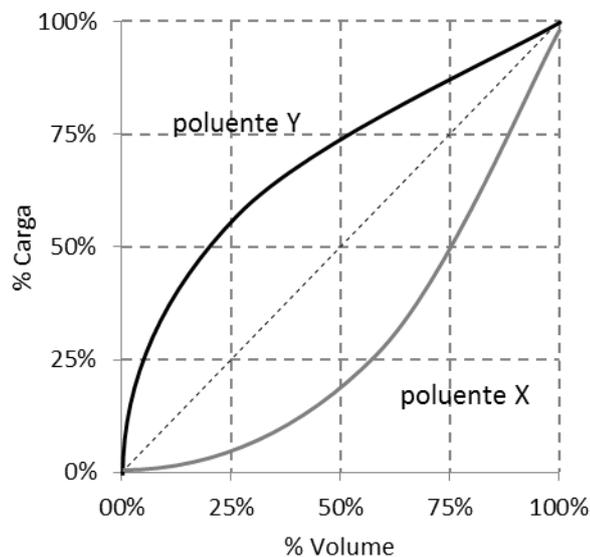


Figura 2.8: Tipo de gráfico útil para verificar a ocorrência de primeiro fluxo e sua extensão.

Aquando da ocorrência de um primeiro fluxo num evento de escorrência rodoviária, a progressão da curva das cargas poluentes acumuladas, face ao volume acumulado, deve seguir uma curva acima da diagonal, similar à apresentada no gráfico da Figura 2.8 para o poluente Y, mais ou menos inclinada no início, assim o primeiro fluxo seja mais ou menos intenso. No gráfico da Figura 2.8 nitidamente não ocorre primeiro fluxo para o poluente X.

2.9 Impactes ambientais

A avaliação dos impactes causados por escorrências rodoviárias nos meios recetores permanece um tema complexo que precisa de considerar a variabilidade do volume e da qualidade, assim como a localização da descarga e as características do meio recetor (Vieira et al., 2013).

Numa investigação realizada nos EUA pela EPA, estimava-se que 4% dos impactos em zonas húmidas e rios, 7% em águas costeiras e lagos, e 11% dos impactes em estuários foram causados por escorrências urbanas (FHWA, 1996).

Num estudo de impacte ambiental relativo a estradas, os descritores ambientais associados à qualidade da água e à ecologia aquática são os de mais difícil análise.

Até atingir o meio hídrico ou o solo, os poluentes das escorrências rodoviárias podem diminuir a sua concentração, por interações físicas, químicas e/ou biológicas, entre outras: diluição com outras fontes/origens; reações químicas e biológicas (e.g. no sistema radicular das plantas); adsorção e retenção na vegetação e nas partículas do solo.

Alguns fatores que condicionam esta atenuação são, entre outros: distância entre a descarga no terreno e o lançamento no meio hídrico superficial; características do terreno (coberto vegetal e quantidade de matéria orgânica e tamanho das partículas do solo); morfologia, inclinação, permeabilidade e rugosidade do solo.

Dependendo das características da precipitação, do decorrente evento de escorrências rodoviárias, da estrada, sistema de drenagem e do meio recetor, as escorrências rodoviárias quando afluem ao meio hídrico recetor poderão causar impactes ambientais negativos - agudos e/ou crónicos - no seu estado químico e no seu estado ecológico (Luker & Montague, 1994; Maltby et al., 1995; Ellis & Mitchell, 2006; Bruen et al., 2006; Kayhanian et al., 2007; Crabtree et al. 2008a; Opher & Friedler 2008). Segundo Khan (2006) os impactes podem ocorrer em vários compartimentos ambientais, como no meio hídrico subterrâneo e principalmente no meio hídrico superficial. Também podem afetar zonas saturadas e não saturadas do solo.

Assim, os requisitos para a drenagem urbana e rodoviária tiveram de sofrer uma evolução nos últimos anos, incluindo-se critérios relativos à proteção dos meios hídricos recetores de impactes ambientais decorrentes (Marsalek, 1999).

Para prever o impacte produzido pela exploração de infraestruturas rodoviárias, ao nível das suas escorrências, são utilizados modelos de previsão da qualidade da água. A modelação de

escorrências rodoviárias, mais simples ou mais complexa, simula, em primeira instância, as concentrações dos poluentes das escorrências rodoviárias. A partir desta pode estimar o impacte ambiental das escorrências rodoviárias nos meios hídricos recetores, tendo por base as suas características hidromorfológicas e a qualidade da água.

Para avaliar o efetivo impacte ambiental gerado pelas escorrências rodoviárias, deve ser realizada a monitorização periódica dos meios hídricos afetados ou potencialmente afetados, como é estabelecido nas Declarações de Impacte Ambiental (DIA). Esta monitorização deveria igualmente contribuir para validar os modelos de previsão utilizados nos Estudos de Impacte Ambiental (EIA).

O impacte ambiental potencial das escorrências rodoviárias deve ser estudado avaliando simultaneamente o seu conteúdo poluente e as características do meio recetor.

A concentração dos poluentes, a forma dissolvida ou particulada e a taxa de assimilação pelos organismos aquáticos afetam a intensidade do impacte.

Por exemplo, como já se referiu (ponto 2.5.1) muitos dos poluentes estão particulados ou associados a partículas sólidas, pelo que, relativamente a estes, os meios hídricos subterrâneos estão mais salvaguardados. Já os poluentes solubilizados podem atingir mais facilmente as águas subterrâneas. Os impactes nas águas subterrâneas estão naturalmente condicionados pela geologia e hidrogeologia do solo.

Alguns tipos de hidrocarbonetos são muito móveis e podem ser transportados a grandes distâncias nas águas subterrâneas ou nos solos. Assim, atendendo a esta mobilidade, a uma elevada persistência por apresentarem pouca biodegradabilidade e toxicidade, alguns hidrocarbonetos podem causar impactes ambientais significativos no meio recetor.

Os impactes dos poluentes dependem muito das características do meio hídrico superficial recetor, por exemplo nos seguintes níveis:

- Condições ecológicas, e.g. uma zona sensível exige melhor qualidade das águas afluentes.
- Estado químico, e.g. a dureza diminui a toxicidade dos metais pesados (Barbosa, 2002).
- Regime hidrológico, e.g. um caudal superior de uma linha de água tem um efeito de diluição.
- Estado hidromorfológico, e.g. uma maior velocidade de escoamento permite um melhor rearejamento/capacidade de autodepuração ao nível da matéria orgânica biodegradável.
- Usos da água, e.g. próximo de captações de água para consumo humano.

Os impactes na qualidade da água podem ser classificados como diretos ou indiretos.

Os impactes diretos decorrem da alteração química da água com reflexos no seu estado ecológico, atendendo por exemplo aos efeitos tóxicos e cumulativos na cadeia trófica de alguns poluentes.

Vários estudos têm sido realizados sobre os efeitos tóxicos das escorrências rodoviárias (Gjessing et al., 1984; Boxall & Maltby, 1995; Marsalek et al., 1999; Kayhanian et al., 2008b). Os poluentes de maior destaque incluem o Cl, diversos HPA e metais pesados como o Cu, Zn e Pb (Maltby et al., 1995; Dorchin & Shanas, 2010).

Na Tabela 2.8 apresenta-se o potencial poluente no solo e águas subterrâneas de alguns poluentes pertinentes no âmbito do projeto POLMIT (adaptado de POLMIT, 2002).

Tabela 2.8: Síntese dos resultados da monitorização de solos e águas subterrâneas obtidos em 14 casos de estudo.

Grau de evidência	Potencial Poluente	Poluente	
		Médio	Alto
Solo	Cd, Cu, Zn, HPA	Pb	Hidrocarbonetos
Águas subterrâneas	Cd, Cr, Cu, Zn	HPA	Cl, Hidrocarbonetos

Efeitos agudos nos organismos aquáticos afetados podem decorrer de derrames acidentais na rodovia e de determinados metais pesados e poluentes orgânicos presentes nas escorrências rodoviárias. Na avaliação de impactes ambientais agudos, com origem em escorrências rodoviárias, é fundamental conhecer as concentrações nos troços avaliados, sendo relevante o valor máximo de concentração que pode ocorrer num evento de precipitação. Estão associados a eventos de precipitação de curta duração.

Os impactes indiretos poderão ser causados pelos sedimentos que se acumulam nos leitos dos meio hídricos, zonas de alimentação e reprodução de diversos organismos aquáticos.

Efeitos crónicos decorrem geralmente da acumulação de poluentes nos tecidos dos organismos. Para avaliar estes efeitos crónicos, ou cumulativos, é fundamental perspetivar as cargas poluentes.

Os níveis de poluição das escorrências rodoviárias podem ter influência no balanço de oxigénio, contribuindo para a carência de oxigénio dos meios hídricos superficiais recetores. Isto pode ocorrer diretamente pela presença de matéria orgânica biodegradável ou, indiretamente, pela elevação dos níveis tróficos da água pela afluência de nutrientes presentes nas escorrências rodoviárias. Estes, em períodos

de luminosidade e de temperatura significativa, induzem um significativo crescimento de algas, que, em excesso, dão azo a carência de oxigénio, associada à matéria orgânica por elas produzida.

Para minimizar os impactos de escorrências rodoviárias devem ser instalados sistemas de tratamento, ou de retenção de poluentes, em diversas situações de maior acuidade ambiental ou de saúde pública (e.g. proximidade de captação de água para consumo humano no meio hídrico recetor).

Usualmente, os sistemas de tratamento são muito simplificados e baseiam-se essencialmente na remoção de sólidos particulados, através de sedimentação e/ou filtração (Wright Water Engineers & Geosyntec Consultants, 2009; Ramísio et al., 2011). A recolha-tratamento do primeiro fluxo é igualmente uma preocupação destes sistemas de tratamento.

Nos últimos anos, as características dos poluentes nas suas formas dissolvidas têm levado a uma maior atenção sobre o tratamento destes e ao desenvolvimento de novas soluções técnico-científicas (Ramísio & Vieira, 2007; Erickson et al., 2012).

2.10 Avanços na caracterização de escorrências rodoviárias

2.10.1 Estudos internacionais

Uma larga quantidade de dados têm sido recolhidos em diversos estudos experimentais a nível internacional, o que levou a um grande progresso na caracterização das escorrências rodoviárias. Contudo ainda há muitos desafios para enfrentar.

Foi realizada uma revisão de diversos estudos internacionais relevantes realizados nos últimos trinta anos, em quatro continentes, sobre as características qualitativas das escorrências rodoviárias.

Nos estudos de monitorização e investigação sobre escorrências rodoviárias ainda não se verifica uma uniformidade evidente nas diversas técnicas, ao nível da amostragem, dos procedimentos complementares de monitorização (i.e. número de amostras discretas, condições da amostragem, recolha de dados de caudal e precipitação), dos poluentes monitorizados, das análises físico-químicas (i.e. nos métodos analíticos, limites de deteção/limites de quantificação, controlo e garantia e de qualidade), da recolha de dados complementares (i.e. ao nível do troço rodoviário ou ao nível meteorológico e hidrológico) e do tratamento e análise de resultados (e.g. ainda não é evidente a adoção unânime do tipo/unidades de carga poluente).

Por outro lado, nos estudos consultados muitos dos dados disponibilizados são escassos, sobretudo ao nível de dados complementares.

Ainda assim, nos estudos internacionais sobre monitorização de estradas, são patentes algumas características relativamente similares, que se vêm consolidando nos últimos anos.

Ao nível hidrológico o número de eventos das campanhas de monitorização e a precipitação total é comum. Já as intensidades máximas de precipitação ou mesmo o PSA não são muitas vezes indicados.

A monitorização envolve a integração da amostragem automática e a medição de caudal e de precipitação. Entre outros fatores, para atender ao fenómeno do primeiro fluxo (este tem merecido mais atenção), a amostragem inclui subamostragens discretas ao longo dos primeiros momentos do evento. Para reduzir o número de análises, em diversos estudos estas amostras discretas são compostas ou integradas proporcionalmente ao período de amostragem ou caudal de escorrência. As amostragens simples ou pontuais parecem estar a ser muito menos aplicadas nos últimos anos.

Os parâmetros analíticos mais comuns são o pH, os sólidos (em termos de SST), a matéria orgânica (ao nível da) CQO e os metais pesados (sobretudo o Zn, Cu, Pb e Cd).

Ao nível de grupos de compostos orgânicos específicos e, em especial relativamente aos compostos tóxicos, os HPA têm beneficiado de uma atenção particular nos últimos anos.

Quando são incluídos nutrientes, verifica-se uma heterogeneidade significativa nos parâmetros associados ao N (i.e. NO_3 , NO_2 , NH_3 , NH_4^+ NTK e N total) e P (i.e. PO_4^- e P total) considerados nas análises, sendo os mais comuns o NTK o N total e o P total.

A salinidade e parâmetros associados só são considerados nesta área aquando da aplicação de sais de degelo (*vd.* ponto 3.1).

A dureza, ainda que não seja recorrente, já é mais determinada em alguns estudos sobre escorrências rodoviárias.

Apesar da relevância que pode assumir a diferença entre poluentes particulados ou dissolvidos, esta diferenciação não é efetuada na maioria dos estudos. Quando acontece é sobretudo ao nível dos metais pesados.

Contrariamente a outras águas residuais, as análises bacteriológicas, e.g. coliformes totais, são pouco comuns.

Ao nível laboratorial, é patente a melhoria do controlo e da garantia de qualidade, bem como a melhoria da aplicação de metodologias analíticas que diminuem os limites de deteção, sobretudo ao nível dos metais pesados.

No tratamento de resultados a CME parece ser já universal. Já a CML não é referida em muitos estudos.

Em alguns dos estudos consultados na Tabela 2.9 estão apresentadas as concentrações dos principais poluentes.

Da análise dos diversos estudos sobressaem algumas conclusões relativamente às características físico-químicas das escorrências rodoviárias.

Confirma-se uma variabilidade significativa em todos os poluentes. Com algumas exceções, a variabilidade encontra-se dentro de um intervalo expectável.

A variabilidade significativa da concentração dos poluentes em diferentes locais é resultante de muitas variáveis isoladas ou que interagem entre si. Como já foi referido em pontos anteriores (e.g. ponto 2.2 e ponto 2.4), é difícil reconhecer as influências de múltiplas variáveis, como o tipo ou velocidade do tráfego, o regime de precipitação, o tipo de secção do troço, o tipo de pavimento, o período seco antecedente, as práticas de manutenção da rodovia ou uso e ocupação do solo na área envolvente (FHWA, 1987). Não é assim manifesto um padrão típico das características das escorrências rodoviárias.

Verificam-se características específicas entre diferentes locais, atendendo a particularidades dos troços monitorizados. Entre outras, sistema de drenagem; condições climáticas (incluindo padrão de precipitação); tipo de infraestruturas rodoviárias do traçado; condições de circulação (e.g. velocidade); operações de exploração e manutenção (e.g. fertilização das bermas). Para além de particularidades da área envolvente em termos de uso e ocupação do solo, nomeadamente aglomerados populacionais e parques industriais.

Sobrepondo a natureza estocástica (evidenciada pela aleatoriedade e inconstância) dos eventos de precipitação aos processos inerentes às fontes/acumulação de poluentes, depreende-se a grande variabilidade das características físico-químicas das escorrências rodoviárias. Não sendo detetados padrões ou tendências que correlacionem fiavelmente esta variabilidade com as variáveis que determinam as concentrações.

Tabela 2.9: Gamas da concentração de poluentes em escorrências rodoviárias detetadas em diversos estudos internacionais.

Referência	Tipo de valores referidos	SST	CQO	CBO ₅	N Total	P Total	Zn	Cu	Pb	Cd
		mg/L	mg O ₂ /L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
USEPA (1983)	CME	180	82	-	-	0,42	202	-	182	43
Driscoll et al. (1990a)	CME	142	114	-	1,89	-	329	-	400	-
Hvitved-Jacobsen et al. (1994)	Intervalo de concentrações (incluindo estradas urbanas e autoestradas)	30-100	25-60	-	1-2	0,2-0,5	125-500	-	50-150	-
Barrett et al. (1995b)	Intervalo de médias referidas em diversos estudos	45-798	14,7-272	12,7-37	4,1	0,113-0,998	56-929	5-40	50-150	0,5-25
Newberry e Yong (1996)	CME	45-798	-	12,7-37	-	0,113-0,998	-	-	73-1780	-
Smullen & Cave (1998)	Mediana de análises realizadas	54,5	44,7	11,5	1	0,26	129	0,0111	0,0507	-
POLMIT (2002)	CME	-	-	-	-	-	111-8091	1-1125	14-1115	0,3-6
Crabtree et al. (2004)	CME	<1,0-256	-	0,0280-0,458	-	-	21688	<4242	0,2-178	-
Mangani et al. (2005)	CME	-	-	-	-	-	1784	-	56,54	350,6
Kayhanian et al. (2007)	CME	59,1	88,7	-	-	0,18	111,2	21,1	12,7	0,44
Yufen et al. (2008)	CME	176,1	278,6	14,3	-	0,46	-	-	-	-
Davis & Birsh (2010)	CME	-	-	-	-	-	347	-	44,5	97,3

De facto, relativamente a escorrências rodoviárias é mais fácil prever e medir quantidade do que qualidade.

Dada esta variabilidade, para uma caracterização de escorrências rodoviárias mais fivelmente representativa dum dado troço de estrada, devem ser amostrados diversos eventos de escorrências rodoviárias. Esta parece ser já uma constatação posta em prática nos estudos realizados nos últimos anos, não sendo ainda unânime um número adequado de eventos ideais para o efeito.

O fenómeno do primeiro fluxo é referido recorrentemente. Porém ainda não se evidencia unanimemente uma metodologia para o quantificar.

Os sólidos são muito característicos nas escorrências rodoviárias, sendo o SST o parâmetro que na maioria dos estudos apresenta maior concentração.

A concentração de matéria orgânica pode ser significativa, sobretudo se atendermos ao efeito cumulativo no meio recetor.

A biodegradabilidade das escorrências rodoviárias é reduzida. Esta constatação decorre da análise dos estudos que, para além de um parâmetro indicador da matéria orgânica total (i.e. CQO ou COT), realizam a CBO_5 .

Os nutrientes azoto e fósforo apresentam uma concentração relativamente reduzida.

Apesar das suas concentrações, a relevância dos metais é evidente nos diversos estudos. Os metais estão presentes nas formas particuladas e dissolvidas, sendo mais significativas as suas formas particuladas, o que justifica que muitos sistemas de tratamento se baseiem na remoção de partículas por sedimentação e/ou filtração.

Nos estudos consultados, as concentrações mais elevadas referem-se ao Zn. Já os seguintes não são tão claros, evidenciando-se o Cu, o Cd e o Pb.

Assinale-se que os níveis de Pb têm decrescido exponencialmente, quando se comparam dados históricos.

Em estudos internacionais, a apresentação de cargas poluentes não é, usualmente, tão comum quanto a apresentação de CME. Por outro lado, verifica-se a apresentação de cargas poluentes em diversas unidades.

Na Tabela 2.10 apresentam-se cargas de poluentes anuais de escorrência rodoviárias em diversos estudos.

Tabela 2.10: Cargas de poluentes anuais de escorrência rodoviárias em diversos estudos.

Estudo	POLMIT (2002)	Kim et al. (2005)	Crabtree et al. (2008b)	Barrett et al. (1995b)	Barrett et al. (1995a)
Unidades	g/km.ano	g/m².ano	g/1000m².ano	kg/ha.ano	kg/ha.ano
SST	-	2,43	-	314 - 11862	3,3 - 229
CQO	-	1,19	1,36	14,7 - 272	4,0 - 169
COT	-	0,22	-	24-77	2,2 - 60
CBO₅	-	-	0,03	30,60 - 164	0,5 - 18,7
O&G	-	0,08	-	2,85 - 767	0,06 - 7,36
P total	-	-	-	0,6 - 8,23	0,01 - 0,48
Zn total	2479 - 51369	-	2,44	0,22 - 10,40	0,002 - 0,269
Cu total	9248 - 108893	-	0,66	0,030 - 4,67	0,001 - 0,043
Fe total	-	-	-	4,37 - 28,81	0,053 - 4,008
Pb total	7391 - 110984	-	-	0,08 - 21,2	0,001 - 0,112
Cd total	1 -10	-	0,00	0,0027 - 0,037	-
Cr total	14 -162	-	-	0,012 - 0,10	-

2.10.2 Estudos nacionais

Ramísio e Vieira (2011) referem que em Portugal há ainda um conhecimento reduzido dos poluentes de escorrências rodoviárias e uma falta de procedimentos estabelecido para o controlo deste tipo de poluição.

Já em 1999, Matos e Matos (1999) (citados em Barbosa, 1999) salientavam que em Portugal, contrariamente à hidráulica e à hidrologia, a quantidade e a qualidade das águas de escorrência rodoviárias só recentemente (à data) têm merecido a atenção das entidades competentes na conceção, no projeto, na construção, na exploração e na conservação das vias rodoviárias.

Os primeiros estudos e monitorizações de escorrências rodoviárias, em Portugal, começaram a ser realizados na década de 1990, no âmbito de Avaliações de Impacte Ambiental, na sequência da entrada em vigor do Decreto-Lei n.º 186/90, de 6 de junho (vigora atualmente o Decreto-Lei n.º 151-B/2013, de 31 de outubro). Neste diploma estatua-se que projetos rodoviários com determinadas características quantitativas e/ou qualitativas devem ser objeto de avaliação de impacte ambiental.

O primeiro estudo de monitorização mais sistematizado sobre escorrências rodoviárias ocorreu em Portugal em 1996-1998 (Barbosa, 1999), no âmbito de uma tese de doutoramento.

Segundo Barbosa e Antunes (2004), no início da década de 2000 ainda não se verificava uma prática sistematizada de monitorização das escorrências rodoviárias, nem de implantação e manutenção de sistemas de tratamento. Porém, esta é uma área que crescentemente tem granjeado a atenção das entidades associadas à conceção, construção e operação de rodovias e à proteção do ambiente.

Em Portugal, a partir de 1996, têm sido realizados diversos estudos de monitorização de escorrências rodoviárias, em diversos pontos do país, em diferentes condições de tráfego e de área envolvente aos troços monitorizados. (Santos, 2004; Leitão et al., 2005; Antunes & Barbosa, 2005; Barbosa et al., 2008a; Barbosa & Fernandes, 2009; Antunes & Ramísio, 2011; Ramísio & Vieira, 2011).

As características das escorrências rodoviárias monitorizadas em Portugal têm-se revelado relativamente idênticas aos estudos realizados internacionalmente. Podem-se assinalar contudo algumas características específicas. Entre estas a identificação de níveis de CQO e SST anormalmente elevados nas escorrências rodoviárias de zonas costeiras (Barbosa & Antunes, 2004; Antunes & Ramísio, 2011).

O planeamento e as metodologias de monitorização, análise e tratamento de resultados têm seguido o que é comum nos estudos internacionais. Também os poluentes considerados nos diferentes estudos seguem essa tendência.

Na Tabela 2.11 apresentam-se os resultados das análises às escorrências rodoviárias apresentados em diversos estudos de monitorização realizados em Portugal (adaptado de Barbosa & Whitehead, 2011).

Na generalidade, a gama de concentrações dos diversos poluentes e as características das escorrências rodoviárias estão em consonância com o que é referido na bibliografia internacional.

Os poluentes indicados como sendo os mais comuns e preocupantes são os metais pesados (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, por esta ordem), os HPA, os O&G e os SST (LNEC, 2002). Por estimular o crescimento de bactérias no meio hídrico, a matéria orgânica é também considerada relevante. A nível nacional a matéria orgânica tem sido analisada sobretudo ao nível da CQO e, mais pontualmente, ao nível do CBO₅.

Pela sua abrangência, os estudos realizados no âmbito do Projeto G-Terra devem ser destacados. Para além do estudo de monitorização realizado no troço da A25, outros quatro troços de estrada foram objeto de monitorização (Barbosa & Whitehead, 2011).

Tabela 2.11: Gama de concentrações de análises realizadas a escorrências rodoviárias em diferentes estradas portuguesas.

Estrada	IP4	A1	A2	A6	A25	IP6
Ano	1996-98	2002	2002-2003	2004	2003-2004	2005-2006
TMDA	6000	30299	15309	2918	13224 ²⁾	6539
N.º total amostras ¹⁾	73127	593	3686	23-80	25-40	647
N.º eventos	10	6	5/6	6	5	8
pH	5,9-7,2	6,3-7,4	6,5-7,5	6,6-7,7	7,0-7,8	4,4-7,5
Cond (µS/cm)	8,8-183,8	124-357	47-352	58-154	67,3-1790,0	132-722
Dureza (mg CaCO₃/l)	1,5-67,2	-	-	-	28,3-181,8	71,0-569,0
Alcalinidade (mg CaCO₃/l)	-	39,4-104,7	21,7-138,9	24-65	-	-
Cloretos (mg/L)	-	-	-	-	6,6-139,5	4,2-53,0
SST (mg/L)	<8-147	10,0-872	1,1-13,3	0,3-86,0	<5,0-295,0	11,0-1800,0
CQO (mg O₂/L)	-	-	-	-	<0,3-170,0	4,0-690,0
CBO₅ (mg O₂/L)	-	-	-	-	<2-66	1,0-20,0
NO₃ (mg/L)	-	-	-	-	<1,8-2,0	0,3-9,0
Zn (µg/l)	<50-1462	62-736	31-343	21-6410	<83-409	6,7-510,0
Cu (µg/l)	<1-54,3	27-76	<5-45	<5-21	<5,0-72,2	3,0-137,0
Pb (µg/l)	<1-199,5	2 58	<5-9	<5-9	<2,0-18,0	1,0-58,0
Cd (µg/l)	<0,1	<0,5	<5-2,4	<0,5	<0,192	<37
Cr (µg/l)	<0,1	-	-	-	<2,0-12,0	<1060
Fe (µg/l)	-	86-3030	<50-388	50-990	-	-
HPA (µg/l)	-	<0,05-0,08	<0,03	<0,05	-	-
Hidrocarbonetos Totais (mg/L)	-	-	-	-	-	0,1-0,7
O&G (mg/L)	-	3,2-40	<0,1-6,6	<3-36,5	-	0,0-1,0

1) O número superior é o total de amostras recolhidas, com medição de condutividade (cond) e pH; o número inferior descreve o parâmetro que foi medido em número mais reduzido de amostras, geralmente HPA, CBO5 e/ou óleos e gorduras, os quais se mostravam geralmente abaixo do limite de deteção; 2) Assumiu-se metade do valor do TMDA=27448, uma vez que a área pavimentada estudada abarca unicamente um dos sentidos.

Relativamente a outros estudos de monitorização feitos no âmbito do Projeto G-Terra, para além do presente, na Tabela 2.12 apresentam-se os resultados das análises às escorrências rodoviárias (adaptado de Barbosa & Whitehead, 2011).

Tabela 2.12: Intervalo de concentrações de análises realizadas a escorrências rodoviárias no âmbito do Projeto G-Terra.

Autoestrada	A22	A1	A3	A3
Concelho	Silves	Fátima	Santo Tirso	Ponte de lima
Ano	2009	2009	2009	2010
TMDA	19201	27746	42823	7849
N.º total amostras ¹⁾	57-76	37-73	72-80	73-80
N.º eventos de precipitação	9	11	10	10
pH	7,2-8,3	5,8-7,2	5,9-7,1	6,5-7,4
Cond ($\mu\text{S/cm}$)	85,0-355,0	58,0-288,0	44,1-148,0	33,0-209,0
Dureza ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	50,0 -158,0	19,0-255,0	9,0-58,0	10,0-87,0
Cloretos (mg/L)	4,0 -90,0	2,0-28,0	1,8-16,1	1,3-17,4
SST (mg/L)	2,5-220,0	0,3-350,0	0-76,0	0-159,0
CQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	6,3-226,0	14,4-330,0	0-70,5	4,0-256,0
CBO₅ ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	-	1,4-27,5	0-7,51	0,3-25,0
COT (mg/L)	6,0-38,0	6,4-72,0	0,9-16,7	0-59,0
N-Kjeldahl	0,5-10,0	0,2-5,0	0-9,4	0-12,0
Fe (mg/L)	0,280-6,627	0-7,192	0,0170-0,901	0,009-3,274
Zn ($\mu\text{g/l}$)	44-464	0-834	0-660,0	0-1000,0
Cu ($\mu\text{g/l}$)	9-46	0-51	0-82,3	0-45,0
Pb ($\mu\text{g/l}$)	9-49	2-58	0-122,0	-
Cd ($\mu\text{g/l}$)	ND	0,09-0,32	-	-
Cr ($\mu\text{g/l}$)	9-57	0-49	0-9,2	0-9,0
O&G (mg/L)	0,3-3,9	0-16,0	0,03-6,8	0-52,0

1) O número superior é o total de amostras recolhidas, com medição de condutividade e pH; o número inferior descreve o parâmetro que foi medido em número mais reduzido de amostras, geralmente HPA, CBO5 e/ou óleos e gorduras, os quais se mostravam geralmente abaixo do limite de deteção.

Da análise de diversos estudos realizados em Portugal nos últimos anos constata-se que efetivamente os poluentes presentes em escorrências rodoviárias numa concentração mais significativa e relativamente constante são os seguintes: Zn, Cu, Fe, SST e CQO.

Vieira et al. (2011) referem que em Portugal, face a legislação específica, a monitorização de escorrências rodoviárias deve basear-se nos seguintes parâmetros analíticos: pH, temperatura, SST, CBO₅, CQO, O&G, HPA, N, P, Zn, Cu e Pb.

Estes apresentam usualmente concentrações mensuráveis e, em diversas situações, superiores aos valores limites de emissão estipulados no Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto.

Para além das especificidades inerentes ao presente estudo, foram detetadas algumas particularidades em algumas monitorizações realizadas em Portugal.

Em Portugal, nos estudos onde os HPA foram considerados, as suas concentrações são relativamente reduzidas comparativamente a estudos realizados internacionalmente. Leitão et al. (2005) referem uma concentração de 0,05µg/L num troço de estrada da autoestrada A1, menor que o limite de quantificação (0,05µg/L) nas autoestradas A2 e A6. Uma investigação desenvolvida por Barbosa et al. (2007) detetaram uma concentração média significativa de HPA de 0,34mg/L numa lavagem realizada ao pavimento no Túnel da Gardunha na A23.

Num estudo de monitorização realizado na via rápida IP4, Barbosa (1999) detetou níveis superiores de zinco.

No troço estudado, de construção recente, estavam implantados guardas de segurança metálicas em zinco. Num estudo de monitorização realizado uns anos mais tarde, esta especificidade já não era evidente.

Gan et al. (2008) também referem o efeito de barreiras galvanizadas na concentração de Zn num estudo de monitorização de escorrências rodoviárias realizado na China.

CAPÍTULO 3. A PROBLEMÁTICA DA SALINIDADE NAS ESCORRÊNCIAS RODOVIÁRIAS

3.1 O efeito da aplicação de sais de degelo

A elevada salinidade em escorrências rodoviárias é muito referenciada em estudos de monitorização associados a troços de estradas com neve ou gelo, onde, no inverno, são aplicados sais de degelo (Waller & Hart, 1986; Muschack, 1990; Stotz & Krauth, 1994; Bäckström et al., 2004; Opher & Friedle, 2010; Merrikhpour & Jalali, 2013).

Os sais de degelo são sobretudo cloretos e acetatos, respetivamente:

- cloreto de sódio (NaCl), o mais comum; cloreto de cálcio (CaCl₂); cloreto de magnésio (MgCl₂);
- acetato de cálcio magnésio (CMA); acetato de potássio.

Os sais de acetato são os menos nocivos para o ambiente já que contêm ácidos fracos e biodegradáveis (Jongedyk & Bank, 1999).

Os cloretos dão origem a resíduos de cloretos contaminando a água subterrânea atendendo à sua elevada solubilidade (Howard & Haynes 1993; Cunningham et al. 2008).

Diretamente associados aos iões resultantes dos sais de degelo, para além da salinidade, outros parâmetros analíticos são afetados por elevação da sua concentração nas escorrências rodoviárias: a condutividade (parâmetro diretamente associado à salinidade e a todos os sais); os cloretos (i.e. pela aplicação de NaCl, CaCl₂ e MgCl₂); a dureza (CaCl₂, MgCl₂ e CMA).

Com a aplicação de CMA verifica-se também um aumento na concentração de matéria orgânica nas escorrências rodoviárias.

Com a aplicação de sais de degelo verifica-se uma significativa variação sazonal na concentração média de cloretos, Stotz e Krauth (1994) indicam concentrações de 36mg/L e 3921mg/L, respetivamente para as condições de verão e inverno.

Legret e Pagotto (1999) referem que a condutividade das escorrências rodoviárias é muito afetada pela aplicação de sal no inverno. Os referidos autores detetaram, numa das principais autoestradas francesas, uma variação de 190µS/cm no verão e até 3170µS/cm no inverno. Já num estudo realizado na Irlanda, Desta et al. (2007) referem concentrações de cloretos de 367mg/L, com uma condutividade correspondente de 7592µS/cm, tendo-se realizado a amostragem das escorrências rodoviárias na sequência da aplicação dos sais de degelo.

O pH e a alcalinidade são igualmente afetados pelos sais de degelo. Em concentrações vestigiais são também encontrados nas escorrências rodoviárias outros componentes como os metais pesados. Sansalone e Buchberger (1996) salientam o Pb que, apesar das concentrações mais reduzidas, poderá causar impactes superiores no meio recetor e ecossistemas associados.

Depois de aplicados na plataforma das estradas, os sais de degelo, em interação com as condições físicas do meio, com os materiais da bacia de drenagem e com outros poluentes depositados, poderão amplificar os seus impactes, o que justifica a análise dos efeitos nas características das escorrências rodoviárias.

Com a salinidade mais elevada, os metais pesados, usualmente mais associados às formas particuladas menos móveis, tendem a ter uma maior solubilização (Bäckström et al., 2004; Nelson et al., 2009), aumentando a sua mobilidade e podendo assim gerar maiores impactes no meio ambiente e na saúde humana.

Stotz e Krauth (1994) referem que um impacte físico ou estrutural, devido à presença de sais no pavimento impermeável, pode originar concentrações significativas de iões, cálcio e sulfato que se poderão combinar com outras substâncias formando materiais em argamassa.

Em investigações realizadas em laboratório Amini e Tehrani (2012), chegaram à conclusão que os sais de degelo podem provocar a degradação do asfalto do pavimento rodoviário, verificando-se um maior desgaste da sua camada superficial. Verifica-se uma menor adesão entre o asfalto e os agregados inertes.

Os sais de degelo, por corrosão, podem degradar a estrutura metálica de veículos, de pontes e de outras infraestruturas, incluindo a degradação das estruturas em betão armado (Rosenberg et al., 1989; Saassouh & Lounis, 2012).

O impacte do aumento da salinidade dos meios hídricos adjacentes a estradas onde são aplicados sais de degelo pode ser significativo. Opher e Friedler (2010) referem também que a salinidade, em geral, e o sódio, em particular, provocam efeitos nocivos na vegetação e na estrutura do solo.

Assim as escorrências rodoviárias com a aplicação/deposição de sais de degelo podem ter um impacte ambiental significativo direto ou indireto no meio recetor (i.e. solo e meio hídrico superficial e subterrâneo).

3.2 A problemática da deposição de aerossóis marinhos

O fenómeno da geração, transporte e deposição de aerossóis marinhos é uma componente natural e relevante do ciclo geoquímico, tendo sido estudada desde a década de 1950, e.g. Junge e Gustafson (1957) e Eriksson (1959) (citados em Gustafsson & Larsson, 2000).

A agitação da água do mar, na superfície da ondulação, cria finíssimas bolhas de água na espuma branca. À medida que essas bolhas rebentam, pequenos pedaços de sal são libertados para o ar formando assim os aerossóis de sal (Lewis & Schwartz, 2004). A quantidade de aerossol marinho gerado e transportado é proporcional à velocidade do vento junto à superfície do mar (Meira et al., 2008).

Os aerossóis constituídos por partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera compreendem uma faixa de tamanho entre 0,001 a 100µm. O aerossol marinho troposférico, sendo emitido pela água do mar em resultado da ação do vento, é essencialmente constituído por sal marinho (Castro et al., 1999).

Este mecanismo é mais efetivo na costa, na zona de quebra das ondas, onde partículas maiores e em maior número são geradas (Meira et al., 2006).

O comportamento do aerossol tem forte relação com as características do vento, aumentando as concentrações exponencialmente com a velocidade do vento. Este facto explica-se por haver um aumento do número de bolhas e da sua dimensão com ventos de velocidade superior (Fitzgerald, 1991).

Alguns estudos apontam que acima de um determinado patamar entre 3,0 e 7,1m/s, dependendo do estudo, a influência da velocidade do vento nas concentrações salinas aumenta significativamente (Spiel & De Leew, 1996; Piazzola & Despiau, 1997; Morcillo et al., 2000). Desta forma, alterações no regime de vento durante o ano refletem-se no comportamento do aerossol marinho.

Alterações na temperatura e na humidade podem igualmente influenciar nas concentrações de sais no aerossol marinho (Erikson, 1959, citado em Meira et al., 2006). Quando estas bolhas são geradas, rapidamente entram em equilíbrio com o ambiente e, dependendo da temperatura e das condições de humidade relativa, podem originar soluções salinas ou cristais de sal (Zezza & Macri, 1995). Este sal apresenta uma constituição de acordo com o sal do mar que o originou.

Na Figura 3.1 apresentam-se os principais processos associados à produção de aerossóis marinhos a partir da água do mar.

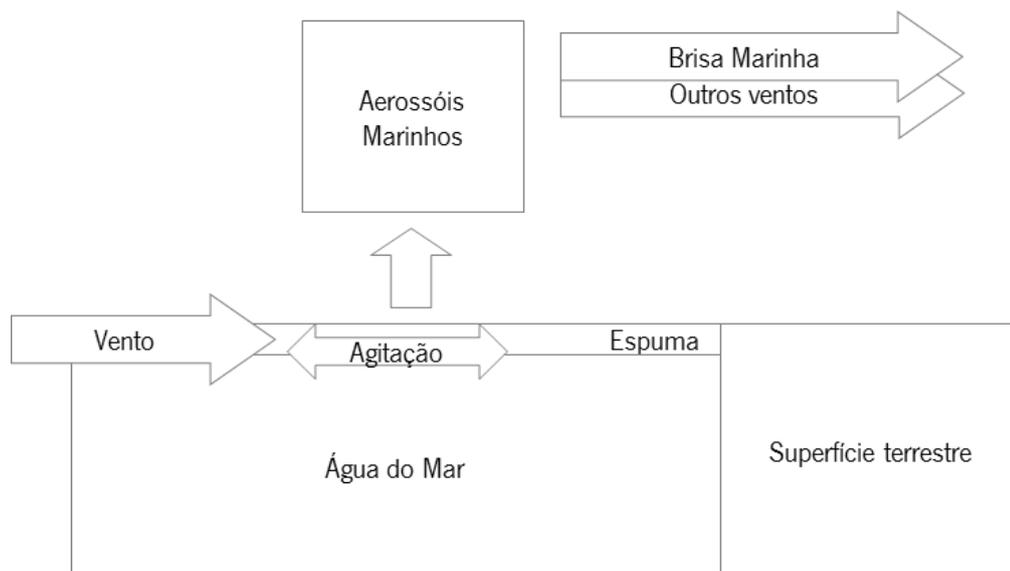


Figura 3.1: Processos associados à produção de aerossóis marinhos no mar junto à costa.

A água do mar apresenta uma salinidade muito significativa, superior a 30000mg/L. Para além dos cloretos, sódio e sulfatos, outros iões, como o Mg^{2+} e o Ca^{2+} , também estão presentes numa concentração elevada. Isto confere à água do mar uma dureza muito significativa.

Na Tabela 3.1 apresentam-se as principais concentrações iónicas da água do mar (adaptado de Dickson & Goyet, 1994).

Após a sua produção, o aerossol marinho é transportado para a superfície terrestre pelo vento. No decorrer do transporte, as partículas que compõem o aerossol marinho depositam-se nas superfícies que intercetam.

Tabela 3.1: Concentrações iónicas comuns na água do mar.

Iões	Concentração (mg/L)
Cl^-	20559
SO_4^-	2882
Br^-	71
F^-	1,3
Na^+	11456
Mg^{2+}	1364
Ca^{2+}	437
K^+	424
Sr^{2+}	8,1
HCO_3^{2-}	114
HCO_3^-	16
OH^-	0,2

Muitos fatores influenciam o mecanismo de deposição seca de componentes atmosféricos, envolvendo o transporte através do ar, o que é controlado principalmente por processos de difusão. Estes fatores são particularmente afetados pelas variáveis meteorológicas que controlam a transferência de espécies químicas em superfícies com diferentes níveis de eficácia. Fatores meteorológicos, como velocidade do vento, humidade relativa do ar, direção do vento e temperatura do ar, podem contribuir para aumentar a velocidade de deposição das partículas, aumentando a sua massa e densidade (Fitzgerald, 1991; Gustafsson & Franze'n 1996; Morcillo et al. 2000; Petelski & Chomka 2000; Cole et al. 2003; Hossain et al., 2011).

Ventos fortes permitem a partículas maiores atingir distâncias superiores antes se depositarem. Quando o vento aumenta de intensidade concentrações mais elevada de sal podem observar-se no mesmo local.

Da análise dos dados de Raes et al. (2000) infere-se que a quase totalidade destes aerossóis marinhos apresenta uma dimensão entre 2 e 20 μ m.

A distância percorrida desde o mar está dependente da massa das partículas, das características do vento, da presença de obstáculos na sua trajetória, da humidade relativa e da precipitação (Fitzgerald, 1991; Feliu et al., 1999; Morcillo et al., 2000).

A influência da humidade relativa na concentração de sal é particularmente importante, entre 50% e 70%, atendendo à humificação do sal, que aumenta o tamanho das partículas, que em eventos de precipitação são mais arrastados/depositados por esta (Cole et al., 2003).

O transporte e a deposição salina respetiva terão uma variabilidade significativa.

O transporte-deposição está fortemente correlacionado com o vento, com inerente imprevisibilidade. Logo, na geração de aerossóis no mar o vento vai ser determinante na dimensão das partículas, propriedade que depois influencia o transporte-deposição.

Ventos fortes produzem partículas maiores, capazes de percorrer maiores distâncias antes se depositarem, e aumentam a concentração salina nos aerossóis gerados (Gustafsson & Franze'n, 1996; Morcillo et al., 2000). Para além disso, terão de verificar-se ventos na direção da superfície terrestre.

Nas zonas costeiras tende a verificar-se um vento cíclico matinal, em direção à superfície terrestre, próximo da superfície: as brisas marítimas.

No início do dia, a superfície terrestre é aquecida mais rapidamente pelo sol do que a superfície marítima. O ar sob a superfície terrestre tende a ascender, criando uma baixa pressão no solo que atrai o ar mais fresco do mar. Ao pôr-do-sol, pode verificar-se um período de calma, no qual as temperaturas em terra e no mar são idênticas. De noite, como o oceano arrefece mais lentamente, a brisa desloca-se de terra, na direção oposta, mas é geralmente mais fraca já que a diferença de temperaturas é menor.

As brisas marítimas desempenham um papel relevante na qualidade do ar próximo da costa. Para Lopes e Pio (1999), atendendo ao facto de a maioria das indústrias, transportes e população se encontrarem próximos da orla costeira, as brisas marítimas constituem provavelmente as condições mesometeorológicas com maior impacte na qualidade do ar em zonas costeiras em Portugal. Referem ainda que, durante a ocorrência deste fenómeno de transporte, o sal marinho é arrastado para o interior do território nacional.

Atendendo à brisa marinha, deve verificar-se um maior transporte-deposição no início do dia. Por outro lado, este fenómeno ocorre anualmente com mais frequência no inverno, com ventos mais fortes. Assim, pode afirmar-se que tendencialmente o fenómeno da deposição salina é mais forte no início dos dias de inverno sobretudo se os ventos predominantes forem em direção à terra.

Outro tipo de ventos certamente contribuirá para o transporte de aerossóis marinhos. De acordo com Warneck (1999), estes aerossóis poderão ser transportados para longas distâncias.

Pio et al. (1996) referem que devido ao regime de ventos dominantes de oeste, as zonas costeiras portuguesas apresentam afluições significativas de aerossóis marinhos.

Putaud et al. (2004) referem que a concentração iónica - em termos de Na^+ , Cl^- e Mg^{2+} - é mais significativa que noutros países europeus continentais.

Servindo-se dos cloretos como parâmetro indicador (*vide* concentração elevada na Tabela 3.1) para avaliar deposição salina, é medida a Taxa de Deposição Salina (TDS). Esta refere-se à massa de cloretos depositada por área num determinado tempo, usualmente $\text{mg Cl}^- / \text{m}^2 \cdot \text{dia}$.

Na Tabela 3.2 apresentam-se TDS de estudos realizados internacionalmente numa variedade de ambientes, constatando-se uma grande variabilidade de intervalos de valores de TDS.

Tabela 3.2: TDS medidos numa variedade de estudos em diferentes ambientes, usando o método da vela húmida.

Ambiente marinho/País	TDS (mg Cl ⁻ /m ² .dia)	Distância ao mar (m)	Referência
Oceano Atlântico /Portugal	59-84	5600	Antunes e Barbosa (2005)
Oceano Atlântico/Nigéria	800 140	45 365	Ambler e Bain (1955) (citados em Meira et al., 2006)
Oceano Índico/Malásia	400 100	30 400	Mustafa e Yusof (1994)
Mediterrâneo/Espanha	111 7	20 170	Morcillo et al. (2000)
Oceano Atlântico/Brasil	460 6	10 1100	Meira (2004)

Para além de fatores ambientais muito associados à meteorologia, outros fatores como a cota de localização, a rugosidade do solo ou a existência de barreiras entre o mar e o ponto de medição (p.e. floresta e construções) podem provocar um decréscimo acentuado com a distância ao mar (Cole & Paterson 2004). O que está em consonância com estudos consultados onde a colocação de dispositivos a várias distâncias do mar o evidencia.

Para a concentração de alguns iões nos aerossóis marinhos outro fator a ter em consideração é a sua substituição por outros iões ao longo do seu transporte. Por exemplo, o cloreto é geralmente substituído por sulfato e nitrato de origem antropogénica (Ten Brink et al., 1997), em consequência do ataque pelos compostos gasosos ácidos, tais como o HNO₃ e/ou o H₂SO₄ e o seu precursor gasoso SO₂ (Keene et al., 1990; Sievering et al., 1991; Mamane & Gottlieb, 1992; Fenter et al., 1994; Ten Brink, 1998).

Outros estudos revelam que outros óxidos de azoto, tais como o NO₂, o N₂O₅ e o ClONO₂ também reagem com o NaCl, promovendo a volatilização do cloreto particulado (Livingston & Finlayson-Pitts, 1991; Laux et al., 1994; Vogt et al., 1996).

3.3 A salinidade em rodovias de zonas costeiras

O fenómeno de salinidade associado a escorrências rodoviárias, objeto essencial desta tese, é completamente diverso da salinidade decorrente da aplicação de sais de degelo. Na Tabela 3.3 é efetuada uma análise comparativa sucinta entre estes dois fenómenos.

Tabela 3.3: Análise comparativa entre dois fenómenos distintos de salinidade significativa em escorrências rodoviárias.

	Salinidade com origem sais de degelo	Salinidade de aerossóis marinhos
Aplicação	Antropogénica	Natural
Período de incidência	Inverno	De acordo com a variação da geração-transporte de aerossóis marinhos
Produtos	Acetatos (magnésio e potássio) ou Cloretos (sódio, cálcio, magnésio)	Cloreto de Sódio
Impacte no meio recetor do sal	O ambiente do meio recetor não está sujeito a esta salinidade pelo que poderá haver impactes significativos	Toda a envolvente do troço está sujeita à salinidade como o pavimento, estando o meio natural adaptado
Contaminantes acessórios	Resíduos no produto, cloretos e matéria orgânica (quando são aplicados sais de acetato)	Para além da salinidade e parâmetros associados, eventualmente matéria orgânica e mais efeitos dos metais pesados por sua dissolução

Estas diferenças sobressaíram num estudo de monitorização de escorrências rodoviárias numa secção de um troço da autoestrada A25, a 5km do mar. Barbosa e Antunes (2004) encontraram níveis relativamente elevados de matéria orgânica, para além da salinidade natural, em face da proximidade do mar.

O parâmetro indicador de matéria orgânica CQO aproximava-se dos níveis detetados em autoestradas de TMDA, muito superior ao do troço da A25 estudado.

Uma percentagem elevada das amostras de escorrências rodoviárias ultrapassou os limites de descarga de águas residuais (Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto), ao nível da CQO (Antunes & Barbosa, 2005).

Mais tarde, Barbosa et al. (2006) detetaram igualmente a mesma tendência num troço de estrada próximo de Peniche, a 1,1km do mar: concentração de matéria orgânica elevada, paralelamente à salinidade, em escorrências rodoviárias de rodovias de zonas costeiras.

Na Tabela 3.4 apresenta-se uma tabela comparativa entre a CML dos principais parâmetros analíticos considerados nos estudos (adaptado de Antunes & Barbosa, 2005; Barbosa et al., 2006).

Tabela 3.4: CML dos principais parâmetros analíticos considerados no estudo de escorrências rodoviárias no IP6 e na A25.

Parâmetro	Concentração média ¹ (mg/L); ² (µg/L)		CML (mg/L)		Cargas poluentes (kg/ha.ano)	
	IP 6	A25	IP 6	A25	IP 6	A25
Cond (µS/cm)	384,3	305,1	-	-	-	-
Sal¹	183	161	175,2	266,0	1580,6	2287,2
Cloretos¹	35,0	51,3	36,5	48,2	329,0	460,8
SST¹	235,6	49,3	224,7	44,7	2027,1	427,0
NO₃²⁻ 1	4,8	<1,8	3,1	0,8	27,9	7,4
CQO¹	173,2	84,1	195,9	83,0	1766,8	793,2
CBO₅¹	8,1	25	2,5	10	22,8	94,9
Zn²	77	194	0,08	0,205	0,69	2,0
Cu²	32	24,2	0,03	0,014	0,29	0,13
Pb²	10	3,2	0,01	0,005	0,08	0,05

Quando se comparam os resultados nos dois locais é possível observar factos interessantes. Alguns poluentes (e.g. SST e metais pesados) apresentam diferenças consideráveis. Por outro lado, parâmetros como a condutividade, a salinidade e a CQO, apresentam uma concentração significativa face a outros estudos de monitorização de escorrências rodoviárias realizados em Portugal, sendo relativamente da mesma ordem de grandeza nos dois estudos.

De facto, realizando uma análise estatística multivariada, aplicando ACP sobre as características físico-químicas de escorrências rodoviárias detetadas em estudos de monitorização realizados em Portugal, Barbosa et al. (2006) detetaram claramente padrões consistentes, diferentes entre as escorrências rodoviárias de zonas não costeiras e as escorrências rodoviárias de zonas costeiras. Entre estas parece evidente um padrão similar entre condutividade, salinidade e CQO.

Antes do estudo nacional de Barbosa e Antunes (2004) apenas foi encontrada uma referência à contribuição de aerossóis marinhos para a presença de cloretos em escorrências urbanas em Luca et al. (1990). Neste estudo, porém, não é indicado qualquer aumento anormal de outros parâmetros analíticos, para além daqueles diretamente vinculados a esta salinidade.

Em sentido contrário, são encontrados estudos, e.g. Schiff et al. (2003) e Atiyah et al. (2013), que referem a contribuição das escorrências rodoviárias para a poluição de águas costeiras.

Waller e Hart (1986) justificam que a deteção de cloretos no verão nas águas de escorrência urbanas na cidade de Halifax (Canada) é devido à desidratação do sal aplicado/depositado no inverno,

permanecendo este sob e sobre o pavimento rodoviário e suas fendas. Estes sais são lixiviados para a escorrência rodoviária no verão. Curiosamente o facto de Halifax ser uma cidade costeira não foi considerado na discussão de resultados.

Na pesquisa bibliográfica efetuada não foram encontrados estudos de monitorização/caracterização de escorrências rodoviárias ou urbanas em rodovias costeiras expostas.

Estando as áreas urbanizadas fortemente abrigadas do fenómeno de transporte/deposição de aerossóis marinhos, é natural não terem sido indicados níveis elevados de salinidade em diversos estudos de monitorização de escorrências rodoviárias realizados nessas áreas. Por outro lado, a concentração mais elevada de matéria orgânica nesses locais é inerente à urbanização do espaço.

Para além da distância do mar, o transporte de aerossóis marinhos e respetiva deposição salina deverá ser superior em espaço aberto, sem barreiras, como edifícios ou coberto vegetal, e a uma cota próxima do nível do mar.

Sal excessivo em ambientes terrestres podem levar à corrosão acelerada de materiais, salinização dos solos agrícolas, contaminação da água, necrose foliar e inibição do crescimento de plantas que têm baixa tolerância ao sal.

O ar enriquecido com os aerossóis marinhos causa deposição acumulativa de iões na superfície exterior das estruturas, podendo penetrar para o interior do material através de difusão iónica provocando a sua degradação. Estes ambientes carregados com sais são extremamente perigosos para os materiais, já que podem penetrar e cristalizar no seu interior, causando a deterioração da estrutura física (Soroka & Carmel 1987).

É conhecida a degradação de outras estruturas, como edifícios, pelos efeitos da deposição/exposição salina atmosférica que origina a corrosão do betão armado desencadeada pela presença de cloretos (*vd.* ponto 3.1).

Woodbridge et al. (1994) referem que, em situações extremas, em áreas com níveis freáticos elevados de elevada salinidade e onde a evaporação é superior à precipitação, a cristalização de sais à superfície do pavimento das rodovias tende a provocar a sua degradação, com consequências relevantes em termos da engenharia rodoviária: o material betuminoso é levantado e a sua adesão à base da estrada é destruída.

Em termos teóricos, a eventual degradação/desgaste da plataforma da estrada arrastará os materiais constituintes do betume. Como indicadores deste fenómeno podem referir-se os seguintes:

- Material particulado inerte, com origem nos agregados, correspondentes a grande parte dos pavimentos betuminosos, sendo expectável que este seja de dimensão reduzida, já que se sugerem microdegradações. Este material tenderá a refletir-se nos SST e na turvação da água.
- Essencialmente hidrocarbonetos vários de cadeia extensa, constituintes principais do betume, em termos de matéria orgânica agregada.
- Outros grupos ou compostos individuais de matéria orgânica, como os HPA, presentes em concentrações reduzidas no pavimento, mas com impactes significativos mesmo que em concentrações extremamente reduzidas.
- Metais pesados em concentrações reduzidas presentes no crude que dá origem ao betume e no agregado.

A elevada salinidade e os parâmetros associados presentes nas escorrências rodoviárias não causam impactes significativos no meio recetor, pois este está igualmente sujeito a esta salinidade. São os poluentes gerados pela eventual ação da salinidade nos processos ligados à libertação e transporte de poluentes que poderão induzir impactes no meio recetor, pela amplificação dos efeitos no meio ambiente.

Independentemente da ação que a evaporação poderá ter nos sais decorrentes da deposição salina, a seguir a um período seco antecedente, como os que ocorrem na Europa do sul em que a época de estiagem é longa, as escorrências rodoviárias podem apresentar elevadas concentrações de poluentes, pela lavagem dos poluentes entretanto acumulados (Barbosa, 1999).

Ainda assim, em contraponto à acumulação, nestes períodos secos antecedentes, em épocas de estiagem, onde se verificarem elevadas temperaturas, alguns compostos orgânicos tendem a diminuir a sua concentração por foto-oxidação e volatilização (Lopes & Dionne, 1998). De facto, é conhecida a temperatura elevada do pavimento rodoviário com a sua cor escura nestes períodos quentes. Contudo estas perdas tendem a ser muito mais efetivas para compostos orgânicos de pequena dimensão, mais voláteis e reativos.

Os compostos orgânicos que decorrem do pavimento, para além de estarem particulados, apresentam uma cadeia de carbono mais extensa, o que eleva o seu ponto de ebulição.

Por outro lado, é natural que em situações de temperaturas elevadas, o betume se torne mais liquefeito o que pode contribuir para a incorporação de poluentes na própria mistura betuminosa.

Pelo que foi exposto no presente capítulo, os processos associados ao aparecimento de salinidade nas escorrências rodoviárias de zonas costeiras, decorrem da sua geração no mar, do seu transporte e da sua deposição. São fenómenos complexos, dependentes de múltiplas variáveis independentes associadas a fatores meteorológicos ou a outros, que o presente estudo tenta compreender.

De facto a salinidade detetada em escorrências rodoviárias em zonas costeiras apresenta especificidades que ainda são desconhecidas pela comunidade científica a nível internacional. Estas características qualitativas particulares podem amplificar o impacte potencial no meio hídrico e no solo, recetores da poluição destas águas.

Assim, a importância e a necessidade de maior conhecimento deste tema é significativa, o que motivou a investigação científica inerente à presente tese.

CAPÍTULO 4. CASO DE ESTUDO

4.1 Caracterização da zona de estudo

4.1.1 Sublanço Gafanha da Nazaré - Pirâmides da Autoestrada A25

A autoestrada A25, autoestrada das Beiras Litoral e Alta, igualmente conhecida por autoestrada Aveiro/Vilar Formoso, é uma via rodoviária com uma extensão de 198km, que liga a fronteira Portuguesa, em Vilar Formoso, ao litoral Português, na Praia da Barra, atravessando o país de este a oeste.

Esta autoestrada apresenta um perfil transversal de duas vias por sentido (com uma via de lentos), sendo implantada, em grande parte da sua extensão, sobre o Itinerário Principal IP5, este em perfil de via rápida (2+1 vias). A autoestrada A25 foi concluída em 2006, tendo o sublanço Gafanha da Nazaré-Pirâmides, onde se localizava a secção em estudo, entrado ao serviço em 1999.

É atualmente uma autoestrada com portagens eletrónicas em todo o seu percurso, estando sob concessão da empresa ASCENDI, integrada nas Concessões Rodoviárias da Costa de Prata (de Aveiro a Albergaria-a-Velha) e das Beiras Litoral e Alta (de Albergaria-a-Velha a Vilar Formoso). A média ponderada de TMDA entre os vários sublanços da autoestrada A25, em 2010, foi de 15673 (veículos/dia) (INIR, 2011).

O estudo de monitorização das escorrências rodoviárias decorreu no sublanço Gafanha da Nazaré-Pirâmides, troço com aproximadamente 2,5km, situado entre os nós:

- Gafanha da Nazaré, Ílhavo, zona portuária (este), saída 2, quilómetro 5;
- Aveiro (centro) Pirâmides, saída 3, quilómetro 8.

Na Figura 4.1 apresenta-se a implementação da autoestrada A25 no território de Portugal continental e a localização do troço em estudo.

Este troço de estrada permite um estudo facilitado do tráfego que aí passa já que tem instalado um contador de tráfego.

Na Tabela 4.1 apresentam-se as principais características do tráfego rodoviário do referido troço da autoestrada A25, em termos de Tráfego Médio Diário Mensal (TMDM) no decorrer dos anos em que se realizou o estudo (INIR, 2009, 2010, 2011).

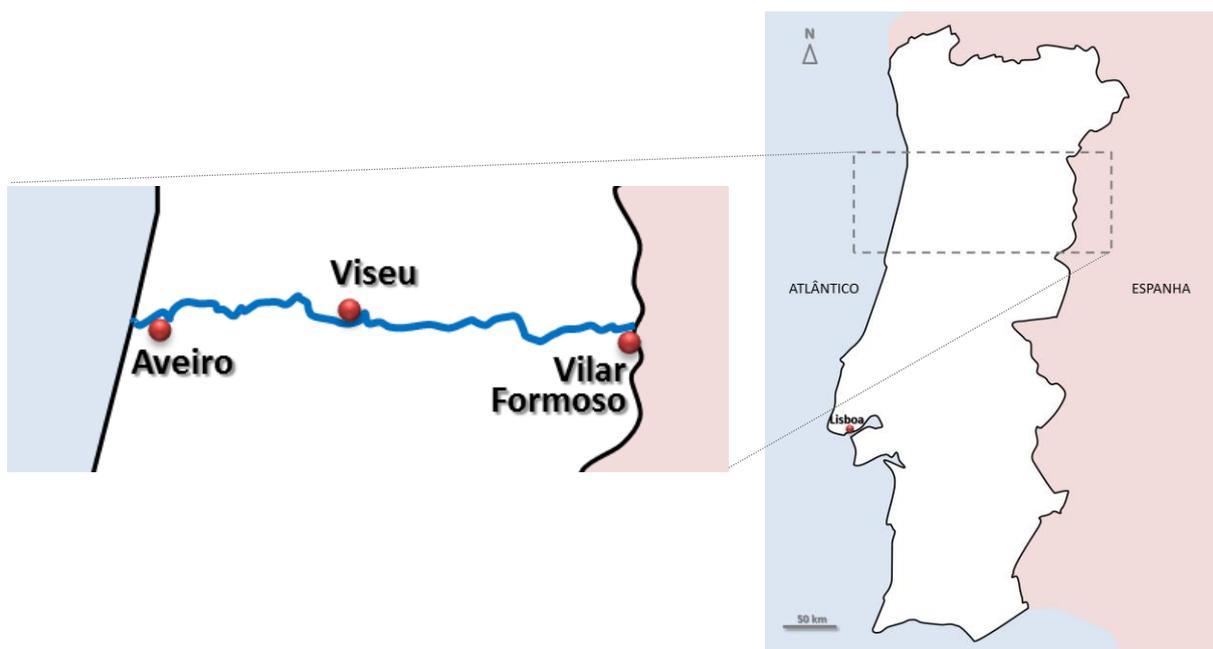


Figura 4.1: Implantação da autoestrada A25 no território de Portugal continental.

Tabela 4.1: Características do TMDM (veículos/dia) nos anos 2008, 2009 e 2010 e os respetivos TMDA (veículos/dia).

Ano	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez	TMDA
2008	27632	28624	28664	30229	29325	33140	40134	44072	33364	29764	28298	27830	31779
2009	27092	30517	31103	29591	31002	34052	41326	45914	34437	30737	28415	28628	32765
2010	28513	28589	30896	33250	33602	35102	43445	46709	36089	29548	30030	29648	33830

Na Figura 4.2 apresenta-se um gráfico da variação do TMDM em 2008, 2009 e 2010 no troço de estrada em estudo.

A nítida elevação do TMDM nos meses de verão, patente no gráfico da Figura 4.2, deverá estar associada ao tráfego em direção às zonas balneares próximas (*vd.* ponto 4.1.2). No mês de agosto verifica-se um aumento de tráfego, face à média, próximo dos 40%.

Entre 2008 e 2010 verificou-se um crescimento de tráfego no troço de estudo próximo dos 6,5%.

Tendo por base os dados da concessionária (ASCENDI, comunicação pessoal, 2008, 2009, 2010), a sexta-feira é o dia de semana que apresenta o maior TMD. Aos domingos o TMD é mais

reduzido, ainda que em muitos fins-de-semana essa diferença possa ser esbatida face aos restantes dias da semana, atendendo ao tráfego em direção às zonas balneares próximas.

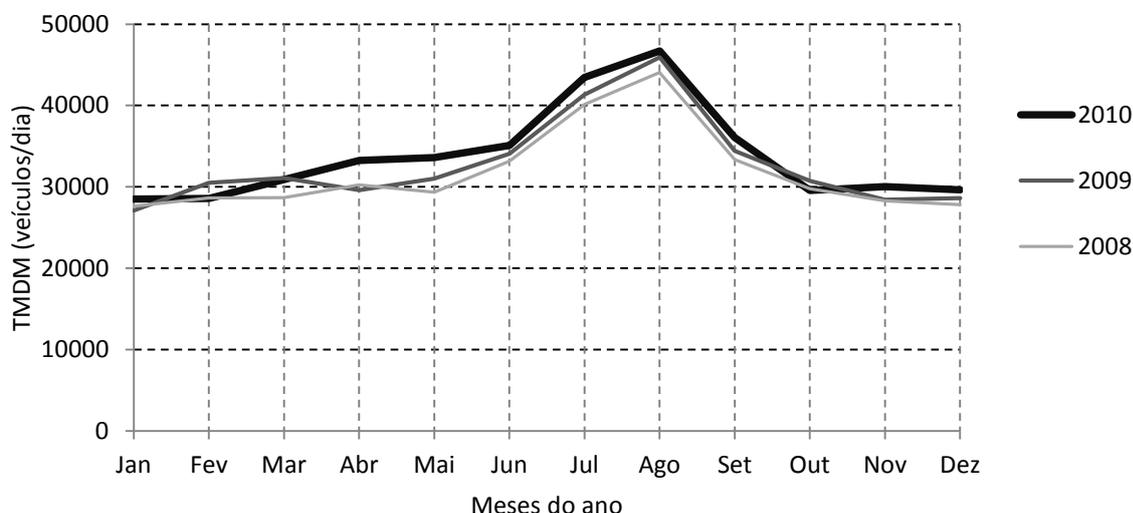


Figura 4.2: Gráfico da variação do TMDM no troço de estrada em estudo.

No período noturno, o tráfego reduz-se substancialmente comparativamente ao período diurno.

Com base em dados de tráfego recolhidos para o mês de maio de 2008, a percentagem média de tráfego de veículos pesados é próxima dos 5%; ao domingo esta média é inferior a 1%. É frequente o TMD de veículos pesados ser elevado, próximo dos 10%, o que deverá estar muito associado ao tráfego gerado a partir ou para o Porto de Aveiro (*vd.* ponto 4.1.2).

4.1.2 Características da secção em estudo

No sublanço Gafanha da Nazaré-Pirâmides da autoestrada A25 foram monitorizadas as escorrências rodoviárias numa secção da faixa de rodagem no sentido oeste-este (a 170 m da Ponte da Gafanha, sobre o rio Boco), ao 5,8km da autoestrada, com as seguintes coordenadas geográficas: 40°37'57.64"N; 8°40'58.14"W.

A secção de estrada estudada está entre dois nós relativamente próximos:

- 400m a oeste, entrada no troço da Gafanha da Nazaré e do Porto de Aveiro;
- 1900m a este, saída para a cidade de Aveiro.

A proximidade de entradas ou saídas de troços de estradas poderá condicionar as escorrências rodoviárias (e.g. maior aceleração à entrada, maior frequência de travagens e velocidade reduzida para a saída do troço).

A secção da rodovia, localizada numa reta, plana longitudinalmente, com uma inclinação transversal de 2,5%, tem uma extensão de 25m e uma largura de 11,5m, constituindo uma bacia de drenagem retangular com uma área de 287,5m².

A velocidade máxima autorizada na passagem da secção de estrada estudada é de 120km/h.

A plataforma da estrada foi construída em aterro, aproximadamente a uma altitude de 5m sobre o nível do mar, um pouco sobrelevada face à ria de Aveiro que atravessa.

Este modo de implantação da plataforma, muito desabrigada, a rugosidade do terreno e a ocupação do solo (e.g. coberto vegetal reduzido), com reduzidos obstáculos topográficos, como taludes ou edificações nas suas margens, favorecem o transporte de massas de ar vindas do mar e deverão potenciar a ação do sobre ela.

A bacia de drenagem é totalmente impermeável com pavimento em betume asfáltico, incluindo bermas, que confinam com barreiras de segurança pré-fabricadas em betão armado, tipo New-Jersey, com uma altura de 80cm.

O piso do separador central é ligeiramente em depressão, não drenante para a bacia de drenagem, apresentando vegetação rasteira com arbustos pontuais. No separador central estão implantadas guardas de segurança em aço galvanizado.

Não se verificam na secção em estudo aflúncias de taludes ou outras áreas adjacentes à plataforma.

Paralela à autoestrada, mas não drenando para a bacia, está implementada uma ciclovia.

Para além das guardas de segurança do separador central, a secção de estrada estudada não apresenta estruturas metálicas de mobiliário rodoviário, de sinalética ou de outra natureza. Os candeeiros paralelos à autoestrada estão implantado no lado exterior da ciclovia, não drenando para a secção da estrada.

Relativamente às marcações na estrada, refira-se que o troço estudado apresenta guias sonoras no separador central e na berma.

Na Figura 4.3 são apresentadas fotografias gerais e de pormenores da secção e troço estudado na autoestrada A25.



a) vista para oeste; b) vista para este; c) separador central; d) ciclovia e parcialmente (cobertura) a estação de monitorização.

Figura 4.3: Diversas fotografias do troço e da secção de estrada estudadas na autoestrada A25.

Uma das vantagens encontradas para a instalação da Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25, na secção de estrada em estudo, é o facto de o sistema de drenagem ter a forma de “T”, sendo muito curto e sem muitos dispositivos hidráulicos acessórios, sem curvas, depressões ou ressaltos hidráulicos.

No troço estudado na via do sentido oeste-este o sistema de drenagem é constituído por valetas de meia cana (canaletas de secção semicircular), em concreto não armado implantadas no extremo da berma, que drenam para uma sargeta a meio do comprimento da secção (espaçamento de 25m). A

partir desta, perpendicularmente à rodovia, num tubo de descarga, é efetuada a descarga para o meio recetor, uma marinha da ria de Aveiro. Especificamente nesta secção, para se adaptar à Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25, o tubo de descarga tem um diâmetro de 400mm.

Na Figura 4.4 apresentam-se uma foto satélite da secção de estrada em estudo e área envolvente e um desenho esquemático da secção, incluindo a implantação do sistema de drenagem.

A linearidade e o grande diâmetro deste tubo de descarga na A25 permitem uma boa lavagem do sistema de drenagem, ainda que incompleta, atendendo a pontos inacessíveis.

As reduzidas dimensões da bacia de drenagem, o seu grau de impermeabilização, o comprimento reduzido e a linearidade do sistema de drenagem contribuem para que aquela bacia seja propícia a primeiro fluxo e a apresentar um volume e tempo de concentração reduzidos.

Já a característica de a secção estudada não apresentar inclinação longitudinal deverá ser menos positiva para a ocorrência de primeiro fluxo.

A estrutura do sistema de drenagem da secção de estrada estudada minimiza significativamente o problema encontrado em muitos troços de estrada monitorizados no âmbito de escorrências rodoviárias, em que a extensão e as “irregularidades” destes sistemas contribuem para a acumulação de sedimentos inter-eventos de precipitação.

Assim, por diversas razões a secção do troço da A25 demonstra uma boa adequação aos objetivos do presente estudo de investigação, cumprindo diversos pré-requisitos, entre outros:

- Técnico-científicos: proximidade do mar, barreiras reduzidas entre este e a secção de estrada, cota reduzida ao nível do mar, existência de um estudo semelhante anteriormente realizado.
- Condições da secção para a monitorização: pré-instalação de cabine de abrigo (construída adequadamente aquando da primeira monitorização), impermeabilização próximo de 100%, boa acessibilidade (i.e. através da ciclovia), luminosidade (i.e. sob a secção estava instalado um candeeiro o que foi útil nalgumas deslocações noturnas pontuais à Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25), requisitos mínimos de segurança para os equipamentos, condições de segurança e operacionalidade para o investigador, cobertura GSM, sem aflúncias de escorrências exógenas, e proximidade de uma estação meteorológica com recolha de dados complementares.
- Condições logísticas: próxima de Viseu (a menos de uma hora de acesso), incluindo laboratório para análise, facilitando o cumprimento dos tempos de conservação das amostras.

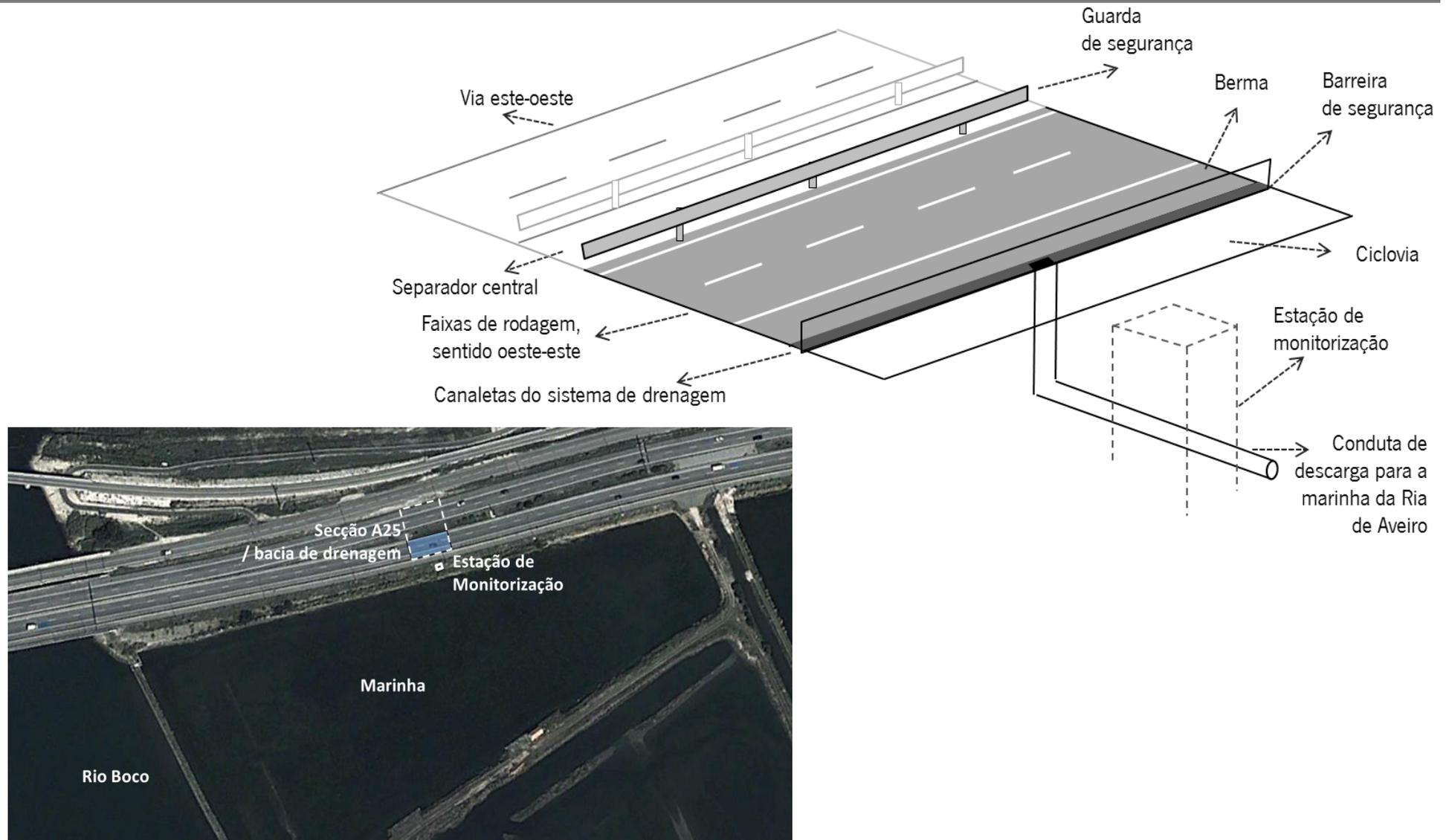


Figura 4.4: Foto satélite da secção de estrada em estudo e área envolvente e desenho esquemático da secção, incluindo a implantação do sistema de drenagem.

4.1.3 Caracterização da área envolvente

Tendo por base diversos documentos (Ferreira et al., 2000; APA, 2007; SPI, 2009; Dias, 2009; INE, 2012; ARH Centro, 2012; UA, 2014), no presente ponto caracteriza-se a área envolvente do troço de estrada estudado, apresentando-se na Figura 4.5 os principais usos e ocupações do solo.

O troço da autoestrada A25, compreendido entre a Praia da Barra e a cidade de Aveiro, atravessa os concelhos de Aveiro de Ílhavo.

Com se pode observar na Figura 4.5, a área envolvente do referido troço da autoestrada A25 é dominada pela ria de Aveiro, cruzando esta autoestrada esta laguna até próximo do mar.

A ria de Aveiro serve indiretamente de meio recetor das escorrências rodoviárias da secção de estrada em estudo que, como foi referido no ponto anterior, são descarregadas para uma das muitas marinhas que recortam uma área significativa da ria.

A ria de Aveiro é uma zona húmida costeira, de área superior a 90km², onde se cruzam áreas naturais, que abrangem zonas de sapal, águas livres, marinhas de sal, aquacultura e áreas urbanas, portuárias e industriais.

Está sob a influência das marés, comunicando com o mar através de um canal que corta o cordão litoral entre a Praia da Barra e São Jacinto. Na ria desaguam os rios Vouga, Antuã e Boco, este próximo da secção de estrada monitorizada. A salinidade da ria de Aveiro é muito significativa, próxima da da água do mar, variando em diversos pontos (mais ou menos próximos do mar ou dos rios afluentes) e com as marés.

Antunes e Barbosa (2005b) analisaram as águas da ria de Aveiro em três pontos de amostragem - R1, R2 e R3 - da marinha, meio hídrico recetor da descarga de escorrências da secção de estrada em estudo (*vd.* ANEXO I).

Como seria de prever, dada a sua ligação ao mar, na marinha estudada com ligação à ria de Aveiro a salinidade é significativa e certamente superior em períodos de maré cheia. Em diversos parâmetros, i.e. pH, salinidade, condutividade, cloretos e dureza, é evidente a correlação com as características da água do mar (*vd.* Tabela 3.1)

A ria de Aveiro tem apresentado alguma poluição, incluindo ao nível de metais pesados, sendo muito referenciada a concentração significativa de mercúrio (Pereira et al., 2009).



Figura 4.5: Principais usos e ocupações do solo na envolvente à secção da autoestrada A25 monitorização.

A ria de Aveiro pertence à Reserva Ecológica Nacional, tendo-lhe sido conferida, em 1999, o estatuto de Zona de Proteção Especial (ZPE), ao abrigo da Diretiva das Aves (Diretiva 79/409/CEE, de 2 de abril), tendo como objetivo principal a proteção e conservação da avifauna da ria de Aveiro. A área alagada pela ria de Aveiro e áreas adjacentes perfazem uma área naturalizada significativa na envolvente ao troço estudado. Com base nisso, o Estudo de Impacto Ambiental (Mesoplano et al., 1994) recomenda a construção de sistemas de tratamento que, no entanto, nunca foram implementados.

A secção da A25 monitorizada está aproximadamente a 2km da cidade de Aveiro (este), com uma população de 61 794 habitantes. É uma cidade com uma atividade essencialmente de comércio e serviços, sendo também relevante para a sua dinâmica socioeconómica a Universidade de Aveiro com aproximadamente 15000 estudantes.

A norte do troço de estrada estudado, situa-se o Porto de Aveiro. A área sob jurisdição da Administração do Porto de Aveiro (APA), com cerca de 1700ha, abrange 778ha de área molhada e 922ha de área terrestre, dos quais 554ha constituem a área portuária propriamente dita. Neste Porto movimentam-se vários tipos de mercadorias, como granéis sólidos (produtos metalúrgicos,) ou líquidos, carga geral e pescado, num total de aproximadamente 300000ton/mês. Entre os principais produtos refiram-se: produtos químicos, derivados de petróleo, metalúrgicos e agroalimentares, cimento, argilas, madeira, pasta de papel, pescado e mercadorias, em geral, em contentor.

Os produtos carregados e descarregados no Porto de Aveiro tendem a atravessar o troço de estrada estudado, o que explica o volume de tráfego de pesados.

Para além da atividade portuária e administrativa associada, a área portuária integra ainda estaleiros navais, atividade de logística e atividades industriais.

No Porto de Aveiro está instalada uma indústria de produção de biodiesel. Próximas do Porto estão também localizadas indústrias ligadas ao processamento de pescado.

Refira-se que num raio de aproximadamente 15km da secção de estrada em estudo, encontram-se polos industriais (i.e. Cacia e Estarreja a nordeste do troço de estudo) com atividades industriais mais pesadas (e.g. produção de pasta de papel, indústrias químicas).

A sul da secção de estrada em estudo, no concelho de Ílhavo, assim como dispersamente, em outros pontos, verifica-se alguma atividade agrícola. A ocupação florestal na envolvente é relativamente reduzida.

Na região onde está implantado o troço em estudo, Baixo Vouga, sobretudo a norte do troço, está implantada uma atividade agrícola que ocupa 3000ha.

A norte, assim como dispersamente em muitas área da envolvente do troço de estudo, está uma zona mista urbana-agrícola de densidade populacional reduzida.

Ao nível geológico, no que se refere às unidades morfoestruturais da Península Ibérica, a área em estudo insere-se na Orla Mesocenozóica Ocidental, Cretácico de Aveiro (Almeida et al., 1999), apresentando materiais sedimentares mesocenozóicos, sobretudo calcários, argilas e arenitos, etc., o que confere uma geologia rica em cálcio.

Na envolvente à secção monitorizada poderemos definir as seguintes ocupações principais e usos do solo:

- ria de Aveiro e respetiva ZPE.
- Cidade de Aveiro.
- Oceano Atlântico.
- Praias da Barra e Costa Nova.
- Porto de Aveiro.
- Atividade salícola (salinas) e piscícola.
- Atividade agrícola.
- Atividades industriais dispersas.
- Zona mista urbana-agrícola.

4.1.4 Características climáticas e da agitação marítima

As características climáticas/meteorológicas da região de Aveiro, área onde se insere a secção de estrada em estudo, são relevantes na presente investigação. Os dados climáticos presentes em tabelas e figuras do presente ponto foram fornecidos diretamente pela Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro ou recolhidos em TMUA (2014).

Os dados meteorológicos e climáticos da área de estudo dados históricos e relativos ao período do estudo foram recolhidos na Estação Meteorológica da Universidade de Aveiro, localizada a 1,8km da

estação de monitorização. Refira-se que, para além da curta distância, entre estas estações não estão implantados obstáculos significativos (*vd.* Figura 2.1).

Na Tabela 4.2 é apresentada informação climática básica referente a Aveiro, incluindo temperaturas e precipitação.

Tabela 4.2: Principais dados climáticos referentes a Aveiro, Norma Climática no período de 1931-1960.

Mês		jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez	Ano
Temp Média (°C)	Día	9,9	10,2	12,8	14,4	15,6	17,5	18,2	18,4	18	16	13	10,6	14,6
	Máxima	13,4	13,6	16,3	18,1	18,9	21	21,7	21,9	21,5	19,7	16,5	13,9	18,0
	Mínima	6,4	6,6	9,2	10,7	12,3	14	14,7	15	14,5	12,3	9,4	7,3	11,0
Temp absoluta (°C)	Máxima	22,8	26,3	29,7	30	33,5	35	35,5	36,4	33,1	30	26,6	21,2	36,4
	Mínima	-1,8	-2,8	0,8	3,8	3,5	7,2	7	9,5	4,7	3	0	0,4	-2,8
Humidade relativa (%)		86	85	84	82	84	85	84	85	84	85	85	85	85
Precip (mm)	Total	137	85	121	65	66	32	12	16	42	82	126	132	916
	Máxima	57	50	62	62	173	85	47	41	50	70	81	88	173
	Nº dias	15	11	14	10	10	5	3	4	6	9	13	14	114
Insolação	(%)	4,4	5,5	5,9	8,4	8,5	9,6	10,0	9,2	7,3	6,2	5,4	3,7	7,0

As principais características climáticas de Aveiro são:

- Estações do ano bem caracterizadas, com verões quentes, inverno frios e primaveras mais frias que o outono;

- Temperatura média a variar anualmente de 15,5°C, sendo agosto o mês mais quente e janeiro o mês mais frio.

Köppen (*vd.* Peel et al., 2007) definiu um sistema de classificação climática, considerando os valores mensais e anuais da temperatura média diária do ar e da precipitação (temperatura do mês mais frio e do mês mais quente e precipitação do mês mais chuvoso e do mês mais seco). Seguindo esta classificação, o clima da área em estudo é um clima temperado (mesotérmico) com inverno chuvoso e verão seco.

As características climáticas da área em estudo são muito condicionadas pela proximidade do mar, a aproximadamente 6km da Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro, o que lhe confere uma maritimidade significativa. Apresenta um índice de continentalidade de Gorezyaski $k = \sim 5$ o que corresponde às condições climáticas oceânicas.

A ausência dos ventos de oeste no verão reduzem a extensão desta influência ao interior. Atendendo a uma significativa redução dos ventos de oeste, a influência nitidamente marítima fica reduzida a uma faixa com uma largura a norte de 20km e a sul 10km.

São igualmente relevantes fenómenos associados à dinâmica da atmosfera (frentes meteorológicas). A este nível, o Ciclone da Islândia e o Anticiclone dos Açores são as características da configuração básica do clima da área em estudo, por estar inserida numa região costeira do atlântico norte.

Atendendo aos ventos dominantes do norte, é pouco significativa a variação latitudinal de temperatura. No verão verificam-se, com alguma frequência, ventos fortes de norte, designados por Nortadas.

As massas de ar que influenciam o clima de Aveiro estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Massas de ar que influenciam o clima de Aveiro.

Designação	Origem	Período do ano	Características
Massa Tropical Marítima	Atlântico subtropical	verão, ocasionalmente noutras épocas do ano	quente e húmida, gerando ventos que apresentam uma componente do norte ou sopram claramente de sul
Massa Tropical Marítima	Atlântico tropical	inverno, ocasionalmente na primavera	quente e húmida com ventos que apresentam uma componente do norte ou sopram claramente de oeste
Massa Polar Marítima	Groenlândia e norte do Canadá	inverno, ocasionalmente noutras épocas do ano	fria e húmida que atua de forma mais temperada devido à distância percorrida no Oceano conferindo-lhe um carácter instável com as condições próprias dos fenómenos convectivos, nuvens cumuliformes e chuviscos
Massa Ártica Marítima	Oceano Ártico	períodos intensos de ondas de frio de inverno que prolongam até Abril	fria e húmida que atua com características semelhantes à anterior ainda que mais fria e com menos humidade inferior
Massa Polar Continental	Rússia "Sibéria"	ocasionalmente no inverno	fria e seca que atua em Aveiro com as características menos acentuadas; quando é de reduzida espessura, fluem sobre ela ventos do Mediterrâneo, carregados de humidade, produzindo neve

A velocidade média do vento é mínima nos meses de verão e máxima na primavera. A velocidade média do vento varia entre 7 e 12km/h (às 9h), aumentando de 13 a 20km/h à tarde (15h).

A direção de ventos dominante durante todo o ano é de SE ou NW às 9h. Às 15h há predominio dos ventos de NW, como acontece usualmente em toda a costa atlântica.

Assinale-se que se verifica um fluxo (SE) de terra em direção ao mar entre outubro e março (inverno) e do mar à terra (NW) no verão, ocorrendo de manhã nas medições de vento realizadas às 9h, o que significa a ocorrência de brisa terrestre ou brisa marinha, esta última propícia ao transporte de aerossóis marinhos (*vd.* ponto 3.1).

Na Figura 4.6 apresenta-se a rosa-dos-ventos dominantes anuais às 9h e às 15h na área de estudo (1981-1995, Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro).

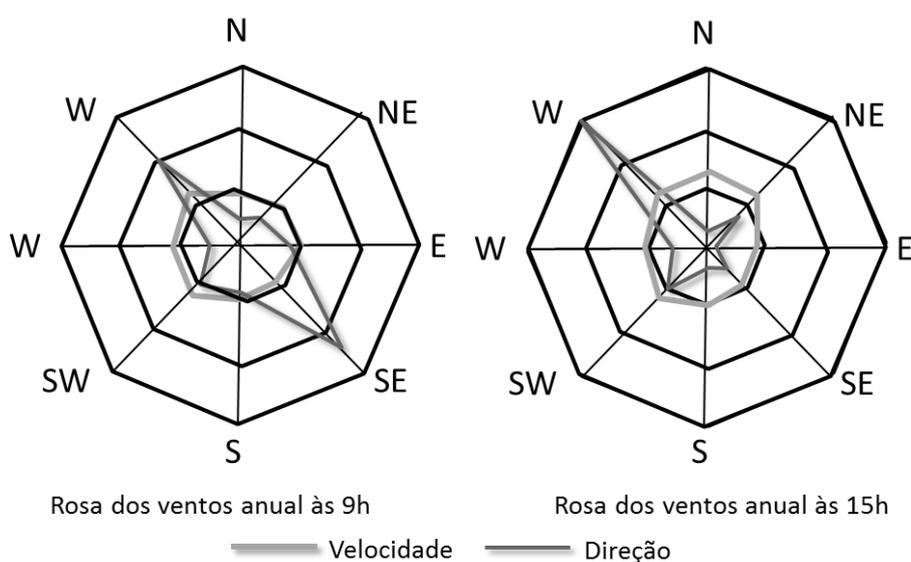


Figura 4.6: Rosa-dos-ventos dominantes anuais às 9h e às 15h.

A precipitação anual (total anual médio acumulado) é de 916mm. O ano com maior valor anual acumulado foi o ano 2000 com 1280,4mm e o ano com níveis inferiores de precipitação foi o de 2005 com 361,8mm.

Na Tabela 4.4 apresenta-se o número médio de dias com determinados níveis de precipitação na área em estudo (1971-2000, Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro).

Tabela 4.4: Número médio de dias com precipitação na área em estudo.

Níveis Precipitação	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez	Anual
≥ 0,1mm	13,0	12,0	9,9	14,1	12,1	5,9	3,6	3,7	7,3	13,1	14,5	15,1	124,3
>1mm	11,4	10,0	6,8	11,5	10,3	4,3	2,1	2,4	5,4	10,3	11,8	12,6	98,9
≥ 10mm	4,1	3,2	1,4	3,3	3,2	0,6	0,4	0,5	1,7	4,2	4,9	4,9	32,4

Como se constata na Tabela 4.2, uma característica climática da área em estudo, sob forte influência marítima, é o facto de apresentar uma humidade relativa muito constante e sempre elevada, à volta dos 85%.

Relativamente à insolação, refira-se que o número de horas de sol descoberto varia de 2200 a 2500h por ano.

De acordo com a distribuição da insolação por estações do ano, a insolação aumenta exponencialmente desde janeiro até julho diminuindo novamente até dezembro. Julho é o mês com mais insolação e dezembro o mês com menor insolação.

O valor anual médio acumulado da Evaporação pelo Piche é de 880,9mm.

Efetuando-se um balanço hídrico para a série observada (1981-2004, Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro), para os parâmetros relevantes obtêm-se os valores apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Balanço hídrico realizado com base nos valores da série observada.

Parâmetro	Valor
Evapotranspiração Potencial (ETP)	771mm
Evapotranspiração Real (ETR)	305mm
Deficiência Hídrica (DEF)	212mm
Excedente Hídrico (EXC)	305mm
Índice Hídrico	23,1
ETP _v / ETP	41%.

De acordo com a classificação climática proposta por Thornthwaite, para os dados da série deste período, o clima é assim húmido, com reduzida deficiência de água.

Na Figura 4.7 apresenta-se a variação mensal da ETP e a precipitação observadas na área de estudo (1981-2004, Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro).

No gráfico da Figura 4.7 observa-se a ocorrência de excedente hídrico nos meses de inverno e um *deficit* no verão.

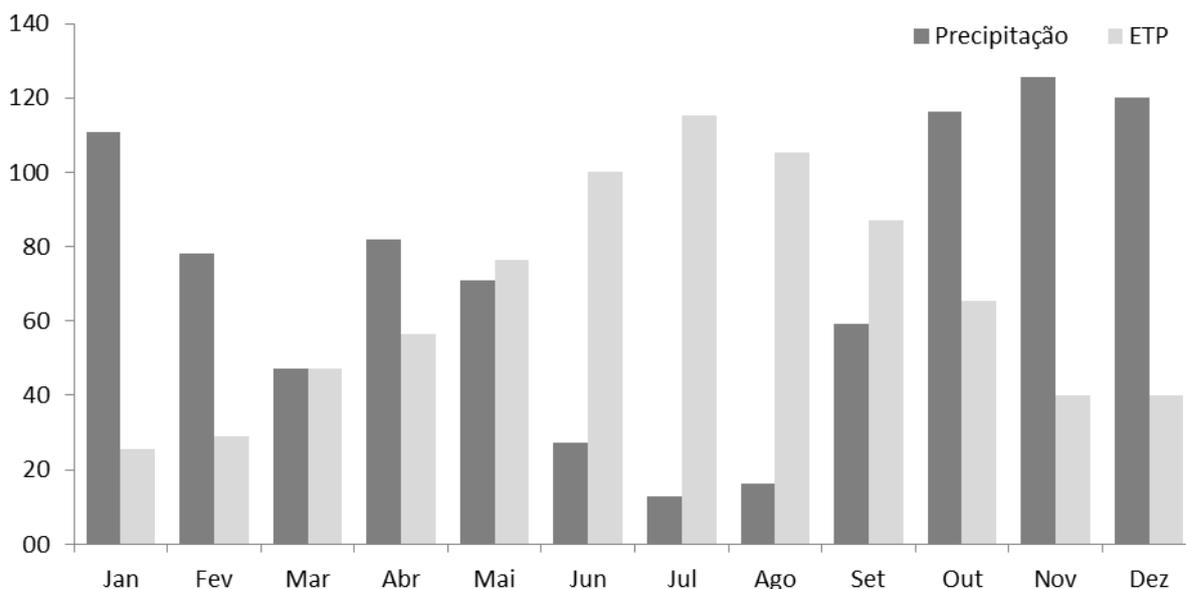


Figura 4.7: Gráfico com a variação mensal da evapotranspiração potencial (mm) e precipitação observada (mm).

Verificam-se assim dois períodos marcantes e com características opostas e um terceiro período intermédio:

- de outubro a maio, período húmido, com excesso de água no solo;
- de junho a setembro, período seco, caracterizado por um *deficit* de água no solo;
- características intermédias nos restantes meses do ano, não existindo *deficit* nem excesso de água no solo no mês de março.

Para avaliar a agitação marítima observam-se os parâmetros altura da ondulação, o período de ondulação e a direção da ondulação.

A altura significativa da onda corresponde à média da terça parte das ondas com maior altura registadas durante o tempo considerado. A altura máxima da onda é a máxima diferença de nível entre uma crista e uma cava (depressão da onda, oposto à crista) consecutivas. O período médio das ondas corresponde à média dos períodos das ondas que são utilizadas no cálculo da altura significativa. O período máximo observado é o intervalo de tempo máximo entre duas cristas ou duas cavas sucessivas. O período de pico da onda, correspondente à frequência com maior densidade espectral, é um parâmetro importante já que é representativo das ondas mais energéticas.

Em dados sobre agitação marítima são ainda consideradas a direção média de propagação da ondulação e a temperatura da superfície do mar.

No noroeste de Portugal o regime de ondas é muito energético, já que, pela sua localização geográfica, está exposto à ondulação gerada no Atlântico Norte. Assim, as ondas apresentam alturas e períodos superiores aos esperados se apenas fosse considerada a ação dos ventos locais.

A altura significativa média das ondas e o respetivo período, para as ondas ao largo da costa oeste portuguesa, são em geral de 2m a 2,5m e de 9s a 11s, respetivamente. Verifica-se uma direção de propagação da ondulação com proveniência dos quadrantes N e NW (sobretudo), geradas por ventos de altas latitudes no Atlântico Norte (Andrade & Freitas, 2002).

A altura média das ondas é variável ao longo do ano (Vitorino et al. 2002). Durante as tempestades de inverno as ondas ultrapassam frequentemente os 7m, apresentando usualmente períodos de 13s (Costa, 1994), atingindo algumas vezes 18s (Costa, 1994; Vitorino et al. 2002), já no Verão, as ondas têm alturas significativas de 1 a 3m e períodos inferiores a 10s.

Em Portugal, o Instituto Hidrográfico tem uma rede implantada de boias ondógrafo que realizam as medições dos parâmetros associados à agitação marítima. A mais próxima da zona de estudo fica ao largo de Leixões.

No gráfico da Figura 4.8 apresenta-se a variação média mensal de parâmetros relevantes da ondulação a partir de medições realizadas no NW de Portugal, baseadas na recolha de dados sistematizados com uma boia ondógrafo (Vitorino et al., 2002), tendo por base medições realizadas entre 1996 e 1999 a norte da cidade do Porto (localização: 41°19' N, 8°59'W).

No gráfico da Figura 4.8 não é evidente, mas na caracterização da agitação marítima da área em estudo é importante referir a grande amplitude das alturas significativas das ondas que ocorrem no inverno (com máximos associados a períodos de tempestade) face ao verão. Se atendermos ao estudo de Vitorino et al. (2002), essa variabilidade sazonal significativa já não é tão evidente com os períodos da ondulação.

Num estudo realizado ao Figueira da Foz (a sul da área estudada), com base em dados da agitação marítima recolhidos numa boia ondógrafo, entretanto desativada realizado por Costa et al. (2001), a tendência das características da agitação marítima é relativamente similar às indicadas por Vitorino et al. (2002) mais a norte da área estudada.

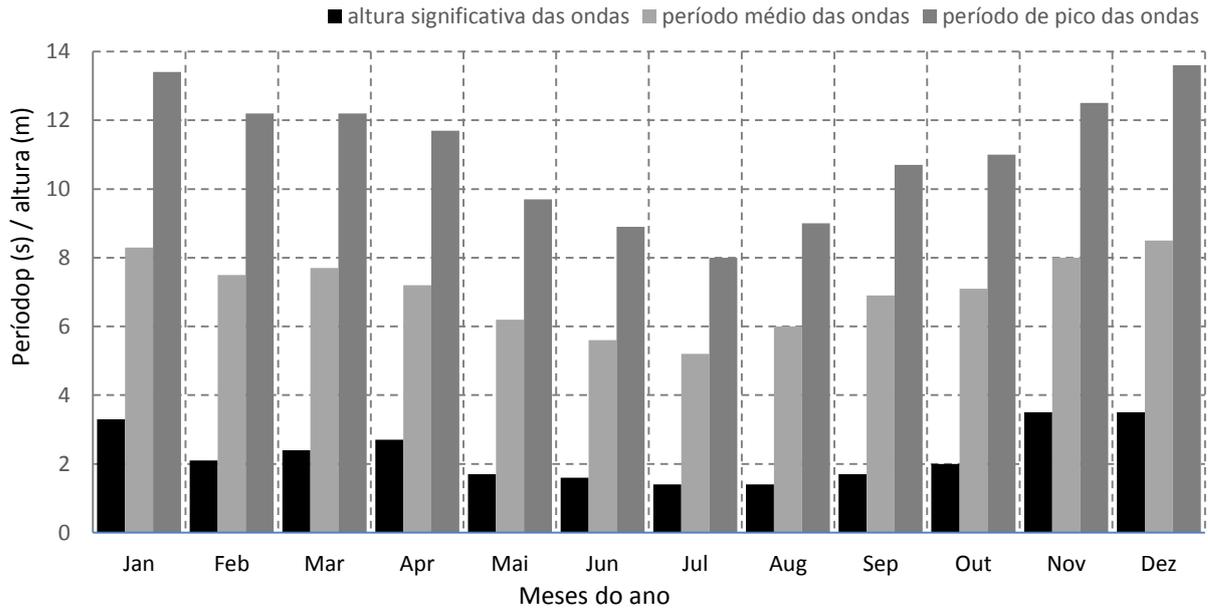


Figura 4.8: Gráfico com a variação média mensal de parâmetros relevantes da ondulação no NW de Portugal.

4.2 Metodologia de monitorização

No trecho objeto do caso de estudo foi efetuado um intenso trabalho de campo, realizando mais monitorizações de eventos de precipitação do que é comum na monitorização de escorrências rodoviárias.

Por outro lado, atendendo às especificidades do estudo, tiveram de se adaptar e desenvolver alguns procedimentos e metodologias de monitorização e análise laboratorial (e.g. o dispositivo de determinação da TDS).

Considerando o âmbito científico do presente trabalho de investigação, no planeamento das atividades práticas de campo e de laboratório, nas metodologias e procedimentos de monitorização e na análise laboratorial e respetivo tratamento de resultados, definiram-se critérios mais exigentes, face a trabalhos de âmbito mais técnico nesta área.

O trabalho prático de campo, em consonância com o cronograma de trabalhos pré-estabelecido, evidenciou-se essencialmente associado às campanhas de monitorização periódicas.

Considerando os objetivos da monitorização, foram definidos os critérios e respetivos procedimentos relativamente à seleção dos eventos de escorrência rodoviária a monitorizar.

Atendendo à logística laboratorial, não deveriam ocorrer mais de duas amostragens por semana. Mesmo assim, quando isso sucedeu, de acordo com a disponibilidade de equipamentos

respetivos, não foi viável analisar as amostras do parâmetro CBO₅, de menor relevância para a presente investigação face a outros (*vd.* ponto 2.10.1).

Atualmente, com o acesso a serviços meteorológicos *online* que disponibilizam dados de previsão de precipitação bastante fiáveis, é possível prever com alguma antecedência a ocorrência de eventos de precipitação, sendo tendo sido possível em algumas situações estimar se o evento era mais significativo para a investigação. Este facto facilitou a programação da amostragem.

Para a concretização do trabalho prático de campo e laboratorial, nomeadamente em cada campanha de monitorização, estabeleceu-se um planeamento integrado dos processos, sistematizado e normalizado, com a seguinte sequência:

1. Preparação logística da implantação da estação de monitorização e dos procedimentos inerentes às amostras de escorrências rodoviárias, incluindo a recolha, conservação, preservação, transporte, preparação e análise.
2. Implantação da estação de monitorização.
3. Procedimentos para avaliação dos períodos de amostragem, que induziam idas à estação.
4. Recolha de amostras.
5. Conservação e preservação de amostras.
6. Transporte de amostras.
7. Preparação e análise de amostras.
8. Validação e tratamento de resultados.

O cumprimento de cada um destes processos obedeceu assim a uma série de ações e procedimentos, previamente definidos e estruturados, de acordo com os objetivos da monitorização do presente estudo.

4.2.1 Planeamento da monitorização

A caracterização das águas de escorrência rodoviárias, atendendo à sua variabilidade, é um processo muito crítico e exigente.

Crabtree (2006) refere que a qualidade dos resultados das monitorizações de escorrências rodoviárias é basilar para instituir diretrizes de orientação que possibilitem avaliar e controlar os impactes destas águas residuais no meio hídrico recetor.

Considerando os objetivos do presente estudo, implementou-se um programa de monitorização que, em face das exigências e dos meios disponíveis, permitisse - com a amostragem, as análises e os tratamentos de resultados posteriores - uma aproximação significativa às características físico-químicas reais das escorrências rodoviárias do troço de estrada monitorizado.

Para o planeamento e concretização das monitorizações atendeu-se a diversa bibliografia e normalização. Para além da matriz definida para as campanhas de monitorização no âmbito do Projeto G-Terra (Antunes & Fernandes, 2011) e de outros estudos de monitorização já realizados, foi essencial o guia de monitorização de escorrências rodoviárias Caltrans (2003), sobretudo ao nível do trabalho de campo, e do APHA (1998), no que se refere aos trabalhos laboratoriais. Para além destes foram ainda relevantes outras referências, e.g. ISCO (1996), FHWA (2001), ISCO (2001), ASCE (2002), Wright Water Engineers & Geosyntec Consultants (2009).

Previamente à realização dos trabalhos foi estabelecido um Plano de Amostragem e Análise, sendo as suas principais componentes concretizadas em documentos escritos.

Na Tabela 4.6 apresentam-se as ações desenvolvidas em cada fase do processo de caracterização físico-químico das escorrências rodoviárias previamente previstas e programadas no Plano de Amostragem e Análise desenvolvido (adaptado de Antunes et al., 2010).

Tabela 4.6: Ações desenvolvidas em cada fase do processo de caracterização físico-químico das escorrências rodoviárias.

Fases	Procedimentos
Instalação da Estação	<ul style="list-style-type: none"> • Procedimentos de manutenção dos equipamentos • Procedimentos de lavagem de materiais e equipamentos • Procedimentos de instalação de equipamentos
Preparação da Amostragem	<ul style="list-style-type: none"> • Reposição de frascos lavados e rotulados no amostrador • Procedimentos de programação e calibração de equipamentos • Procedimentos de verificação das condições locais
Amostragem	<ul style="list-style-type: none"> • Recolha das amostras, com amostrador automático, de acordo com as condições predefinidas no Plano de Amostragem e Análise. • Dependente da ocorrência de um evento de precipitação suficiente para despoletar a amostragem.
Recolha das amostras do equipamento	<ul style="list-style-type: none"> • Procedimentos de avaliação da representatividade de amostras • Verificação do tempo de armazenamento • P. de medição dos parâmetros <i>in loco</i> • Refrigeração das amostras • Preparação próxima amostragem
Transporte e entrega das amostras	<ul style="list-style-type: none"> • Transporte e entrega das amostras, dentro dos tempos limites de conservação, no laboratório • Entrega de registos, parâmetros <i>in loco</i>
Preservação das amostras	<ul style="list-style-type: none"> • Procedimentos de lavagem dos recipientes e materiais • Procedimentos de divisão de amostras por parâmetro, atendendo às condições: volume, preservante, validade, etc. • Rotulagem das amostras/divisão • Refrigeração das amostras até à análise
Análise das amostras	<ul style="list-style-type: none"> • Realização dos métodos analíticos pré-definidos e atendendo às respetivas condições • Controlo de qualidade analítica do laboratório
Validação dos resultados	<ul style="list-style-type: none"> • Procedimentos de avaliação dos resultados obtidos face aos controlos realizados, branco da análise, padrão de controlo, duplicados e verificação da calibração.
Tratamento dos resultados	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamento estatístico dos resultados analíticos, em folha de cálculo predefinidas no Plano de Amostragem e Análise

Foi assim estruturado um planeamento de todas as atividades a realizar no campo, no laboratório, em processamento de dados e no tratamento de resultados que nos pontos seguintes se enumera:

- Equipamento de monitorização: instalação, programação, inspeção, calibração, manutenção (incluindo fornecimento elétrico) e lavagem.
- Angariação de dados exteriores na internet ou em estação meteorológica - de precipitação (incluindo previsão) e de outros dados climáticos e do estado do mar.

- Critérios de seleção do evento: condições antecedentes, duração do evento de precipitação, duração mínima recomendada do evento de precipitação, critério de indução da amostragem no início do evento e restrições logísticas.
- Níveis de ação em situações de precipitação: não-monitorizar, *standby*, pré-alerta, alerta, monitorizar e pós-evento.
- Procedimentos de recolha de amostras.
- Medições *in loco*.
- Procedimentos de preparação da amostra: conservação, preservação, transporte e entrega no laboratório.
- Parâmetros analíticos a determinar: estabelecimento dos respetivos métodos analíticos e elaboração/adaptação de protocolos analíticos; tipo de recipiente; volume mínimo necessário de alíquota; preservação e eficiência analítica do laboratório.
- Informação dos métodos analíticos e preparação das amostras por parâmetro: unidades, método analítico, tempos limite de conservação e tipo de conservação.
- Objetivos de qualidade dos resultados: limites de deteção e quantificação, precisão e exatidões analíticas.
- Garantia e Controlo de Qualidade na amostragem e análises laboratoriais: duplicados das amostras no campo e no laboratório, brancos no campo, controlo aos equipamentos e às amostras, controlos analíticos requeridos nos métodos analíticos usados e controlo de correção de matriz.
- Realização das análises: procedimentos de manuseamento, tratamento das amostras, recipientes e preservastes necessários, etiquetagem, procedimentos de composição da amostra e de divisão (inclui prioridade de análises se o volume de amostra é insuficiente, o que por vezes ocorre na amostragem automática de escorrências rodoviárias).
- Realização de algoritmos de cálculo sistematizados (e.g. folha de cálculo) para as diversas determinações volumétricas, gravimétricas ou outras, realizadas no decorrer dos procedimentos laboratoriais.
- Validação dos resultados de acordo com os controlos analíticos realizados e atendendo aos critérios de aceitação ou rejeição definidos.

- Realização de formulários de documentação: recolha de amostras, medições em campo, resultados e informações para arquivo.
- Sistematização dos resultados finais: formulários e relatórios.

Devido à variação da concentração de escorrências, num determinado local, torna-se importante o estudo de um número de eventos que permita a definição de uma concentração característica para os diferentes poluentes, nesse local. O número de eventos a monitorizar para a caracterização de um troço de estrada varia de autor para autor. Pesquisando a bibliografia internacional constata-se sempre uma referência a mais de cinco eventos. Tem havido uma maior referência a 6 - 10 eventos (*vd.* referências da Tabela 2.9).

Neste estudo, em cada campanha monitorizaram-se 10 eventos de escorrências rodoviárias.

No âmbito desta investigação, as análises físico químicas à qualidade da água foram realizadas no Laboratório de Química e Controlo Analítico (LQCA) do Departamento de Ambiente da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu (ESTGV).

4.2.2 Equipamentos de monitorização

Os equipamentos para a monitorização das escorrências rodoviárias estão dependentes dos métodos de monitorização seleccionados e dos objetivos a alcançar com a monitorização.

No presente estudo, para cada campanha de monitorização foi implantada, num abrigo, uma estação automática de monitorização/amostragem, como é comum neste tipo de estudos (Barbosa & Hvitved-Jacobsen, 1996; Antunes & Ramísio, 2011; Barbosa et. al., 2011).

Sobre o abrigo de proteção, foram instalados diversos equipamentos a operar sincronizadamente, como pode ser observado no desenho esquemático e fotografia, apresentados na Figura 4.9 (adaptado de Antunes & Barbosa, 2010).

Foi instalado um amostrador automático ISCO 6700, elemento central dos sistemas de monitorização automático. Este inclui as seguintes funções:

- gestão do procedimento de amostragem (incluindo condições iniciais de amostragem, fornecimento e recolha de informações de outros equipamentos) e armazenamento de dados;
- instalação dos recipientes de amostragem;

- recolha de amostras, dispondo de um tubo de aspiração e de um distribuidor robótico (pelas diversas amostras discretas) para o efeito;
- ligação de equipamentos acessórios e complementares, como o dispositivo de medição de caudal, a bateria e o udómetro.

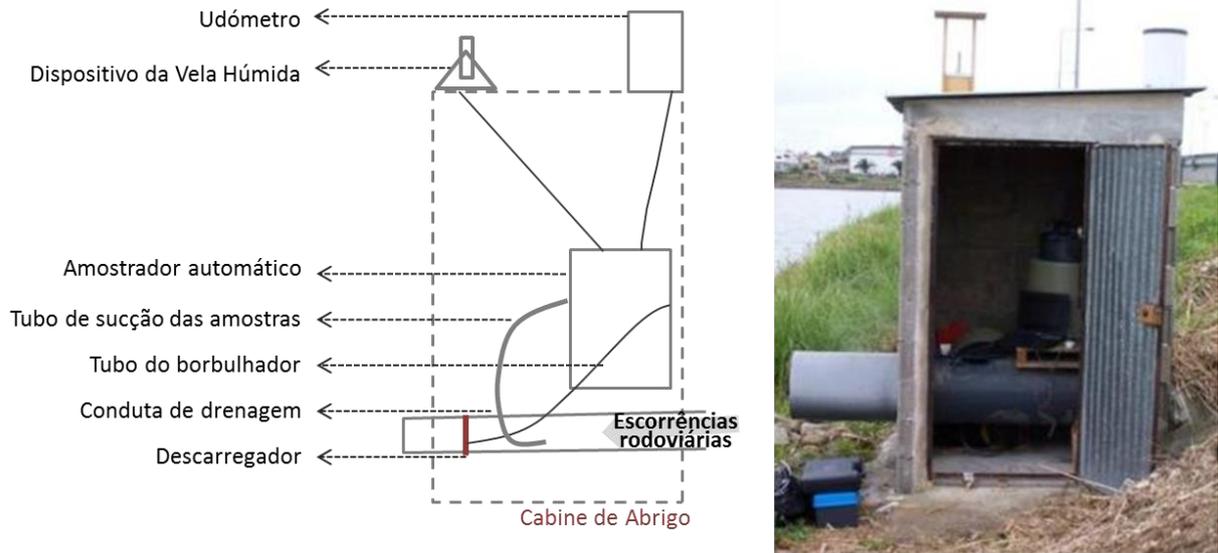


Figura 4.9: Fotografia e desenho esquemático da Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25.

Estes equipamentos permitem múltiplas programações, são compactos e portáteis.

Na Figura 4.10 apresenta-se um amostrador automático ISCO® (ISCO, 1996) similar aos utilizados no presente estudo.



Figura 4.10: Amostrador automático de recolha de águas residuais, incluindo a disposição interior de um *kit* de 8 frascos de amostragem de polietileno de 2L.

O amostrador automático apresenta os seguintes elementos:

- bomba peristáltica, para sucção das amostras e lavagem do tubo de sucção prévia à amostragem;
- sistema de aspiração, incluindo tubo e boca, através do qual se verifica a coleta de amostras discretas na escorrência;
- suporte para os recipientes das amostras;
- sistema robótico de distribuição das amostras;
- controlador eletrônico do sistema, que permite programar, ativar e gerir os ciclos de amostragem.

O amostrador automático ISCO® pode ser configurado para instalação de 1 a 24 frascos de amostragem. No presente estudo o amostrador automático foi preparado para recolher oito amostras discretas (1800mL) para frascos dispostos sequencialmente no interior do equipamento.

Foram selecionados frascos de vidro borosilicatado, já que, considerando alguns dos parâmetros a determinar (e.g. O&G e outros associados a matéria orgânica), o plástico é contraindicado (APHA, 1998).

O udómetro foi instalado na cobertura do abrigo, como é usual. Este medidor de precipitação permite determinar a altura de precipitação, em função do tempo. Estes dados de precipitação, comparados, por exemplo, com a variação do caudal descarregado, permitem retirar informações importantes sobre a hidrologia do evento amostrado ou outros dados associados à precipitação relevantes para a investigação. Refira-se o hietograma (*vd.* ponto 2.1.2), fundamental para caracterizar o evento de precipitação que originou o evento de escorrência, o PSA ou as intensidades de precipitação no decorrer do evento.

Foi garantida a verticalidade do udómetro e a ausência de obstáculos que pudessem influir na precipitação captada pelo equipamento.

A medição do caudal em canais de superfície livre pode realizar-se através de relações declive-raio hidráulico ou área-velocidade e de estruturas hidráulicas (Grant & Dawson, 1995). Foi com base neste princípio que operou o dispositivo de medição de caudal instalado na Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25. Na condução de descarga das escorrências rodoviárias (diâmetro de 400mm), o escoamento era intercetado por uma estrutura hidráulica descarregador

triangular (como é mais usual) que proporcionava condições aproximadamente de fluxo laminar a montante, do qual se conhece a curva de vazão (relação altura de água-caudal).

Para a leitura da altura da lâmina de água no vértice deste descarregador volumétrico teve ainda de ser implementado outro mecanismo que o possibilitasse. Estes podem ser equipamentos mecânicos (e.g. um flutuador), elétricos, ultrassónicos ou de pressão (e.g. borbulhador), o mais usual.

Na condução de descarga da bacia de drenagem (diâmetro de 400mm), em campanhas de monitorização distintas, foram instalados dois descarregadores diferentes, ambos do tipo *v-notch*, (vd. Figura 4.11), em consonância com as disponibilidades inerentes a outras monitorizações do Projeto G-Terra, a decorrer no mesmo período:

- Descarregador *The-Mar* de 16 polegadas;
- Descarregador da marca ISCO®, de 12 polegadas e abertura *v-notch* de 60°.



Figura 4.11: Descarregadores volumétricos utilizados.

No decorrer dos eventos de escorrência rodoviária podem acumular-se sedimentos e detritos a montante do descarregador, alterando assim as condições hidráulicas e conseqüentemente a relação empírica entre a profundidade e a taxa de descarga, usada para determinar o caudal descarregado. Por outro lado, estes sólidos podem inflacionar os SST nas amostras do evento subsequente.

Assim, é importante uma inspeção regular e a remoção de todo o material acumulado a montante do descarregador (FHWA, 2001), como ocorreu sempre na realização do presente estudo.

O medidor de caudal, integrado no amostrador automático, foi do tipo borbulhador (ISCO 730). Esta sonda de pressão, ligada à base do descarregador, permitiu efetuar as leituras da altura da lâmina de água na condução que foi convertida em caudal, através da respetiva equação da curva de vazão para descarregador triangular, equação de Kindsvater-Shen (ISO, 1980; ASTM, 1993):

$$Qd = Cv \left(\frac{8}{5}\right) \sqrt{2g} \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) H^{\left(\frac{5}{2}\right)} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Onde:

Qd - Caudal descarregado [L^3T^{-1}];

Cv - Coeficiente de vazão (0,58);

H - Carga hidráulica, incluindo um fator de correção de acordo com Θ [L];

Θ - Ângulo no descarregador.

O caudal de escorrência é fundamental para a caracterização do evento de escorrência. Refiram-se o hidrograma (*vd.* Figura 2.2), as CME, os polutogramas (*vd.* Figura 2.7), as cargas poluentes e o coeficiente de escoamento da bacia de drenagem juntamente com os hietogramas.

Na preparação da amostragem, a aplicação de diferentes descarregadores implicou a adequada programação do medidor de caudal (ISCO 730), consoante a configuração de descarga.

O descarregador volumétrico criava uma massa de água com altura que possibilitou efetuar a bombagem de escorrência rodoviária inerente à recolha de amostras. Esta foi realizada através de uma tubagem de aspiração, que possuía na sua extremidade uma boca (filtro de sólidos grosseiros), constituída por um tubo em polipropileno perfurado disposto na horizontal na soleira da conduta. O tubo de aspiração estava ligado ao amostrador automático que distribuía as amostras discretas pelos diversos frascos.

Sempre que se verificava uma recolha de amostras era ligado um computador portátil ao amostrador para recolha de informação registada na base de dados, com três módulos de armazenamento de dados:

1. Operação do amostrador, incluindo o início do evento, tempos de amostragem de cada amostra discreta, falhas e outros problemas de operação.
2. Caudal, através do registo da altura da água.
3. Precipitação, registo periódico das alturas de precipitação.

A alimentação elétrica do amostrador era efetuada por uma bateria de 12V de automóvel, periodicamente (aproximadamente mensalmente) trocada-recarregada.

Ao amostrador pode ser acoplado um módulo de comunicações GSM, permitindo um controlo à distância da estação de monitorização, obtendo informações em tempo real do amostrador, como: início e término da amostragem, níveis de caudais, níveis de precipitação, problemas operacionais, etc.

Este acessório permite um ganho de produtividade e garantia de qualidade, já que otimiza os tempos de resposta entre as recolhas das amostras e a respetiva preservação e análise.

Devido a algumas falhas dos módulos utilizados, esta função não foi recorrentemente utilizada nas campanhas de monitorização. Contudo, avaliando comparativamente os períodos com e sem a sua utilização, não se verificou uma maior eficácia assinalável, o que se explica, em parte, pela fiabilidade dos dados meteorológicos disponibilizados *online*, referidos no início deste ponto.

Ainda antes da submissão da proposta do Projeto G-Terra à FCT, foi aventada a hipótese de implantar na Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25 sondas de medição em tempo real que permitissem obter *in loco* registos contínuos para os parâmetros: temperatura, turvação, pH, potencial redox, condutividade e salinidade.

Há algumas sondas no mercado adaptadas para a monitorização de águas pluviais (FHWA, 2001). No entanto, como refere Gulliver et al. (2010), os resultados obtidos por sondas, quando não suportadas nas condições requeridas nos manuais de instrução, podem não ser representativos, o que, em face da distância ao local de amostragem e à frequência de idas à estação, não seria possível.

Para além disso, importaria verificar se a capacidade destas sondas multi-paramétricas, correspondem, em termos de precisão e exatidão, aos objetivos de qualidade dos resultados exigidos.

4.2.3 Metodologia para a determinação da Taxa de Deposição Salina

No presente estudo era fundamental avaliar a deposição salina na plataforma da estrada.

Para a conceção do sistema de monitorização de escorrências rodoviárias e dados complementares a implementar pesquisou-se na bibliografia metodologias de determinação da TDS em rodovias, o que não foi naturalmente encontrado.

Considerando a relevância da degradação de superfícies e das estruturas de infraestruturas edificadas, mormente corrosão do betão armado por cloretos, em zonas costeiras (*vd.* ponto 3.1), optou-se por atender à metodologia adotada neste âmbito. Desde final da década de 1990, tem sido habitual e relativamente consensual (Meira et al. 2006) a utilização da metodologia da Vela Úmida por ser de

uso relativamente simples, desde logo de acordo com as especificações técnicas apresentadas na norma ASTM G140 (ASTM, 1996).

Na presente investigação, foi adaptada esta metodologia à avaliação da TDS na monitorização de escorrências rodoviárias em zonas costeiras. A metodologia foi desenvolvida a partir da norma mais recente ASTM G140-02 (ASTM, 2002).

O dispositivo é constituído por um depósito frasco *Erlenmayer* de 500mL contendo água desionizada e um anticongelante/evaporante (solução de glicerina com ácido octanóico). A um tubo de ensaio invertido (encaixado no gargalo do frasco com uma borracha) é enrolada uma gaze com as pontas soltas imersas na referida solução, humificando permanentemente toda a superfície têxtil do tubo de pávio (por ascensão capilar), servindo este como pávio.

Os aerossóis marinhos, com a sua salinidade significativa, presentes no ar, ao atravessar o pávio húmido exposto são aí captados, movendo-se para a solução aquosa por difusão, permanecendo aí até à sua análise.

Para além de cloretos, estes dispositivos podem ser aplicados para a taxa de deposição de outros iões presentes em aerossóis atmosféricos.

Este conjunto *Erlenmayer*-pávio é colocado num suporte-abrigo, de modo a deixar exposta a área superficial do pávio, sem permitir a entrada de precipitação.

Na Figura 4.12 pode-se observar uma fotografia e um desenho esquemático dos dispositivos de vela húmida, conforme definido na norma ASTM G140-02 ASTM (2002) instalados na Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25 e Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro.

No laboratório foi determinada a concentração de cloretos da solução através de um sonda eletroquímica, com base no método analítico referenciando na Tabela 4.12. A partir da concentração de cloretos na solução era determinada a TDS com base na fórmula citada no ponto 4.4.3.

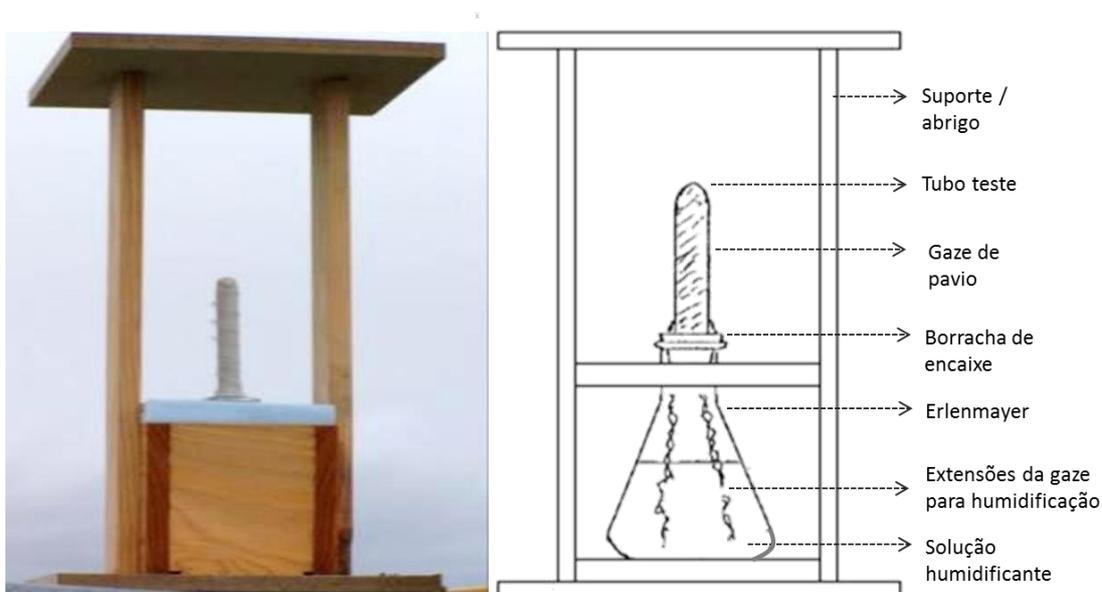


Figura 4.12: Fotografia e desenho esquemático dos dispositivos de vela húmida.

Com base na concentração de cloretos na solução da vela húmida era determinada a taxa de deposição TDS ($\text{mg Cl}^-/\text{m}^2/\text{dia}$), conforme indicado na equação seguinte:

$$\text{TDS} = \frac{\text{mg Cl}^-/\text{L}}{2A_g t_e} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Onde:

t_e - Tempo de exposição [T];

A_g - Área de exposição da gaze [L^2], onde:

$$A_g = \pi Dt(Dt + l) \quad \text{Eq. 4.3}$$

Onde:

Dt - Diâmetro do tubo de ensaio [L];

l - Comprimento do tubo de ensaio exposto [L].

Na Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro, localizada a aproximadamente 2km a este da secção do troço da A25 monitorizado, a uma cota relativamente similar e sem barreiras topográficas ou edificadas significativas entre os dois pontos, foi instalado um segundo dispositivo de

vela húmida. Esta segunda vela húmida, objeto de iguais determinações, permite avaliar a TDS com a distância.

De acordo com as recomendações da norma, mensalmente no decorrer das campanhas, com um maior espaçamento entre campanhas, foi avaliada a TDS, sendo possível traçar um perfil de variação ao longo do ano para caracterização dos locais a este nível.

4.2.4 Programa operacional da monitorização

Entre amostragens de eventos dever-se-iam efetuar uma série de procedimentos, conforme está patente na

Tabela 4.7, que apresenta uma listagem/ *checklist*, incluída no Plano de Amostragem e Análise, preparada no início dos trabalhos de campo.

O despoletar da amostragem poderia ser realizado pelos níveis de precipitação e/ou pelo caudal de escorrências rodoviárias.

Para despoletar o processo de amostragem automática de um evento de escorrências rodoviárias podem-se selecionar quatro tipos de parâmetros indutores, eventualmente em combinação:

- Ativação manual diretamente no amostrador, o que só excecionalmente poderá acontecer.
- Níveis de precipitação medidos pelo udómetro, devendo este ser superior à altura de precipitação correlacionada com o tempo de concentração da bacia de drenagem, o que obriga a um bom conhecimento deste, que varia com o PSA.
- Nível de água na conduta de recolha, devendo, à partida, o *set-point* ser imediatamente acima do vértice descarregador.
- Emissão de sinal externo (controlo remoto de comunicação).

Neste estudo optou-se pelo nível de água na conduta, mas foi decidida uma alteração procedimento mais comum. Por exemplo, num dos descarregadores a altura entre o borbulhador e o vértice era de 7,4cm, mas estimou-se que o procedimento de amostragem deveria ser ativado nos 5,2cm.

Atendendo ao tempo de purga e enxaguamento/lavagem do tubo de sucção, a altura de água pré-estabelecida era inferior à altura entre a saída do borbulhador e o vértice do descarregador. Assim, não haveria o risco de perder parte do primeiro fluxo do evento de precipitação.

De modo a garantir a independência entre eventos, nos moldes referenciados no ponto 2.1.2., estabeleceu-se um PSA superior a 6h.

Tabela 4.7: Listagem de procedimentos a efetuar no campo.

	Recolha de amostras e colocação nas malas térmicas
	Realização de determinações com sonda multi-paramétrica <i>in loco</i>
	Preenchimento da ficha de monitorização
	Descarga dos dados do evento e período antecedente do amostrador para o computador portátil
	Verificação da descarga correta de dados (legíveis em EXCEL)
	Ativação do amostrador incluindo <i>standby</i> e início da ativação do programa de amostragem
	Limpeza do canal/conduto tubo de recolha e descarregador
	Limpeza da entrada de amostra
	Verificação do desumificador do <i>bubbler</i>
	Verificação do <i>bubbler</i> e do tubo de inserção no descarregador
	Calibração do caudalímetro/ <i>bubbler</i> periodicamente
	Verificação de eventuais obstruções do udómetro
	Verificação de conexões elétricas entre equipamentos
	Verificação do sistema de comunicação GSM
	Verificação da carga da bateria
	Instalação dos frascos nos nichos corretos do amostrador
	Fechar o amostrador convenientemente, verificando se os tubos do <i>bubbler</i> e de recolha de amostras não ficavam presos
	Reporte de situações anómalas com fotografias
	Recolha de amostras complementares (deposição salina, precipitação)
	Reinstalação de dispositivos de recolha de amostras complementares
	Fechar o abrigo e efetuar outros procedimentos de segurança

Isto é, o início da amostragem era o início do evento, excluindo o desfasamento entre evento de precipitação e de escorrência,

Para cada evento de escorrência efetuava-se a recolha de oito amostras discretas. No início do evento o espaçamento de recolha era de 10 em 10min, posteriormente de 20 em 20min como é observável na Tabela 4.8. Este espaçamento permite mais adequadamente verificar a ocorrência do primeiro fluxo.

Tabela 4.8: Temporização aplicada para a recolha das amostras discretas no decorrer da amostragem dos eventos.

Frasco	1	2	3	4	5	6	7	8
Início (min)	0	10	20	40	60	80	100	120
Duração (min)	2	2	2	2	2	2	2	2

Esta amostragem de oito amostras discretas no evento permite obter uma amostra composta das escorrências em 2h, sendo concretizado na respetiva CME.

Na variabilidade das características físico-químicas das escorrências rodoviárias no decorrer dos eventos de precipitação, 2h já garantem que a concentração de poluentes já se encontra numa concentração de fundo. Se a amostragem se prolongasse por mais tempo, as amostras discretas recolhidas nessa fase de concentração de fundo iriam deflacionar a CME, não representando esta a concentração da escorrência rodoviária na fase mais crítica no que se refere ao seu potencial poluidor.

As amostras eram recolhidas da Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25 (o mais rapidamente possível), conservadas, transportadas e preservadas de acordo com o Plano de Amostragem e Análise. Para alguns dos parâmetros, na Tabela 4.8 são apresentadas as razões que justificam a conservação (adaptado de APHA, 1998).

Tabela 4.9: Justificações para a conservação de alguns parâmetros relevantes no presente estudo.

Parâmetro	Conservação necessária até análise	Objetivo da conservação
pH	Nenhuma - medir o mais rápido possível, no máximo dentro de 15min.	Minimizar as alterações da amostra. A temperatura afeta as leituras de pH de duas formas: devido a alterações nas propriedades do eletródio de medição, e a alterações químicas na amostra por alterações no equilíbrio.
SST	Refrigerar a 4°C, preferencialmente não conservar mais de 24h, no limite 7 dias.	Minimizar a decomposição microbiológica dos sólidos.
CBO₅	Refrigerar a 4°C, analisar no máximo em 6h, se for impossível, dentro de 24h, reportando a temperatura e o tempo com o resultado.	As amostras para a determinação de CBO ₅ podem degradar-se significativamente entre a amostragem e a análise, resultando em valores de CBO ₅ inferiores.
Metais totais	Acidificar e refrigerar a 4°C	Prevenir alteração do volume devido a evaporação.

Relativamente aos quatro parâmetros analíticos associados à matéria orgânica considerados neste estudo CQO, COT, CBO₅ e O&G, refira-se que o armazenamento das amostras poderá diminuir a concentração destes parâmetros, devido a uma maior degradação da matéria orgânica biodegradável, afetando assim mais a CBO₅.

No estudo realizado, estabeleceu-se um sistema de notação para cada um dos eventos de escorrência rodoviária, que será igualmente seguido neste relatório quando for indicado um evento específico de uma determinada campanha.

$$CiEj \quad \text{Eq. 4.4}$$

Onde:

C - Campanha;

i - Número da campanha de monitorização, $1 \leq i \leq 3$;

E - Evento da respetiva campanha;

j - Número do evento da respetiva campanha, $1 \leq j \leq 10$.

No presente estudo, pontualmente, era medida a condutividade em amostras diretas de precipitação para assim comparar com as análises realizadas por Antunes e Barbosa (2005b) (*vd.* ANEXO I).

4.3 Metodologia das análises laboratoriais

4.3.1 Parâmetros analíticos considerados

Em face de aspetos gerais e de especificidades, para a caracterização de escorrências rodoviárias é necessário estabelecer os parâmetros de qualidade da água a determinar num programa de monitorização.

Não há um consenso sobre os parâmetros analíticos que devem ser considerados nos estudos de monitorização das escorrências rodoviárias.

Para efetuar a seleção dos parâmetros pertinentes Caltrans (2003) indica os seguintes critérios:

- identificação dos parâmetros que viabilizam o cumprimento dos objetivos do estudo;
- avaliação da disponibilidade de recursos financeiros, humanos e técnicos;

- análise das regulamentações técnicas e/ou legais existentes e critérios de qualidade da água do meio recetor;
- identificação de possíveis fontes pontuais e difusas de poluentes relevantes na bacia de drenagem e área envolvente;
- existência de resultados/dados de referência de estudos anteriores;
- parâmetros que facilitem a interpretação dos resultados e parâmetros tipicamente considerados neste tipo de estudo.

Hamilton e Harrison (1991) e Hvitved-Jacobsen e Yousef (1991) referem que devem ser analisados os seguintes parâmetros: SST, CQO, CBO₅, fósforo total, hidrocarbonetos, parâmetros associados ao N, coliformes totais e ao nível dos metais pesados Zn, Cu, Pb, Fe, Cd, Cr e Ni.

Em Inglaterra, um estudo (Crabtree et al., 2008b) identificou os poluentes significativos nas escorrências rodoviárias e que potencialmente podem causar impactes nos ecossistemas através de poluentes dissolvidos (impactes agudos imediatos) e/ou através dos poluentes associados a partículas (impactes crónicos a longo prazo). Assim, no Reino Unido, atualmente os poluentes-chave nas escorrências rodoviárias são os seguintes: SST, Cu e Zn (totais e solúveis), o pireno e o fluoranteno totais.

Certamente outros parâmetros devem ser incluídos em estudos de monitorização de escorrências rodoviárias em contextos muito específicos, por exemplo, na vizinhança de indústrias ou outras catividades produtoras de emissões poluentes atmosféricas.

Os parâmetros de qualidade da água determinados para o presente estudo obedecem à proposta do Projeto G-Terra. Este projeto já contemplava o estudo deste fenómeno. Para além do interesse em termos da caracterização genérica de escorrências rodoviárias, muitos dos parâmetros considerados são pertinentes para a investigação das características das escorrências rodoviárias em zonas costeiras.

No presente estudo os parâmetros analíticos selecionados foram aqueles que estão agrupados na Tabela 4.10.

Em cada grupo, os parâmetros apresentam correlação em termos das suas propriedades físicas ou químicas, da sua determinação em campo/laboratorialmente e/ou dos impactes ambientais.

Os parâmetros físico-químicos determinados *in loco*, a maioria por sonda eletroquímica, permitem, de um modo expedito, avaliar qualitativamente a variabilidade das características das amostras discretas ao longo do evento amostrado.

Tabela 4.10: Parâmetros analíticos considerados no presente estudo.

Grupos	Físico-químicos determinados <i>in loco</i>	Sólidos	Químicos	Matéria orgânica agregada	Nutrientes	Metais pesados
Parâmetros	Temperatura pH Condutividade Turvação	SST	Cloretos Dureza Salinidade	COT CQO CBO ₅ O&G	NTK Fósforo	Pb total Cr total Cu total Cd total Zn total Fe total

Em estudos de qualidade da água, o pH em conjunto com a dureza fornece indicações sobre as características geológicas locais e dos solos.

A temperatura, fundamental para medir os outros parâmetros eletroquímicos, não é relevante para a caracterização das escorrências rodoviárias. Por outro lado, atendendo ao lapso de tempo entre amostragem e realização da análise, o valor da temperatura da amostra medida poderá não ser semelhante à escorrência original.

A dissolução de iões como metais pesados está muito associada ao pH. A relação entre metais dissolvidos e particulados em escorrências rodoviárias é algo relevante nesta matéria.

Se a amostra contiver uma elevada concentração de matéria orgânica biodegradável, poderá verificar-se uma redução do pH com o decorrer do armazenamento da amostra à temperatura ambiente, antes da recolha e transporte dos respetivos frascos para o laboratório.

Considerando a gama típica de pH na água do mar e propriedades associadas como a capacidade tampão, o pH poderá ser mais um indicador da deposição salina nas escorrências salinas em estudo.

A condutividade é proporcional à quantidade de iões na água, permitindo assim avaliar qualitativamente a concentração iónica. Verifica-se igualmente proporcionalidade entre condutividade e salinidade.

A turvação está usualmente correlacionada com a concentração de SST, podendo considerar-se uma estimativa indireta deste parâmetro. Contudo, em águas com elevadas concentrações de matéria coloidal fina, tal correlação pode não ser estabelecida.

O oxigénio dissolvido, outro parâmetro eletroquímico comum em avaliações da qualidade da água, não é aqui relevante já que ele está próximo da saturação aquando da produção das escorrências rodoviárias (sujeitas a muita agitação e exposição ao ar), decrescendo no frasco de amostragem até à sua análise.

O potencial redox, ou potencial de oxidação/redução poderia dar algumas indicações úteis. O potencial redox, dependente muito do pH, é igualmente relevante na solubilidade dos metais pesados. Contudo, este é também um parâmetro muito sensível ao tempo de armazenamento das amostras nas estações de monitorização, sendo afetado pelas condições anaeróbias. De facto, o potencial redox não é determinado usualmente nas caracterizações físico-químicas de escorrências rodoviárias. Pelo que, no presente estudo, o potencial redox não foi medido sistematicamente nas amostras discretas.

Os SST são um parâmetro relevante de caracterização das escorrências rodoviárias, sendo relevante a sua considerações no presente estudo.

A salinidade, apesar de não ser comum em estudos de monitorização de escorrências rodoviárias, assume neste estudo um papel fundamental.

Estão associados igualmente à deposição salina atmosférica os cloretos e a dureza.

A determinação da concentração dos cloretos é muito relevante neste estudo. Por exemplo, ela permite comparar a concentração de cloretos - expressa em CME - com a concentração de cloretos que potencialmente é gerada na estrada pela TDS. Esta é determinada pela taxa de acumulação de cloretos - ião indicador de salinidade - por metro quadrado (*vd.* ponto 4.2.3).

A dureza está associada aos níveis de cálcio (usualmente mais significativo que outros catiões bivalentes) que podem ter origem em materiais inertes, como o agregado dos pavimentos, ou na geologia da bacia de drenagem e envolvente. A água do mar tem também níveis elevados de cálcio (*vd.* Tabela 3.1), o que terá reflexos na dureza medida nas escorrências rodoviárias deste estudo.

A matéria orgânica assume um grande relevo na presente investigação, sendo determinados alguns parâmetros a ela associados. Em tese, parte da matéria orgânica pode decorrer dos efeitos da deposição salina.

À semelhança de outras águas residuais, a CQO, ainda que não a medindo diretamente, é o indicador mais comum da concentração de matéria orgânica. É um dos parâmetros chave na caracterização de escorrências rodoviárias, utilizado em diversos estudos (e.g. *vd.* Tabela 2.9), possibilitando análises de comparabilidade.

Para permitir uma análise mais fina da matéria orgânica, neste estudo optou-se igualmente pela determinação do COT. Pesquisando na bibliografia, face à CQO, este é um parâmetro menos analisado em amostras de escorrências rodoviárias. Este facto pode ser justificado pela exigência do seu método analítico e custo. Por outro lado, usualmente, como pode ser observado na Tabela 2.9, só se considera um dos parâmetros nos estudos de monitorização de escorrências rodoviárias.

O COT foi o único parâmetro objeto de análise num laboratório externo: Laboratório de Ensaios da CONTROLVET, Tondela, acreditado pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC).

Inicialmente estava prevista a determinação de O&G e Hidrocarbonetos totais. Contudo, o volume de amostras discretas disponível - 1800mL - não permitia a análise conjunta dos dois parâmetros com a fiabilidade requerida pelo Plano de Amostragem e Análise, pelo que se decidiu determinar unicamente os O&G.

Os métodos analíticos de determinação de O&G e Hidrocarbonetos totais são muito similares, variando apenas numa filtração que tem de ser efetuada para determinação destes (que apresenta igualmente um LD mais elevado). Os O&G é assim um parâmetro mais abrangente, não se esperando níveis significativos de gorduras nas escorrências rodoviárias, pelo que será um bom indicador de hidrocarbonetos na análise das escorrências rodoviárias em estudo.

Numa investigação paralela ao Projeto G-Terra, ao nível de uma tese de mestrado orientada pelo autor deste estudo, foram investigados pontos críticos na caracterização físico-química de escorrências rodoviárias (i.e. ao nível da amostragem, conservação, preservação e análise). Figueiredo (2011) detetou que o método de amostragem comum (através de amostrador automático), seguido nacional e internacionalmente em muitos estudos de monitorização de escorrências rodoviárias, não era o mais adequado ao nível dos O&G, tendendo a deflacionar o seu valor.

Contrariamente a outras águas residuais, como as urbanas, a CBO₅, pela sua concentração reduzida, diversas vezes abaixo do Limite de Quantificação (LQ), não é um dos parâmetros mais comuns na análise de escorrências rodoviárias. Ainda assim, diversos estudos apresentam valores para este parâmetro “clássico” em águas residuais.

Uma das questões associadas à utilização da CBO_5 nesta área é o tempo de armazenamento da amostra até à análise, o que contraria a exigência de análise num lapso de tempo curto.

A CBO_5 não será relevante para avaliar os efeitos da salinidade nas escorrências rodoviárias. Ainda assim, na monitorização anterior no mesmo troço da A25, Antunes e Barbosa (2005) encontraram níveis significativos deste parâmetro.

A determinação dos nutrientes no que se refere a Fósforo total e NTK não parece ser significativa nesta investigação, já que não é conhecida uma atividade agrícola intensiva na envolvente, nem tão pouco é efetuada a fertilização de taludes, separadores centrais ou bermas da bacia de drenagem.

Vários autores, e.g. Gan et al. (2008), referem a reduzida concentração de nutrientes em escorrências rodoviárias.

Alguns dos metais pesados analisados (e.g. Fe, Cu, Cr, Zn, Pb) estão referenciados como estando presentes nos pavimentos, pelo que, de acordo com os objetivos deste estudo, interessa a sua determinação.

Contudo, a este nível, o Ni parece ser potencialmente um melhor parâmetro indicador, até porque, em situações normais, ele tende a ser Não Detetado (ND) ou negligenciável em escorrências rodoviárias. Poder-se-á colocar assim a seguinte questão: terá o Ni concentrações mais significativas nas escorrências rodoviárias sob o efeito do fenómeno em estudo?

4.3.2 Métodos Analíticos

A escolha dos métodos analíticos e dos limites de deteção pode influenciar significativamente a qualidade dos resultados, o número de ND e a análise e interpretação de resultados (Helse, 1990; Shumway et al., 2002).

Na Tabela 4.11 são apresentados os LD usados ou recomendados em diferentes estudos sobre escorrências rodoviárias (adaptado de Caltrans, 2003; FHWA, 2001; Kayhanian, 2007; Crabtree, 2006).

O LD indica a concentração mínima de um parâmetro analítico que pode ser apresentada, com fiabilidade como detetada, dentro dos limites de precisão e exatidão, considerando as condições das operações de rotina do laboratório na realização do método analítico (Caltrans, 2003).

Tabela 4.11: Parâmetros e respetivos limites de deteção usados na caracterização das escorrências rodoviárias.

Parâmetro (unidades)	FHWA (2001)	Caltrans (2003)	Crabtree (2006)	Kayhanian (2007)
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	-	± 1	-	0,1
pH	-	$\pm 0,1$	-	0,1
Temperatura	-	$\pm 0,1$	-	0,1
Turvação (NTU)	-	-	-	0,05
Cloretos (mg/L)	-	-	0,2	0,05
Dureza (mg/L de CaCO_3)	25	2	0,5	2
SDT (mg/L)	-	1	-	1
SST (mg/L)	1	1	1,0	1
CBO (mg/L)	3	-	1,0	-
CQO (mg O_2/L)	1	-	20,0	-
O&G (mg/L)	-	-	-	5
TPH ($\mu\text{g/l}$)	-	-	-	50
CQO (mg O_2/L)	-	1	-	1
COT (mg/L)	-	1	-	1
Nitratos (mg/L de NO_3^--N)	0,1	0,1	-	0,1
Nitritos (mg/L de NO_2^--N)	0,1	-	-	-
Amónia (mg/L de NH_3-N)	0,3	-	0,05	-
NTK (mg/L)	0,3	0,1	-	0,1
Fósforo total (mg/L)	0,05	0,03	-	0,03
Orto-fosfato (mg/L)	0,05	0,03	-	0,03
Coliformes fecais	-	-	-	-
Arsénio ($\mu\text{g/l}$)	-	1	-	1
Cádmio ($\mu\text{g/l}$)	0,2	0,2	0,01	0,2
Crómio ($\mu\text{g/l}$)	-	1	0,3	1
Cobre ($\mu\text{g/l}$)	1	1	0,3	1
Chumbo ($\mu\text{g/l}$)	1	1	0,1	1
Níquel ($\mu\text{g/l}$)	-	2	0,01	2
Zinco ($\mu\text{g/l}$)	1	5	0,6	5
Ferro ($\mu\text{g/l}$)	-	-	-	25

Na quantificação de determinados poluentes problemáticos (e.g. metais pesados e HPA) o estabelecimento de um LD reduzido é fundamental, já que estes, apesar de poderem apresentar concentrações reduzidas pelo efeito da diluição, são cumulativos, podendo provocar impactes a longo prazo (Vieira et al., 2013).

Na determinação dos parâmetros analíticos relativos à qualidade da água, os métodos analíticos devem ser standardizados, e.g. métodos da EPA ou métodos do Standard Methods (APHA, 1998).

Para cada parâmetro, entre outros fatores, têm de ser especificados: o método analítico e respetiva referência; o tipo de recipiente; o volume mínimo necessário; o tipo de amostragem; o tipo de preservação necessária e o tempo máximo de conservação (APHA, 1998).

Cada evento de precipitação a amostrar, no que diz respeito à caracterização físico-química das escorrências rodoviárias, envolveu uma cadeia de procedimentos (referida no ponto 4.2.1) até à validação e tratamento de resultados.

Tendo em vista as especificidades da amostra escorrência rodoviária, foi cumprido um programa de controlo da qualidade, assegurando o controlo da amostragem, da manipulação e da análise laboratorial, definido no método analítico ou estabelecido no Plano de Amostragem e Análise.

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

Considerando as especificidades das amostras de água deste estudo, deve-se salientar que a metodologia analítica de determinação da CQO é afetada por concentrações elevadas de cloretos (APHA, 1998). Para ultrapassar esta interferência, a metodologia *standard* já incluía o devido procedimento. Ainda assim refira-se que a concentração de cloretos terá de ser inferior a 2000mg/L (APHA, 1998), o que sucedeu em todas as amostras. Ao longo deste estudo, nos procedimentos laboratoriais relativamente à CQO foi dada uma particular atenção a esta questão.

Na Tabela 4.12 apresentam-se as principais condições para os parâmetros analíticos considerados no presente estudo.

Considerando a capacidade dos frascos das amostragens discretas (1800mL) e os volumes requeridos para a realização das análises dos diversos poluentes selecionados, para os O&G (necessitando o método analítico 1000mL, *vd.* Tabela 4.12) estabeleceu-se que para cada evento de precipitação realizar-se-iam apenas 4 análises, combinando amostras discretas duas a duas.

Na Figura 4.13 apresentam-se um gráfico com os volumes necessários de cada frasco de amostragem para a realização dos diversos métodos analíticos.

Tabela 4.12: Para os parâmetros analíticos considerados no presente estudo, apresentam-se as principais condições atendidas.

Parâmetros	Unidades	Método Analítico aplicado	Preservação, extra <4°C	Tempo Máximo ⁵⁾	Volume min. (ml)	LD	LQ	Controlos ⁶⁾	Exatidão ⁷⁾	Precisão ⁸⁾
Temperatura	°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	Escala Sørensen	Eletrometria	1)	0,25h	-	-	-	-	-	-
Condutividade	µS/cm	Eletrometria	1)	-	-	0,1	0,3	-	-	-
Turvação	NTU	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SST	mg/L	(APHA) 2540 D	-	7d	200	1,5	5,0	B,D		20
Cloretos	mg Cl /L	(APHA) 4500Cl B	-	28d	50	1,3	4,3	B,P,D,V	80-120	20
Dureza	mg/L (CaCO ₃)	(APHA) 2340 C	4)	6M	50	0,5	1,0	B,D	-	20
Salinidade	mg/L	Eletrometria	1)	-	-	-	-	-	-	-
COT⁹⁾	mg/L	EN 1484	2)	7d	100	0,5	1,0	-	-	-
CQO	mg O ₂ /L	(APHA) 5220 B	2)	28d	50	3,3	10,0	B,P,D,V	80-120	20
CBO₅	mg O ₂ /L	(APHA) 5210 B	-	24h	500	2	5	B,P,D [†]	80-120	20
O&G	mg/L	EPA 413.2	3)	28d	1000	0,1	0,2	B,P,V	80-120	-
NTK	mg N/L	(APHA) 4500Norg.B	2)	28d	50	0,2	0,7	B,P,D	80-120	20
Fósforo	mg P /L	(APHA) 4500P E	2)	28d	50	0,05	0,16	B,P,D,V	80-120	20
Pb total	mg/L	(APHA) 3113 B				0,006	0,018	B,P,D,V	85-115	20
Cr total	mg/L	(APHA) 3111 B	4)	6M	100	0,001	0,004	B,P,D,V	-	20
Cu total	mg/L					0,005	0,015	B,P,D,V	-	20
Cd total	µg/L					0,192	0,586	B,P,D,V	-	20
Zn total	mg/L					0,026	0,081	B,P,D,V	85-115	20
Fe total	mg/L					0,129	0,395	B,P,D,V	85-115	20

Notas da tabela:

- 1) Análise *in loco*.
- 2) Adição de H₂SO₄ a pH<2.
- 3) Adição de HCl a pH<2.
- 4) Adição de HNO₃ a pH<2.
- 5) Validade: tempo máximo entre o fim da amostragem e a realização da análise, unidades em: horas (h) dias (d); meses (m).
- 6) Controlos efetuados, um por evento ou lote de amostras: branco do método (B); padrão de controlo (P); duplicado da amostra (D), duplicado, mas a todas as amostras do evento (Dt); verificação da calibração (V).
- 7) Limites de aceitabilidade para a recuperação obtida no padrão de controlo (P) efetuado, exatidão (APHA, 1998).
- 8) Limites de aceitabilidade para a Precisão - percentagem de diferença relativa ao controlo duplicado (D) efetuado (APHA, 1998).
- 9) Análise contratada a laboratório exterior certificado (CONTROLVET, Tondela). A divisão, acidificação, rotulagem e refrigeração até à entrega das amostras foi da responsabilidade do LCAQ.

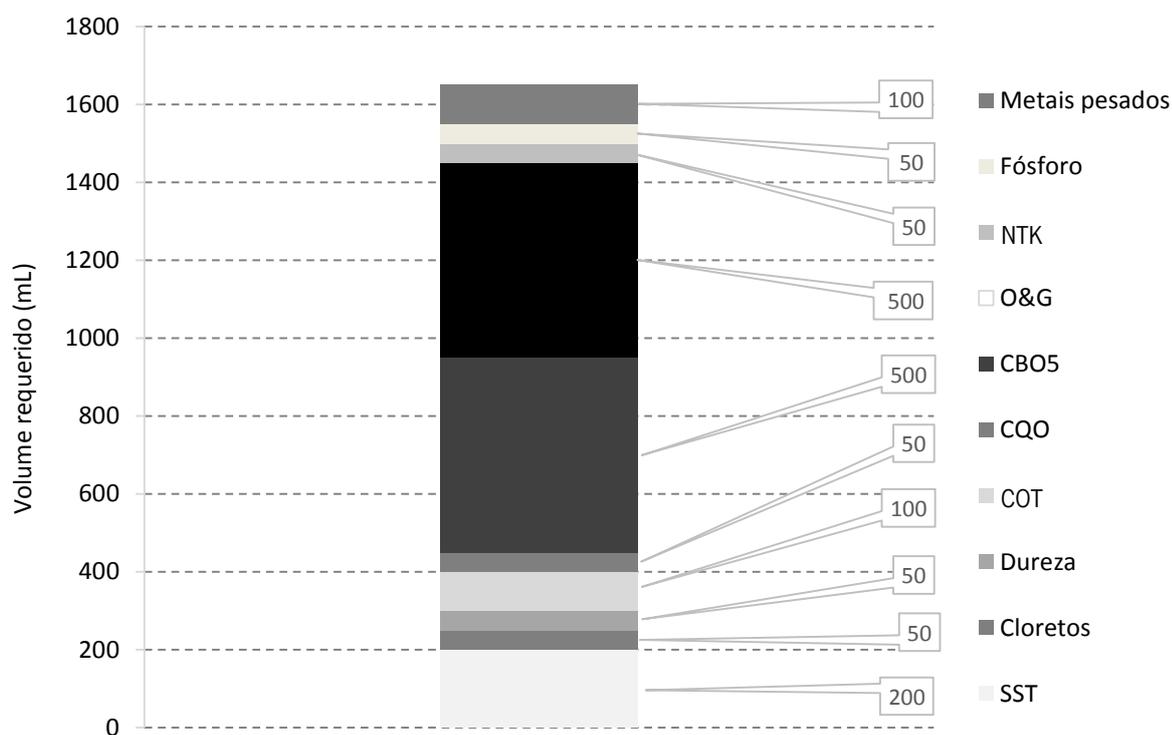


Figura 4.13 Volumes requeridos para análise dos diversos parâmetros analíticos.

Se por problemas de amostragem (e.g. bombagem insuficiente na recolha das amostras discretas, fim do evento de precipitação ou quebra de energia) não se verificasse um volume suficiente para análise de todos os parâmetros, foi estabelecida a seguinte ordem de prioridades para a realização das análises aos poluentes:

1. SST;
2. Metais pesados (Pb, Zn, Cu);
3. CQO;
4. Cloretos e dureza;
5. NTK e Fósforo total;
6. Hidrocarbonetos;
7. CBO₅;
8. Metais pesados (Fe, Cr e Cd);
9. COT;
10. O&G.

4.4 Metodologias para o tratamento dos resultados

4.4.1 Características meteorológicas, da agitação marítima, hidrológicas e de tráfego

Neste estudo houve a necessidade de estimar diversos fatores do evento de precipitação. Estes estão relacionados com o período propriamente dito do evento de precipitação, com o PSA ou com os eventos de precipitação imediatamente anteriores.

O volume de precipitação foi calculado com base na medição da altura de precipitação (pelo udómetro da Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25), da área da bacia de drenagem da secção estudada e do respetivo coeficiente de escoamento.

Para além de dados de insolação e humidade relativa (valores sempre muito constantes, *vd.* ponto 4.1.4), sem qualquer tratamento específico, os dados de temperatura ambiente e de velocidade e direção do vento (com medições em intervalos de 10min) foram recolhidos na Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro, tendo sido estimada a média (tendência para o caso da direção do vento) para o evento e para o PSA.

Com base nos dados da estação de monitorização e, pontualmente, da Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro foi estimada a intensidade de precipitação que ocorreu no evento imediatamente anterior ao PSA.

Foram ainda estimados a duração do evento de precipitação anterior e o respetivo volume. Estes fatores do evento de precipitação não foram utilizados no presente estudo, já que uma análise exploratória avaliou que estes não seriam pertinentes. Outros fatores do evento de precipitação, usualmente referenciados em estudos, que se avaliou não serem pertinentes para o presente estudo, surgem na apresentação crítica de resultados.

As condições gerais do estado do mar - agitação marítima - na área em estudo para o período de realização das campanhas de monitorização foram fornecidos pelo IPMA (comunicação pessoal, 2013). A estimativa dos parâmetros (altura significativa das ondas, altura máxima das ondas, direção média das ondas, período médio das ondas, período de pico, período máximo e temperatura da água do mar) foi realizada tendo por base o modelo numérico LAM (European Shelf Model) para o Atlântico norte, com 0,10° de resolução do European Centre for Medium-range Weather Forecasts (ECMWF) num ponto a oeste da praia da Barra, a aproximadamente 8 km - em linha reta - da secção de estrada monitorizada, com as seguintes coordenadas GPS: 40°38'24.0"N 8°46'48.0"W (*vide* ponto 19 da Figura 4.5).

Conforme é referido no ponto 4.2.2, para a estimativa do caudal, para cada um dos dois descarregadores utilizados no presente estudo, consideravam-se as alturas da lâmina de água e com base nestas era estimado o caudal a partir da equação para o cálculo da vazão de descarregadores triangulares baseada na Equação 4.1.

O equipamento de monitorização realizava registos de caudal e de precipitação com espaçamento de 5min. A partir destes volumes parciais foram estimados os volumes parciais entre amostras discretas e para o total do evento de ocorrência rodoviária. Com base nestes períodos de 5min estimaram-se as intensidades de precipitação incluindo as intensidades máximas, fundamentais para a análise estatística exploratória de dados e para a modelação.

O coeficiente de escoamento da bacia de drenagem da secção de estrada em estudo foi estimado a partir do declive da equação de regressão linear da linha de tendência - com interseção no ponto (0,0) - do diagrama de dispersão do volume de precipitação *vs.* volume de escoências rodoviárias geradas em cada evento monitorizado, considerado adequado atendendo ao número suficientemente elevado de dados gerados neste estudo.

Para a determinação do coeficiente de escoamento poder-se-ia ter optado pela relação entre o somatório destes volumes. Contudo, atendendo ao número significativo de pontos no gráfico de eventos considerados, entendeu-se que aquele deveria ser um método mais fiável de determinação do coeficiente

de escoamento, tendo já sido utilizado em diversos estudos (i.e. Barrett et al. 1995a). Por exemplo, tal método é mais fiável a ultrapassar observações “anormais”.

O tempo de concentração da bacia de drenagem não foi estimado num valor fixo pelas seguintes razões:

- diferença de tempo entre medições de precipitação; atendendo à reduzida dimensão da bacia de drenagem este tempo era inferior a 5min não podendo ser estimado;

- este período de tempo era muito variável, dependendo essencialmente do PSA e da intensidade de precipitação.

Com base na média das alturas de precipitação até à ocorrência de volume de escorrência rodoviária, foi estimada altura de precipitação mínima necessária para despoletar a escorrência rodoviária.

Relativamente aos volumes de precipitação e de escorrência rodoviária foram avaliados os hietogramas e hidrogramas como são referidos no ponto 2.1.2.

O PSA foi estimado em horas. Para o PSA não foram considerados níveis de precipitação reduzidos que não provocaram caudal de escorrência rodoviária, decorrendo do tempo de concentração da bacia de drenagem.

Para estimativa da direção média do vento parâmetro medido em graus na folha-de-cálculo foram aplicados os seguintes passos a partir de cada valor X_i da direção do vento em graus, com base em Yamartino (1984):

1. Para cada X_i : conversão da direção do vento de graus (X_i) para radianos (X'_i);
2. Para cada X'_i : $\cos(X'_i)$, $\sin(X'_i)$;
3. Para todos X'_i : média($\cos(X'_i)$), média($\sin(X'_i)$);
4. $\arctangente(\text{média}(\cos(X'_i)); \text{média}(\sin(X'_i)))$;
5. conversão do valor do passo anterior em graus.

Por causa dos valores de direção do vento próximos de 360° no 4º quadrante, ainda foi necessário considerar na folha-de-cálculo a seguinte instrução para ultrapassar este problema.

6. Adição de 360 ao valor do passo 5;
7. Resto da divisão do valor do passo 6 por 360.

A instrução completa da célula que na folha-de-cálcule estimava a direção média do vento num intervalo de células e.g. D918:D1091 era a seguinte:

RESTO(GRAUS(ATAN2(MÉDIA(COS(RADIANOS(D918:D1091)))));MÉDIA(SEN(RADIANOS(D918:D1091)))))+360;360)

Tendo por base as medições de TMD no contador de tráfego controlado pela concessionária da estrada ASCENDI, durante o PSA e o durante evento, com base na sua duração, foi estimado o número de veículos no PSA e no evento: Veículos Durante o Evento (VDE).

4.4.2 Características qualitativas das escorrências rodoviárias

No tratamento dos resultados foi utilizado o EXCEL[®] para cálculos matemáticos, incluindo alguns tratamentos estatísticos mais simplificados. No tratamento estatístico mais avançado foi utilizado o IBM SPSS Statistics[®] (versão 21).

Os LD e os ND, por vezes demasiado elevados, podem condicionar decisivamente a determinação fiável de cargas poluentes de poluentes relevantes das escorrências rodoviárias como os metais pesados (Kayhanian et al., 2002).

Para os resultados dos diversos parâmetros analíticos foi efetuada nas amostras discretas dos eventos, numa primeira abordagem, uma estatística descritiva com estatísticas comuns, incluindo a assunção de LQ e ND: média, mediana, mínimo, máximo, desvio padrão e percentis (10, 25, 75 e 90%).

Para cada parâmetro analítico foi verificada a frequência de distribuição das respetivas concentrações, aferindo se esta obedecia a uma distribuição lognormal, como é mais usual neste tipo de águas residuais, e.g. Hvitved-Jacobsen e Vollertsen (2003) e Kayhanian e Stenstrom (2005), ou se correspondia a uma distribuição normal, como também pode ocorrer.

Na análise das amostras discretas, para as concentrações abaixo do limite de quantificação (incluindo assim os ND), foi adaptada a metodologia desenvolvida por (LNEC, 2010), baseada na *Regression on Order Statistics* (ROS), técnica estatística desenvolvida para o efeito por Shumway et al. (2002).

Usualmente eram utilizadas diversas metodologias simples para substituição das concentrações inferiores ao LQ, sendo a mais comum a utilização do LQ/2; contudo, diversos estudos comprovam que estas metodologias podem levar ao enviesamento do tratamento dos resultados, e.g. Helsel e Cohn (1988).

Foram realizados alguns estudos comparativos entre os diferentes métodos, incluindo tratamento estatístico, para lidar com concentrações inferiores ao LQ (Antweiler & Taylor, 2008), que indicam não haver um método ideal, podendo sempre verificar-se alguma adulteração no resultado final.

É sugerido por algumas investigações (LNEC, 2010) que o método ROS é o mais adequado para o tratamento de concentrações inferiores ao LQ em análises químicas à qualidade da água, incluindo ao nível das escorrências rodoviárias.

Na Tabela 4.13, por ordem relativa de precisão, são indicadas algumas metodologias mais comuns no tratamento de concentrações abaixo do LQ, em estudo envolvendo escorrências rodoviárias (Antweiler & Taylor, 2008).

Tabela 4.13: Metodologias mais comuns no tratamento de concentrações abaixo do LQ em estudo envolvendo escorrências rodoviárias.

1	<i>Kaplan-Meier Estimation (KM)</i>
2	ROS
3	LQ/2
4	Substituição com valores aleatórios
5	Utilizando todos os valores do laboratório
6	<i>Maximum Likelihood Estimation (MLE)</i>
7	Substituição com zero
8	Substituição com LQ

Considerando os objetivos do Projeto G-Terra, foram avaliados os diferentes desempenhos face a um conjunto de critérios, tendo o método ROS correspondido a todos eles (LNEC, 2010).

Na Tabela 4.14 apresenta-se a análise comparativa entre os diferentes métodos (LNEC, 2010).

Tabela 4.14: Análise comparativa entre os diferentes métodos de substituição do LQ.

Crítérios de avaliação dos métodos	ROS	MLE	KM	LD/2
Bom desempenho em testes	Sim	Não	Sim	Não
Fácil de calcular	Sim	Não	Sim	Sim
Adequada para diferentes distribuições da frequência	Sim	Não	Sim	Não
Útil com mais de um limite de deteção	Sim	Sim	Sim	Sim
Útil com só um limite de deteção	Sim	Sim	Não	Sim

Assim, como base, o método de ROS foi adotado no tratamento de resultados da monitorização de escorrências rodoviárias no âmbito do G-Terra. Após um estudo exaustivo sobre a aplicação do método de ROS a dados de escorrências rodoviárias nacionais, o LNEC (2010) entendeu estabelecer alguns critérios.

Considerando os objetivos do presente estudo de investigação científica, relativamente aos critérios de aplicação do método de ROS no Projeto G-Terra, procedeu-se a alguma adaptação.

Na Tabela 4.15 apresenta-se um quadro síntese dos critérios adotados no presente estudo no tratamento das concentrações inferiores ao LQ nos diversos parâmetros analíticos.

Tabela 4.15: Critérios de aplicação do tratamento das concentrações <LQ no Projeto G-Terra e no presente estudo.

Critério	Projeto G-Terra	Presente estudo
>80% de concentrações nas amostras <LQ	Nenhuma substituição para cálculo da média e desvio padrão. LQ/2 para cálculo de CME e CML	ROS
Grande conjunto de dados (e.g. <40 amostras), com <5% <LQ	LQ/2	LQ/2
<LQ em [5%. 8%] das amostras	ROS	ROS
<LQ em [5%, 8%] das amostras, pela aplicação de ROS algumas concentrações são superiores ao LQ	Adoção dos valores sugeridos por ROS	LQ quando ROS sugere concentrações > LQ

Apesar de se considerar que as determinações analíticas estarão sempre associadas a erro, as garantias de qualidade e controlo analítico instituídas no LQCA da ESTGV e as adaptadas à matriz escorrências rodoviárias no âmbito do Projeto G-Terra (*vd.* ponto 4.3.2), aumentam o potencial para considerar que na generalidade concentrações > LQ seriam detetadas e quantificadas.

O algoritmo para a aplicação do método de ROS e os critérios adicionais referidos foram efetuados em folha-de-cálculo do EXCEL®.

Os resultados, após a aplicação do método de ROS, foram os utilizados para a determinação das estatísticas descritivas, dos CME e CML e das cargas poluentes.

Para cada parâmetro analítico nos diversos eventos do presente estudo foi estimado a CME conforme indicado no ponto 2.7.1.

No presente estudo a turvação e a condutividade, sobretudo esta, são fundamentais para a realização de análise estatística e exploratória de dados e de modelação. Porém as unidades de

condutividade e a turvação não representam diretamente uma concentração, não sendo assim apropriado estimar CME.

A condutividade e a turvação médias por evento foram estimadas de acordo com um procedimento de cálculo afim ao realizado para a CME, representando deste modo uma média ponderada das condutividades e turvação das amostras discretas do evento. Foram estimadas considerando as proporções de caudal de escorrência rodoviária, no período que a amostra discreta representa relativamente ao caudal total de escorrência no evento.

Com base nos resultados obtidos, no que se refere às concentrações dos parâmetros analíticos nas amostras discretas dos eventos de escorrência rodoviária e ao seu tratamento em CME, foi efetuada uma estatística descritiva destas com estatísticas comuns: média, mediana, mínimo, máximo, desvio padrão e percentis (10, 25, 75 e 90%).

A CML foi estimada tendo por base o referido no ponto 2.7.1. Contudo, no presente estudo, tendo sido realizadas três campanhas de monitorização, para o cálculo da CML foram consideradas as médias dos trinta eventos monitorizados. Para cada campanha de monitorização foram calculadas CML “parciais” considerando os respetivos dez eventos.

Atendendo às diversas CML dos diferentes parâmetros analíticos considerados, nos trinta eventos foram calculados diferentes tipos de cargas poluentes, *vd.* Tabela 5.12.

Para a estimativa da carga poluente, em termos de massa de poluente que é libertada por área da bacia de drenagem anualmente, foram consideradas as equações referidas no ponto 2.7.2.

Relativamente ao FC da Equação 2.6 foi considerado de 0,9 como sendo adequado, pelo estudo realizado, para a secção de estrada em causa, este parece ser um valor fiável.

No presente estudo considerou-se o TMDA de 2010, último ano em que decorreram as monitorizações. Foi considerado apenas metade do TMDA atendendo ao facto da secção estudada ter apenas um sentido.

No presente estudo foram realizados diversos polutogramas de massas e cargas de poluentes, para avaliar graficamente a variação de cargas e massas de poluentes no tempo quando tal se considerava pertinente.

Os polutogramas assim como o tipo de gráficos indicados e os critérios referidos no ponto 2.8 foram utilizados para aferir a ocorrência de primeiro fluxo nos diversos eventos para os diferentes poluentes.

Em algumas situações era difícil avaliar a ocorrência de primeiro fluxo, a partir da percentagem de volume de escorrência rodoviária acumulada *vs.* massa de poluente acumulada no decorrer do evento com o espaçamento de tempo das amostras discretas. Para ultrapassar esta dificuldade pontual, para esses eventos subdividia-se o tempo de amostragem do evento em intervalos de 5 mim (correspondentes à periodicidade de medição de caudal), ponderando as concentrações para esses intervalos com base nas amostras discretas. Deste modo, era possível traçar o gráfico de avaliação do primeiro fluxo com uma resolução superior.

Apesar de não serem uma fonte de poluição pontual, não havendo legislação específica sobre a descarga deste tipo de águas residuais no meio ambiente, as escorrências rodoviárias, nos poluentes possíveis, foram comparadas com os VLE na água e no solo, previstos no Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto.

4.4.3 Características da deposição salina e sua incidência nas escorrências rodoviárias

A TDS era medida a partir do dispositivo de vela húmida, conforme é referido no ponto 4.2.3.

A variação da TDS ao longo das determinações realizadas, aproximadamente com periodicidade mensal, era expressa graficamente (*vd.* Figura 5.3).

Na análise da TDS para cada evento, mormente no PSA, foi necessário considerar para esse período fatores como a temperatura média, a direção e a velocidade do vento.

Neste estudo desenvolveu-se uma metodologia para comparar, para cada evento, e posteriormente em termos gerais para a secção em estudo, a concentração de cloretos em termos de CME e um parâmetro que se designou por Concentração de Cloretos Potencial no Evento (CCPE). Para estimativa deste parâmetro considerou-se a seguinte fórmula:

$$CCPE = TDS_e \frac{PSA_e}{24} \frac{A_{bd}}{1000} / Ver_e \quad \text{Eq. 4.5}$$

Onde:

TDS_e - TDS no evento [M Cl⁻¹ L⁻²T⁻¹];

PSA_e - PSA no evento [T];

Ver_e - Volume de escorrência rodoviária no evento [L³].

CAPÍTULO 5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS

5.1 Características gerais dos eventos de precipitação

Foram monitorizados 30 eventos de precipitação ao longo de 3 anos, de 2008 a 2010, em diversos períodos climáticos e condições meteorológicas, com a recolha de 215 amostras submetidas a aproximadamente 4000 análises, relativas a 20 parâmetros analíticos da qualidade da água.

O tráfego durante o evento variou entre 342 a 1356 veículos, dependendo da duração do evento e da hora a que este decorreu.

Na larga maioria dos eventos, as amostras foram recolhidas menos de 12h após a recolha, sendo a média de 6h. Nos períodos de primavera/verão, atendendo às temperaturas mais elevadas, o tempo de recolha era minimizado o mais possível. O tempo de armazenamento de amostras na estação mais extenso foi de 15h:15min.

Por diversas razões, alguns eventos de precipitação foram rejeitados. A principal razão foi o período extenso de armazenamento das amostras na estação de monitorização.

Diversos eventos de precipitação tiveram uma duração inferior ao período de programação do amostrador, recolhendo-se menos de 8 amostras.

Em alguns eventos, atendendo à disponibilidade de recursos e logística laboratorial, as 8 amostras discretas não foram todas analisadas.

Com base nos diversos eventos amostrados foi contabilizado o rácio entre deslocações ao local e recolha efetiva de amostras. Este foi estimado como sendo próximo de 1,5. Esta relação elevada tem origem nos seguintes fatores:

- instalação e recolha de equipamentos;
- informação ou interpretação errada dos dados meteorológicos medidos ou previstos;
- amostragem fora dos critérios pré-estabelecidos;
- problemas de operação que bloqueavam o equipamento, sendo o mais frequente o entupimento do borbulhador com partículas das escorrências, o que descalibrava a medição de caudal;
- falhas de energia, com descarga da bateria, o que muitas vezes ocorria no decorrer de um processo de amostragem onde os consumos elétricos são muito superiores.

Depois de a estação de monitorização estar novamente preparada para uma amostragem e as amostras devidamente acondicionadas e conservadas, estas eram transportadas para laboratório.

Na Tabela 5.1 apresentam-se as características gerais dos eventos de precipitação, sobre os quais se realizou a monitorização das escorrências rodoviárias no âmbito do presente estudo.

Tabela 5.1: Características gerais dos eventos de precipitação sobre os quais se realizou a monitorização das escorrências rodoviárias.

Início				Recolha de amostras		Número de amostras analisadas	Tempo de armazenamento das amostras	Veículos durante o evento	Contagem de veículos antecedentes
Evento	Data	Dia	h:min	Data	h:min	-	h:min	veículos	veículos
C1E1	19/02/2008	ter	05:10	19/02/2008	09:35	8	03:05	384	1180
C1E2	24/02/2008	dom	10:30	24/02/2008	14:15	4	02:35	672	414
C1E3	09/03/2008	dom	04:30	09/03/2008	11:20	8	05:25	422	2428
C1E4	10/03/2008	seg	08:25	10/03/2008	11:25	4	00:50	1292	258
C1E5	15/03/2008	sáb	07:05	15/03/2008	10:40	8	02:20	497	1143
C1E6	17/03/2008	seg	13:10	17/03/2008	17:00	8	02:10	994	518
C1E7	26/03/2008	qua	17:50	26/03/2008	20:45	8	01:30	845	2172
C1E8	30/03/2008	dom	17:40	30/03/2008	20:00	8	00:20	1193	933
C1E9	07/04/2008	seg	11:00	07/04/2008	16:10	8	03:00	1294	1922
C1E10	07/04/2008	seg	19:55	08/04/2008	09:20	8	13:25	1244	70
C2E1	12/11/2009	qui	10:15	12/11/2009	14:30	8	02:05	1283	523
C2E2	13/11/2009	sex	23:00	14/11/2009	09:25	8	10:25	1233	304
C2E3	25/11/2009	qua	13:35	25/11/2009	17:00	8	01:15	1283	516
C2E4	01/12/2009	ter	06:00	01/12/2009	11:05	8	10:10	861	209
C2E5	01/12/2009	ter	17:15	02/12/2009	08:30	8	15:15	1292	78
C2E6	06/12/2009	dom	09:00	06/12/2009	14:10	8	03:00	1292	888
C2E7	10/01/2010	dom	20:00	11/01/2010	08:35	8	12:35	1089	1211
C2E8	13/01/2010	qua	12:10	13/01/2010	17:35	8	03:15	1287	254
C2E9	15/01/2010	sex	13:30	15/01/2010	18:35	8	02:55	1287	465
C2E10	19/01/2010	ter	00:30	19/01/2010	09:45	8	08:10	429	630
C3E1	03/10/2010	dom	15:20	03/10/2010	19:45	8	02:15	1334	2330
C3E2	08/10/2010	sex	00:30	08/10/2010	11:20	8	08:40	342	222
C3E3	29/10/2010	sex	03:35	29/10/2010	10:00	8	04:15	616	1063
C3E4	31/10/2010	dom	18:40	01/11/2010	08:35	8	14:55	718	647
C3E5	08/11/2010	seg	13:10	08/11/2010	18:10	8	02:50	1356	1856
C3E6	13/11/2010	sáb	22:00	14/11/2010	11:05	4	13:05	1356	970
C3E7	16/11/2010	ter	22:00	17/11/2010	10:10	4	12:10	1356	429
C3E8	19/11/2010	sex	03:20	19/11/2010	09:40	7	04:30	678	474
C3E9	29/11/2010	seg	10:50	29/11/2010	14:50	8	01:50	1356	1932
C3E10	21/12/2010	ter	21:20	22/12/2010	09:00	2	12:40	515	3081
med.						7	06:01	993	971
min.						2	00:20	342	70
max.						8	15:15	1356	3081

5.2 Características quantitativas dos eventos monitorizados

Na Tabela 5.2 apresentam-se características meteorológicas e hidrológicas dos 30 eventos de escorrência rodoviária.

Tabela 5.2: Características da precipitação e hidrológicas relevantes dos eventos.

Evento	Altura de Precipitação no evento	Intensidade média da precipitação no evento	Intensidade máxima de precipitação no evento	Volume de escorrência	Caudal médio de escorrência	PSA	Intensidade média da do evento de precipitação antecedente
	mm	mm/min	mm/min	m ³	m ³ /min	h	mm/min
C1E1	4,80	0,060	0,11	1,211	0,015	123,0	0,049
C1E2	2,50	0,036	0,08	0,641	0,009	43,2	0,100
C1E3	4,60	0,054	0,12	1,148	0,014	244,3	0,016
C1E4	4,50	0,035	0,06	1,186	0,009	26,0	0,080
C1E5	1,90	0,025	0,10	0,575	0,008	115,0	0,080
C1E6	3,90	0,039	0,08	0,999	0,010	52,1	0,020
C1E7	3,10	0,036	0,10	0,837	0,010	218,5	0,013
C1E8	3,40	0,028	0,08	0,911	0,008	93,8	0,060
C1E9	5,30	0,041	0,16	1,495	0,011	183,1	0,020
C1E10	7,50	0,060	0,12	1,918	0,015	6,7	0,041
C2E1	8,40	0,065	0,18	2,233	0,017	53,0	0,011
C2E2	13,70	0,110	1,02	3,662	0,029	30,8	0,060
C2E3	5,60	0,043	0,28	1,590	0,012	52,3	0,041
C2E4	3,00	0,023	0,08	0,781	0,006	21,0	0,020
C2E5	2,60	0,020	0,06	0,685	0,005	7,8	0,015
C2E6	7,50	0,058	0,38	2,111	0,016	89,3	0,015
C2E7	2,40	0,022	0,10	0,619	0,006	122,3	0,020
C2E8	3,10	0,024	0,06	0,752	0,006	25,7	0,130
C2E9	3,42	0,026	0,12	0,899	0,007	47,0	0,025
C2E10	3,00	0,046	0,05	0,673	0,010	63,7	0,025
C3E1	5,30	0,041	0,14	1,326	0,010	227,1	0,022
C3E2	2,10	0,042	0,14	0,589	0,012	21,7	0,022
C3E3	9,60	0,080	0,15	2,552	0,021	103,6	0,040
C3E4	1,90	0,027	0,12	0,518	0,007	63,1	0,214
C3E5	6,80	0,052	0,18	1,812	0,014	178,0	0,045
C3E6	16,80	0,129	0,38	4,393	0,034	93,0	0,020
C3E7	3,20	0,025	0,06	0,890	0,007	41,2	0,550
C3E8	6,70	0,052	0,10	1,726	0,013	45,5	0,100
C3E9	6,40	0,049	0,10	1,397	0,011	185,3	1,800
C3E10	3,40	0,068	0,14	0,916	0,018	299,3	0,120
med.	5,2	0,047	0,16	1,368	0,012	95,9	0,130
min.	1,9	0,020	0,05	0,518	0,005	6,7	0,010
max.	16,8	0,129	1,02	4,393	0,034	299,3	1,800

Os dados de precipitação na Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25 foram confrontados com os dados da Estação Meteorológica da Universidade de Aveiro (medições com intervalos de 10min), podendo assim aferir os valores medidos na estação de monitorização. Apesar de estes dois pontos de medição da precipitação distarem 1,8km, os dados medidos - altura de precipitação - eram relativamente similares, verificando-se contudo, pontualmente, períodos com precipitação apenas num dos locais e intensidades de precipitação distintas.

Observa-se que os eventos amostrados representam um largo espetro de características meteorológicas ao nível da precipitação e da produção de escorrências rodoviárias.

A precipitação média dos eventos amostrados não foi muito elevada (5,2mm). Os eventos não apresentaram valores extremos de alturas de precipitação, e.g. níveis superiores a 10mm só ocorreram em dois eventos (máximo de 16,8mm).

A intensidade média de precipitação nos eventos monitorizados foi de 0,047mm/min, verificando-se uma intensidade máxima de precipitação de 1,02mm/min no evento C2E2.

Com base nos volumes de precipitação e de escorrência gerada, por regressão linear, foi estimado o coeficiente de escoamento da bacia de drenagem como se pode observar no diagrama de dispersão apresentado na Figura 5.1. Aí foi inserida a linha de tendência (com um coeficiente de determinação muito próximo de 1), representando o declive da equação de regressão linear o coeficiente de escoamento.

O coeficiente de escoamento nesta bacia é bastante significativo e relativamente constante ao longo das várias campanhas de monitorização, próximo de 0,91, o que está de acordo com a dimensão da bacia de drenagem e, sobretudo, com a sua impermeabilização significativa.

Fazendo a estimativa do coeficiente de escoamento, tendo por base a Equação 2.1, o valor é igualmente de 0,91.

Atendendo à dimensão reduzida da bacia de drenagem, o caudal de escorrência gerado é reduzido.

Considerando os níveis de precipitação médios, anteriores à geração de escorrência no ponto de descarga, foi estimado o volume de escorrência que a bacia de drenagem tende a reter antes de gerar escorrência rodoviária no ponto de descarga: 270L, a que corresponde uma precipitação média de 0,94mm até gerar escorrência no ponto de descarga.

Confirmou-se no presente estudo que este parâmetro é muito mais variável que o coeficiente de escoamento, estando muito dependente do PSA.

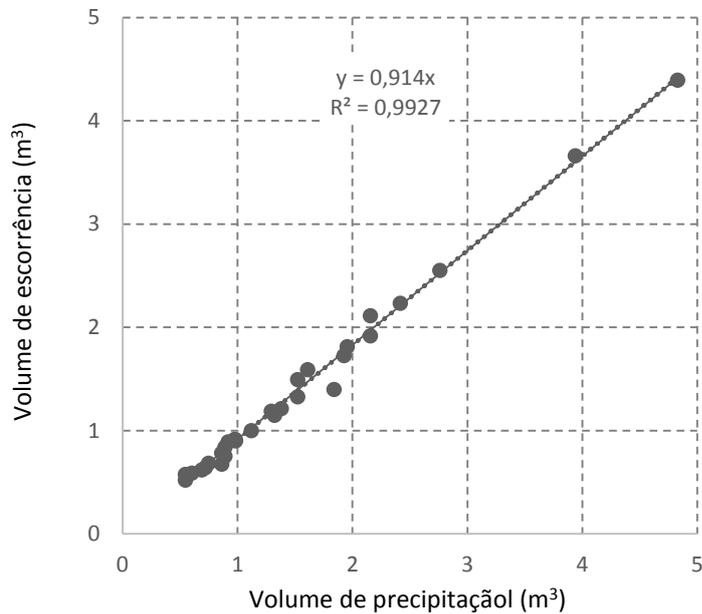


Figura 5.1: Diagrama de dispersão do volume de precipitação vs. volume de escoância rodoviária nos diversos eventos monitorizados.

Nesta ou em qualquer secção de estrada ainda é mais variável o tempo de concentração. Nesta bacia, pelas mesmas razões do volume de concentração, o tempo entre o início do evento de precipitação e a geração de escoância rodoviária no ponto de descarga não é muito significativo. Em alguns eventos situava-se mesmo no intervalo de 0 a 5min; em outros - de precipitação inicial mais reduzida - aproximava-se dos 15min.

O PSA pode ser muito condicionante das características físico-químicas das escoâncias rodoviárias (*vd.* ponto 2.6). No presente estudo a pertinência do PSA ainda assume maior relevância atendendo à investigada correlação com a TDS e respetiva salinidade nas escoâncias rodoviárias.

Nos eventos monitorizados verificou-se um PSA médio de 95,6h (4 dias).

Um PSA teve apenas 6,7h (C1E10), acima do valor mínimo estabelecido para o presente estudo (6h, *vd.* ponto 4.2.4). Um evento de precipitação teve um PSA extenso de 299,3h (C3E10), o que contribuiu para o estudo dispor de distintos tipos de eventos. Verificaram-se também duas situações com dois eventos no mesmo dia: C1E9 e C1E10; C2E4 e C2E5, com um intervalo entre os mesmos de 6,7h e de 7,8h.

Efetuaram-se amostragens de eventos com PSA significativos à noite e/ou ao domingo.

Na secção de estrada monitorizada os hietogramas e hidrogramas apresentam um paralelismo com um bom ajustamento.

Na Figura 5.2 apresentam-se alguns hietogramas e hidrogramas característicos dos eventos de escorrência monitorizados.

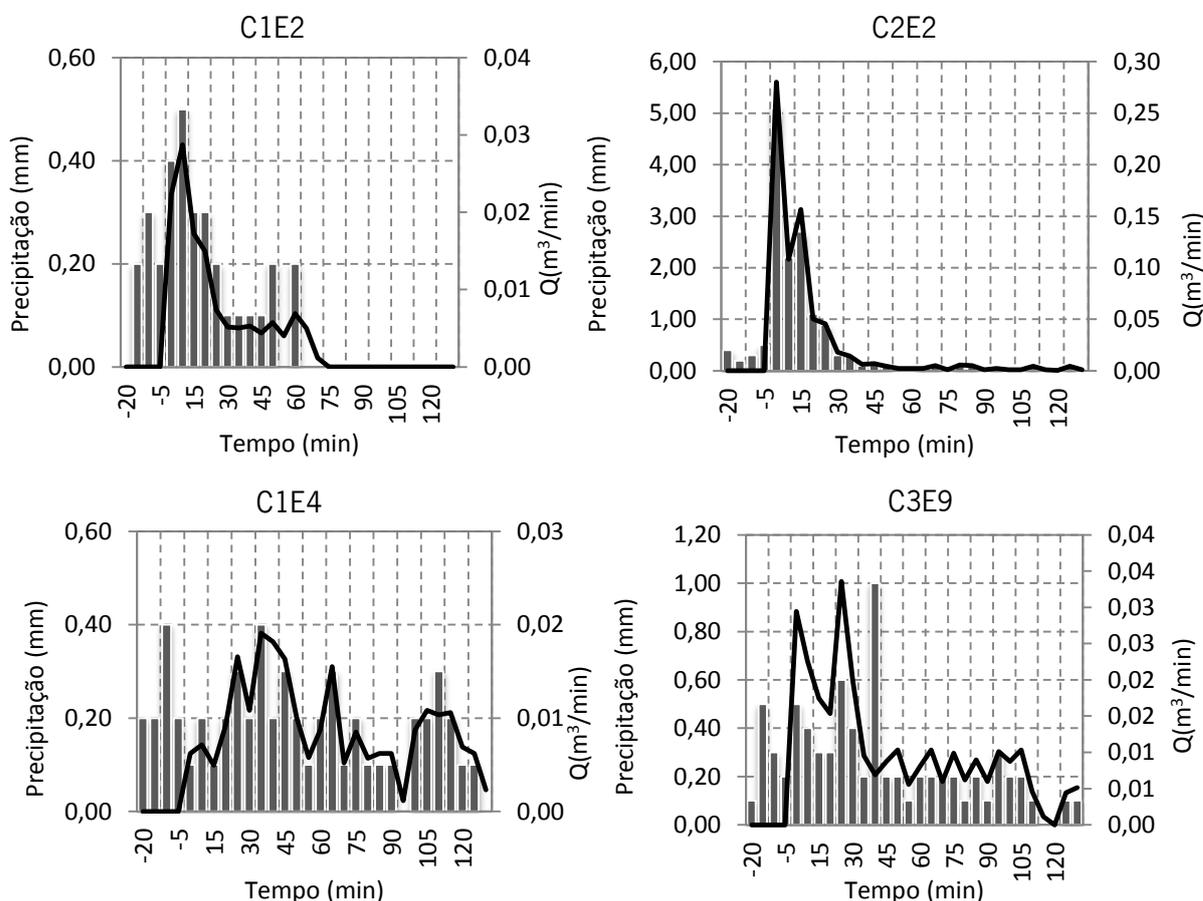


Figura 5.2: Hietogramas e hidrogramas em quatro eventos de escorrências rodoviárias monitorizados.

No ANEXO II apresentam-se os hietogramas e hidrogramas de todos os eventos monitorizados no presente estudo.

O gráfico do evento C1E2 da Figura 5.2 é muito representativo dos eventos amostrados na secção em estudo. Uma chuvada não muito intensa - com picos próximos de 1mm/5min - com níveis de precipitação crescentes até esse máximo que depois decaem, numa duração pouco superior a 1h.

No gráfico do evento C2E2 da Figura 5.2 - *vd.* escala de precipitação distinta face aos outros exemplos - observa-se uma chuvada relativamente repentina e com um pico de precipitação, de curta duração, extremamente intenso.

O gráfico do evento C1E4 da Figura 5.2 evidencia um evento com características relativamente homogêneas em aproximadamente 2h de duração.

Considerando os eventos monitorizados, estes também são relativamente comuns.

Os hietogramas e hidrogramas apresentados evidenciam a resposta rápida entre a precipitação e o caudal de escorrência rodoviária na secção estudada. Para além das características específicas da bacia de drenagem - e.g. dimensão reduzida, impermeabilização, etc. (*vd.* ponto 4.1.2) - para este facto também contribuem a fiabilidade e exatidão dos equipamentos utilizados e a sua manutenção, incluindo a atenção constante à calibração do borbulhador medidor da altura da lâmina de água e a limpeza do coletor junto ao descarregador.

Ainda assim, algumas medições demonstram algumas leituras incorretas de precipitação e/ou caudal de escorrência, o que é observável no desfasamento, na fase inicial do evento, entre o hidrograma e o hietograma do gráfico do evento C3E9 da Figura 5.2.

5.3 Características da deposição salina

Na Tabela 5.3 apresentam-se dados relativos à TDS com base nas determinações efetuadas na Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25 e na Estação Meteorológica da Universidade de Aveiro, nos anos em que decorreu a monitorização.

No diagrama de dispersão da Figura 5.3 apresentam-se os valores da TDS determinados na Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25 e na Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro.

A TDS na secção de estrada é relativamente significativa no decorrer do estudo, com uma média de 56,6mg Cl⁻ /m². A 1,8km de distância da estação de monitorização e mais distante do oceano, na Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro, a TDS já era aproximadamente 2,7 vezes inferior.

A TDS tende a decrescer exponencialmente com a distância (o que é patente nos estudos apresentados na Tabela 3.2), estando esse decréscimo dependente de diferentes fatores (Meira et al., 2006; Hossain et al., 2011).

Nos diversos estudos de monitorização de escorrência rodoviária realizados no âmbito do Projeto G-Terra (*vd.* características gerais na Tabela 2.12) realizaram-se medições de TDS no decorrer das campanhas, conforme se apresentam na Tabela 5.4.

Tabela 5.3: Determinações da TDS ($\text{mg Cl}^-/\text{m}^2$) nos meses monitorizados na Estação de Monitorização - a) - e na Estação Meteorológica - b) -.

		2008	2009	2010	2011	med.
jan	a)	-	81,1	-	91,2	81,1
	b)	-	-	-	-	-
fev	a)	-	57,2	47,2	-	52,2
	b)	-	-	27,6	-	27,6
mar	a)	59,1	63,6	-	-	61,4
	b)	-	11,1	-	-	11,1
abr	a)	63,5	-	-	-	63,5
	b)	-	-	-	-	-
mai	a)	84,4	-	75,2	-	79,8
	b)	31,2	-	-	-	31,2
jun	a)	55,4	75,62	-	-	65,5
	b)	-	35,1	-	-	35,1
jul	a)	28,9	-	-	-	28,9
	b)	13,2	-	-	-	13,2
ago	a)	28,6	-	21,2	-	24,9
	b)	-	-	-	-	-
set	a)	-	28,3	-	-	28,3
	b)	-	8,1	-	-	8,1
out	a)	25,2	-	51,9	-	38,6
	b)	16,2	-	-	-	16,2
nov	a)	74,3	41,1	75,3	-	63,6
	b)	17,2	15,1	34,1	-	22,1
dez	a)	67,2	40,2	65,2	-	57,5
	b)	13,1	-	25,2	-	29,2

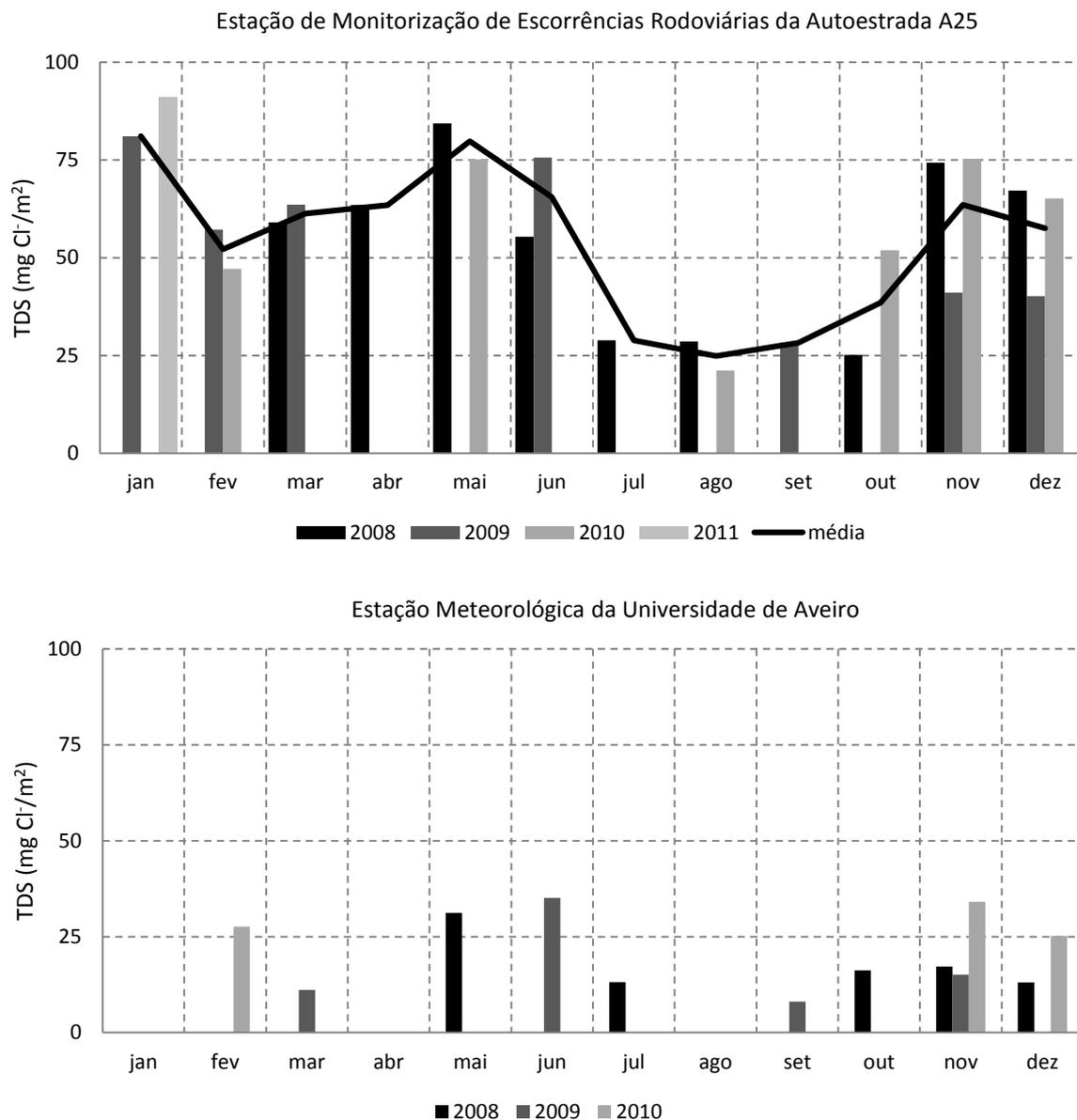


Figura 5.3: Diagramas de dispersão apresentando a variação da TDS medidas.

Tabela 5.4: TDS em vários estudos de monitorização realizados no âmbito do Project G-Terra.

Autoestrada	Localização	Distância aproximada do mar	Meses monitorizados	Média mensal de TDS (mg Cl ⁻ /m ² .dia)
A1	Fátima	33km	abr 2009	3,2
			mai 2009	1,6
A3	Santo Tirso	22km	ago, set, out 2008	2,8
A22	Alcantarilha, Silves	3,9km	nov, dez 2009	10,3
			jan, fev 2010	7,3

As TDS determinadas nos outros casos de estudo do Projeto G-Terra apresentam valores relativamente reduzidos, parecendo evidenciar-se da taxa com a distância ao mar.

Apesar da secção da autoestrada A22 estar próxima do mar, numa análise simples das condições geomorfológicas e das edificações entre o mar e a secção parece que estas são mais adversas face às encontradas na secção da autoestrada A25. Por outro lado, a agitação marítima neste ponto da costa sul de Portugal, usualmente muito mais reduzida que na costa noroeste, estará muito influenciada pelo mar mediterrâneo.

A TDS determinada na A22, muito inferior à TDS na Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25, é da mesma grandeza da TDS determinada na Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro, a aproximadamente 6km do mar.

A salinidade e parâmetros associados detetados nas escorrências rodoviárias são o reflexo desse facto. A condutividade nas escorrências rodoviárias na autoestrada A22 é superior à da autoestrada A1, mas muito inferiores à autoestrada A25 (*vd.* Tabela 2.12 e Tabela 5.8).

Relativamente às condições climáticas e considerando os dados meteorológicos recolhidos, são relevantes a direcção do vento e a sua velocidade, para além das condições no mar que geram os aerossóis marinhos.

Ao longo do ano verifica-se uma variação nítida da TDS. Nos meses quentes ela é menor, sobretudo em agosto, parecendo detetar-se dois picos em janeiro-dezembro e em maio. Este tipo de curva de variação da TDS na Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25 resultará dos vários processos que a condicionam:

1. Geração de aerossóis no mar.
2. Transporte dos aerossóis.
3. Deposição dos aerossóis na plataforma.

Nos meses de verão a geração de aerossóis no mar tenderá a ser significativamente menor, o que advém da menor agitação do mar e da ocorrência de ventos de menor intensidade à sua superfície.

Na Tabela 5.5 é apresentada a estatística descritiva relativa à agitação marítima na região de Aveiro no decorrer das três campanhas de monitorização do presente estudo, com base no modelo numérico LAM com 0,10° de resolução do ECMWF.

Tabela 5.5: Condições gerais do estado do mar - agitação marítima - na área de estudo.

Campanha	1ª						2ª						3ª					
	Temp superfície do MAR	Direção média das ondas	Altura significativa das ondas	Altura máxima das ondas	Período médio das ondas	Período de Pico	Temp superfície do MAR	Direção média das ondas	Altura significativa das ondas	Altura máxima das ondas	Período médio das ondas	Período de Pico	Temp superfície do MAR	Direção média das ondas	Altura significativa das ondas	Altura máxima das ondas	Período médio das ondas	Período de Pico
Unidades	°C	°C	m	m	s	s	°C	°C	m	m	s	s	°C	°C	m	m	s	s
méd.	16,7	256,9	3,4	1)	9,3	10,8	18,6	237,5	3,6	7,2	9,5	11,1	20,4	204,6	3,2	6,4	9,2	10,9
min.	13,3	0,8	1,5	1)	6,1	5,6	17,2	1,0	1,6	3,2	6,1	5,3	18,0	0,1	1,1	2,3	5,1	4,9
mediana	17,0	266,2	3,3	1)	9,3	11,2	18,7	273,3	3,3	6,6	9,4	11,4	20,7	242,1	3,1	6,2	9,2	10,9
máx.	18,1	358,5	6,8	1)	12,5	17,9	20,3	359,7	9,6	18,7	13,8	15,8	22,8	359,9	7,1	13,9	13,8	16,0
Desvio padrão	1,0	74,5	1,0	1)	1,2	1,7	0,6	106,7	1,3	2,6	1,4	2,2	1,4	111,7	1,0	2,0	1,4	2,1
Coefficiente de Variação	6,1%	29,0%	29,2%	1)	12,6%	15,6%	3,4%	44,9%	36,8%	36,8%	15,1%	19,3%	7,0%	54,6%	32,1%	31,9%	15,5%	19,6%

1) Dados não disponibilizados pelo IPMA

Relativamente às condições do estado do mar, com referência ao local mais próximo da secção em estudo, a ondulação é mais significativa nos meses de inverno, sobretudo no período de dezembro/janeiro, precisamente aquele onde se deteta uma maior TDS.

Na primavera, sendo a ondulação (geração de aerossóis) ainda significativa (*vd.* Figura 4.8) e estando a direção do vento (transporte de aerossóis) a iniciar um período mais favorável, sobretudo com o aumento da temperatura média, combinam-se condições que poderão justificar o pico de TDS detetado no mês de maio.

Pelos resultados da monitorização realizada, na área de estudo, a TDS parece ser mais sensível à geração de aerossóis no mar (associada à ondulação, direção e velocidade do vento à superfície). Veja-se a TDS mais reduzida no mês de agosto, isto apesar de ser o mês que é mais propício para o seu transporte, em termos de direções do vento predominante.

De facto, a brisa marinha - transportadora destas massas de ar salinas - é superior no verão, sobretudo pela manhã, quando a superfície terrestre apresenta uma temperatura superior à superfície marítima (*vd.* ponto 3.2). Assinale-se assim que apesar da direção do vento favorável, a velocidade do vento em agosto é mais reduzida (*vd.* ponto 4.1.4), o que tende a reduzir a TDS.

Deve salientar-se que, de acordo com as condições climáticas gerais e os dados recolhidos ao longo da investigação, a direção dos ventos predominantes na área em estudo não potencia a deposição salina. Os ventos “diretamente” de oeste raramente se verificam. Porém, a ocorrência de ventos NW justifica igualmente a TDS.

Nos meses de inverno, as condições do mar e a intensidade do vento são propícias à geração de aerossóis em quantidade e dimensão.

Como se pode verificar no ponto 4.1.4, a humidade do ar é relativamente constante ao longo do ano na área em estudo, o que deverá estar associado à proximidade do mar.

A humidade relativamente elevada de 85% verificada na área em estudo é propícia ao transporte de aerossóis e à respetiva TDS.

Na Tabela 5.6 apresenta-se uma súmula dos processos e variáveis climáticas e geográficas que explicam a TDS na área de estudo.

Depois de verificada a deposição salina, para a sua extração da plataforma da estrada deverão ser relevantes a precipitação, com a inerente lavagem gerando escorrência rodoviária, e o número de veículos. Serão mais discutíveis os efeitos do vento e, eventualmente, da temperatura.

Tabela 5.6: Processos e características significativas para a TDS na área de estudo.

Grupo	Processo / variável	Observação	Avaliação qualitativa		Período do ano
			Em termo gerais	Na secção de estrada	
Condições do mar (associadas à geração de aerossóis)	Ondulação (altura e período)	É na crista da onda que se geram os aerossóis.	Muito significativo - positivo	Muito significativo - positivo	Inverno: muito positivo; verão: muito negativo
	Direção do vento à superfície		Negligenciável	Negligenciável	
	Velocidade do vento à superfície		Muito significativo - positivo	Muito significativo - positivo	
Condições meteorológicas (associadas ao transporte e deposição)	Temperatura /Evaporação	Temperatura mais elevada aumenta a evaporação de água no aerossol, diminuindo o tamanho e transportabilidade do aerossol.	Significativo - negativo	Parece não ser significativo	inverno: positivo verão - negativo
	Precipitação	Fundamental na deposição. Permite a lavagem atmosférica de aerossóis	Significativo - positivo (deposição) /negativo (transporte)	Significativo	inverno: maior ocorrência de precipitação
	Direção do vento	Para o local de estudo os ventos mais diretos seriam de oeste; os ventos mais favoráveis que ocorrem são de noroeste.	Muito Significativo - negativo/positivo ,dependendo da direção	Muito Significativo - negativo/positivo, dependendo da direção	Inverno: negativo; verão: positivo (sobretudo brisa marinha)
	Velocidade do vento		Muito Significativo - positivo	Muito Significativo - positivo	inverno: muito positivo; verão: muito negativo
	Humidade do ar	Aumenta a dimensão e transportabilidade dos aerossóis.	Significativo - positivo	Significativo - muito positivo (sempre elevado na área de estudo)	Todo o ano
Condições do terreno	Distância ao mar	TDS decai exponencialmente com distância ao mar.	Muito significativo - negativo	Significativo	Constantes
	Geomorfologia	Praias com arribas e outras sobrelevações junto ao mar, tenderão a ser obstáculo ao transporte de aerossóis marinhos.	Significativo - positivo/negativo	Significativo - positivo (área de estudo plana, ao nível do mar entre este e a secção de estrada)	
	Edificações e outros obstáculos no terreno	Obstáculos à passagem dos aerossóis. Os ventos de noroeste verificados já poderão encontrar mais edificações.	Significativo - negativo	Significativo - positivo (praticamente sem edificações significativas no terreno)	

Para avaliar os efeitos da TDS nas escorrências rodoviárias e processos associados, para os diferentes eventos de escorrências rodoviárias foram tratados e analisados alguns dados meteorológicos em combinação com a TDS, CME dos cloretos e dados dos caudais de escorrência produzidos, apresentados na Tabela 5.7.

Na Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro foram recolhidos dados de direção e velocidade do vento de 10 em 10min imediatamente antes e no decorrer das campanhas. Foram tratados os resultados relativos aos PSA. Nestes períodos a velocidade média do vento foi de 9,2m/s com uma predominância dos ventos do segundo quadrante, de aproximadamente 140°(SE). Contudo, como se verifica na Tabela 5.7 estas variáveis apresentaram uma variação significativa intra e inter-eventos.

A tendência geral da variação é relativamente conforme com a variação da direção do vento na Estação de Meteorológica da Universidade de Aveiro referida no ponto 4.1.4, verificando-se um fluxo (SE) de terra ao mar nos meses de outubro a março (inverno) e do mar à terra (NW) nos meses com temperaturas mais elevadas.

Os dados apresentados indicam uma tendência da direção do vento e uma média da velocidade no PSA, encobrindo assim ventos de outras direções e velocidades que ocorrem no PSA. Como é referido na caracterização do clima em Aveiro (*vd.* ponto 4.1.4), nas medições de vento realizadas às 15h, ao longo do ano, verifica-se uma predominância de vento de NW, ventos esses que foram detetados na maioria dos PSA.

Saliente-se que as campanhas de monitorização no presente estudo realizaram-se precisamente nos períodos com TDS superiores (*vd.* Figura 5.3).

De acordo com as TDS determinadas, para cada PSA foi determinada a massa de cloretos que tenderá a depositar-se na plataforma; com o volume de escorrência rodoviária produzido em cada evento, determinou-se a CCPE em cada PSA (conforme indicado no ponto 4.4.3. Na Tabela 5.7 esta é comparada com o respetivo CME estimado com base nas amostras discretas do evento.

Constata-se uma correlação significativa - coeficiente de correlação de 0,75 - nestes dois tipos de concentração de cloretos estimados (a CME estimada através de valores de concentrações efetivamente determinadas).

Tabela 5.7: Dados relativos à TDS, condições meteorológicas e de CME de cloretos no decorrer dos eventos.

Características	PSA	Temperatura média anterior	Direção média do vento no PSA	Direção média de propagação das ondas no PSA	Velocidade média do vento no PSA	Altura significativa da onda no PSA	Período médio das ondas no PSA	Massa de cloretos na plataforma no PSA	CCPE	CME Cloretos
Evento	h	°C	°	°	m/s	m	s	g	mg/L	mg/L
C1E1	123,0	14,00	89,90	301,5	2,29	3,2	9,7	132,61	109,51	125,0
C1E2	43,2	15,07	89,17	255,8	2,00	3,2	8	46,54	72,59	50,7
C1E3	244,3	11,18	348,25	294,5	2,77	2,9	9	263,39	229,38	72,3
C1E4	26,0	12,30	287,02	251,9	4,99	2,5	7,3	28,03	23,63	75,5
C1E5	115,0	14,21	253,15	277,1	2,26	3,3	9,5	123,98	215,62	285,1
C1E6	52,1	13,56	228,72	255,6	3,18	3,7	8,8	56,15	56,19	60,7
C1E7	218,5	11,92	0,67	200,6	4,33	4,2	9,9	235,57	281,38	265,1
C1E8	93,8	13,50	263,36	264,2	3,67	3,6	8,7	101,16	111,04	91,4
C1E9	183,1	17,18	40,39	320,2	2,53	3,6	9,3	139,27	93,18	47,3
C1E10	6,7	15,54	186,24	8,4	5,45	3,2	9,7	5,10	2,66	32,8
C2E1	53,0	16,12	153,12	292,5	16,72	3	8	47,17	21,13	30,0
C2E2	30,8	17,17	148,90	338,8	15,10	3,9	9,5	27,41	7,49	54,4
C2E3	52,3	12,90	126,52	357,4	15,38	3,2	9,3	9,25	5,82	18,2
C2E4	21,0	10,53	105,02	266,3	12,58	3,8	11,1	3,71	4,75	31,5
C2E5	7,8	14,32	190,45	265,5	2,95	2,6	9,3	1,38	2,01	16,9
C2E6	89,3	13,46	138,71	285,6	3,23	4,2	10	15,80	7,48	43,1
C2E7	122,3	6,01	30,03	302,1	5,99	5,1	10,4	118,82	192,01	42,2
C2E8	25,7	11,66	176,84	271,5	11,66	5,7	11,8	24,94	33,17	22,7
C2E9	47,0	11,99	212,56	306,5	12,00	5,3	11,3	45,66	50,79	59,9
C2E10	63,7	14,13	111,41	19,4	14,13	3,8	10,1	43,62	64,85	-
C3E1	227,1	14,63	152,84	314,6	17,58	1,4	7,1	141,19	106,51	117,5
C3E2	21,7	20,49	149,98	353,9	18,78	3,4	10,8	13,47	22,88	94,8
C3E3	103,6	16,06	224,85	308,2	15,49	3,1	9,8	93,45	36,62	29,1
C3E4	63,1	16,47	313,00	268,7	15,95	2,7	8,5	56,90	109,77	16,6
C3E5	178,0	14,93	346,70	354,2	14,68	2,9	9,2	160,56	88,59	51,5
C3E6	93,0	14,55	150,05	143,2	14,55	2,7	8,1	83,89	19,10	7,7
C3E7	41,2	11,34	126,50	58,4	11,34	3,4	8,4	32,15	36,13	2,2
C3E8	45,5	12,57	96,67	74,0	12,57	2,6	8,3	35,54	20,59	9,5
C3E9	185,3	8,47	48,25	293,0	9,66	4,5	10,3	144,73	103,57	28,0
C3E10	299,3	13,01	138,00	21,0	2,29	3,9	10,2	327,02	357,02	205,0
med.	95,9	13,6			9,2	3,5	9,4	85,3	82,8	68,5
min.	6,7	6,0			2,0	1,4	7,1	1,4	2,0	2,2
max.	299,3	20,5			18,8	5,7	11,8	327,0	357,0	285,1

Em termos médios a CCPE é um pouco superior à CME. Considerando ainda outros eventuais processos que poderão dispersar a salinidade da plataforma e não se conhecendo outras fontes significativas de cloretos, comprova-se que a estimativa de TDS é fiável pelo método utilizado para sua determinação.

A velocidade do vento tende a diminuir a concentração potencial de cloretos.

A intensidade de precipitação no evento imediatamente anterior pode contribuir para uma menor ou maior lavagem dos cloretos acumulados na plataforma da estrada. Assim, alguns PSA ainda poderão ter a contribuição de cloretos do PSA imediatamente anterior, com intensidade ou volumes menores de precipitação no evento anterior. De facto, nos eventos em que se verifica uma CME significativamente superior à CCPE a intensidade da precipitação é inferior à média (e.g. C1E10, C2E5 e C3E2). Com uma tendência menos acentuada, também se verifica que nestes eventos a altura de precipitação e a duração do evento tendem a ser inferiores.

Independentemente dos processos associados à geração de aerossóis que não estão patentes na Tabela 5.7, a direção e a velocidade do vento são fundamentais para a TDS nos PSA. Esta acumulação de massa de cloretos, em integração com a precipitação, produz uma escorrência rodoviária com uma concentração de cloretos que na Tabela 5.7 se deteta ser tendencialmente proporcional à massa de cloretos depositada nos PSA.

5.4 Características qualitativas das escorrências rodoviárias

5.4.1 Concentrações dos poluentes

Neste capítulo é apresentada a informação recolhida e tratada relativamente aos parâmetros de qualidade da água, incluindo estatísticas descritivas. A análise estatística exploratória de dados é apresentada no Capítulo 6.

Na Tabela 5.8 apresenta-se uma estatística simplificada sobre as concentrações de parâmetros de qualidade da água nas diferentes amostras discretas dos eventos monitorizados.

O ANEXO III inclui para os diferentes poluentes todas as análises efetuadas às amostras discretas no presente estudo.

Na Tabela 5.9 apresentam-se dados relativos às CME e respetiva CML nos eventos de escorrências rodoviárias monitorizados.

Tabela 5.8: Estatística simplificada da concentração de parâmetros de qualidade da água relativos às escorrências rodoviárias estudadas.

Parâmetro	Temp	pH	Cond	Sal	Turv	SST	Dureza	Cl ⁻	NTK	P total	CQO	COT	O&G	CBO ₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total
Unidades	°C	Escala Sørensen	µS/cm	g/L	FNU	mg/L	mg/L (CaCO ₃)	mg/L	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
n.º análises	215	215	215	215	215	215	215	207	12	215	215	204	98	144	211	211	211	211
n.º ND	-	-	-	-	-	4	0	1	0	10	4	0	35	73	26	30	1	59
N.º <LQ	-	-	-	-	-	13	0	9	0	82	11	0	42	10	10	74	19	57
Concentração média	13,0	7,2	325,0	0,1644	28,6	49,2	73,2	63,2	3,873	0,666	80,2	21,99	0,77	13,0	1688,8	133,91	85,62	28,53
Concentração mediana	13,8	7,2	243,0	0,1000	20,3	27,0	68,0	36,5	3,500	0,220	60,0	14,50	0,39	5,0	969,0	84,00	45,38	18,00
Percentil 10%	8,6	6,6	121,8	0,100	6,5	6,0	28,0	11,5	2,548	0,028	13,8	4,23	0,15	2,3	230,0	81,00	16,23	18,00
Percentil 25%	9,6	6,9	178,4	0,100	11,1	13,0	46,0	19,1	3,010	0,072	25,4	6,78	0,20	5,0	510,0	81,00	24,00	18,00
Percentil 75%	15,5	7,6	422,0	0,200	36,1	49,5	91,8	63,7	4,690	0,672	111,3	26,00	0,80	20,0	2144,5	142,00	79,31	38,09
Percentil 90%	17,1	7,8	739,2	0,400	66,6	118,0	129,2	161,4	5,824	1,308	163,2	49,00	1,69	30,0	3888,0	237,00	176,00	50,54
Concentração mínima	6,8	6,1	55,6	0,050	1,3	1,2	6,5	2,2	1,960	0,002	5,9	1,60	0,10	0,3	30,0	81,00	9,00	12,94
Concentração máxima	18,4	8,9	1288,0	0,600	118,0	642,0	208,7	370,9	6,160	7,381	375,0	160,30	7,26	90,0	11658,0	635,00	771,00	108,80
Desvio padrão	3,2	0,6	226,5	0,113	24,6	74,6	41,0	73,1	1,350	1,259	73,0	24,32	1,16	15,1	1988,5	99,47	135,11	16,54
Coefficiente de Variação	25%	8%	70%	69%	86%	151%	56%	116%	35%	189%	91%	111%	151%	115%	118%	74,3%	158%	58%

Tabela 5.9: CME e CML nos eventos de escorrências rodoviárias monitorizados.

Parâmetro	Cond	Sal	Turv	SST	Dureza	Cl	P total	CQO	COT	O&G	CBO ₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total
Evento	µS/cm	g/L	FNU	mg/L	mg/L (CaCO ₃)	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
C1E1	498,7	0,3	24,9	26,6	139,6	125,0	0,15	109,1	38,5	1,5	7,1	1268,68	133,19	63,6	28,7
C1E2	267,8	0,1	52,0	101,0	85,1	50,7	0,15	98,9	26,3	1,9	-	2723,21	234,96	73,0	55,5
C1E3	308,9	0,2	39,2	47,7	91,3	72,3	0,63	159,7	29,1	2,8	24,8	1854,60	162,98	58,9	35,7
C1E4	444,5	0,2	19,8	28,9	122,7	75,5	0,30	65,9	23,3	0,5	20,3	898,24	81,00	35,5	33,0
C1E5	853,9	0,5	29,4	43,6	170,5	285,1	0,37	167,4	49,2	1,5	-	1908,84	81,69	84,3	43,1
C1E6	261,2	0,1	70,7	96,7	72,8	60,7	0,28	125,6	31,2	0,6	4,9	3712,20	134,07	76,6	41,7
C1E7	635,4	0,3	74,6	159,6	71,4	265,1	6,37	115,8	46,6	2,2	33,6	7352,18	406,85	175,9	69,7
C1E8	254,4	0,1	10,3	31,2	43,1	91,4	2,11	98,7	20,5	1,5	-	1599,70	96,41	47,4	20,0
C1E9	244,4	0,1	74,3	109,4	61,1	47,3	0,64	130,6	29,2	0,4	-	4972,27	200,91	86,1	49,1
C1E10	181,1	0,1	48,7	78,2	46,6	32,8	0,55	57,8	12,5	0,5	-	2653,23	94,69	38,8	66,4
C2E1	146,9	0,1	33,2	96,0	64,1	30,0	0,21	60,5	7,5	1,1	3,1	1997,07	139,28	38,8	21,8
C2E2	151,6	0,1	36,6	207,3	49,7	54,4	0,23	77,2	4,3	0,9	0,0	4881,66	252,32	88,0	35,6
C2E3	127,6	0,1	40,1	139,5	67,2	18,2	0,16	100,7	10,0	1,4	8,5	3000,82	213,80	75,0	25,9
C2E4	201,5	0,1	16,3	25,7	96,8	31,5	0,01	52,2	7,1	0,3	5,6	748,39	82,62	32,0	18,0
C2E5	150,2	0,1	15,4	16,1	87,0	16,9	0,02	27,5	9,4	0,2	0,0	773,79	81,76	22,4	18,0
C2E6	788,3	0,4	28,0	87,5	39,2	43,1	1,22	304,6	97,4	0,2	25,7	1307,10	274,66	655,8	46,2
C2E7	358,8	0,2	22,2	31,2	86,6	42,2	0,24	67,2	17,1	1,1	7,1	1229,68	126,00	47,9	18,0
C2E8	262,1	0,1	9,7	9,2	60,2	22,7	0,02	11,8	1,4	0,2	-	195,14	30,22	5,5	6,5
C2E9	461,0	0,2	51,7	53,4	84,1	59,9	0,04	83,6	18,9	0,2	0,0	2399,82	153,27	49,8	20,3
C2E10	293,0	0,1	17,3	17,4	81,8	-	0,04	23,0	6,3	0,1	0,0	700,80	88,68	23,7	18,0
C3E1	571,0	0,3	12,9	30,7	22,8	117,5	0,65	99,0	54,9	0,1	30,4	695,17	122,29	217,5	21,9
C3E2	320,3	0,2	19,3	52,0	20,5	94,8	0,53	71,0	10,8	0,1	-	1321,50	127,36	70,4	18,0
C3E3	231,6	0,1	16,2	32,1	92,1	29,1	0,23	63,6	17,7	0,7	-	653,31	102,98	79,9	18,0
C3E4	190,2	0,1	12,9	20,3	62,1	16,6	0,26	32,3	7,8	0,6	0,6	773,67	88,63	57,8	18,0
C3E5	374,2	0,2	21,1	50,0	141,0	51,5	0,12	60,9	9,9	0,5	1,9	1376,11	145,61	134,8	18,0
C3E6	172,7	0,1	4,7	8,6	124,0	7,7	0,08	12,8	3,0	0,3	-	315,15	88,44	44,9	18,0
C3E7	101,4	0,1	1,8	2,2	15,7	2,2	0,08	12,7	-	-	-	35,42	81,31	10,5	18,0
C3E8	123,8	0,1	11,6	15,4	22,2	9,5	0,10	34,6	2,9	0,3	-	119,69	81,25	33,8	18,0
C3E9	240,9	0,1	52,3	45,0	62,4	28,0	0,82	105,4	11,7	0,8	8,5	2414,02	168,36	78,3	18,0
C3E10	953,7	0,5	31,4	75,5	118,7	205,0	0,93	137,9	-	0,2	-	1858,56	115,18	99,0	22,4
CML	339,0	0,2	29,9	57,9	76,7	68,5	0,58	85,6	21,6	0,8	10,1	1858,00	139,7	86,9	28,7

Na Tabela 4.10 agruparam-se os parâmetros de qualidade da água considerados no presente estudo de acordo com as suas propriedades químicas gerais e/ou metodologia de análise. Na análise crítica que se segue adapta-se o agrupamento dos parâmetros considerando os objetivos e as especificidades do presente estudo.

Parâmetros associados a salinidade

Ao examinar os resultados das análises às amostras discretas (*vd.* ANEXO III), considerando as características físico-químicas comuns de outras escorrências rodoviárias, o que se evidencia mais nas escorrências rodoviárias monitorizadas são as concentrações elevadas de salinidade, condutividade, cloretos e dureza.

Na Figura 5.4 apresenta-se um gráfico com as concentrações dos parâmetros de qualidade da água associados com a água do mar analisados nos 30 eventos monitorizados.

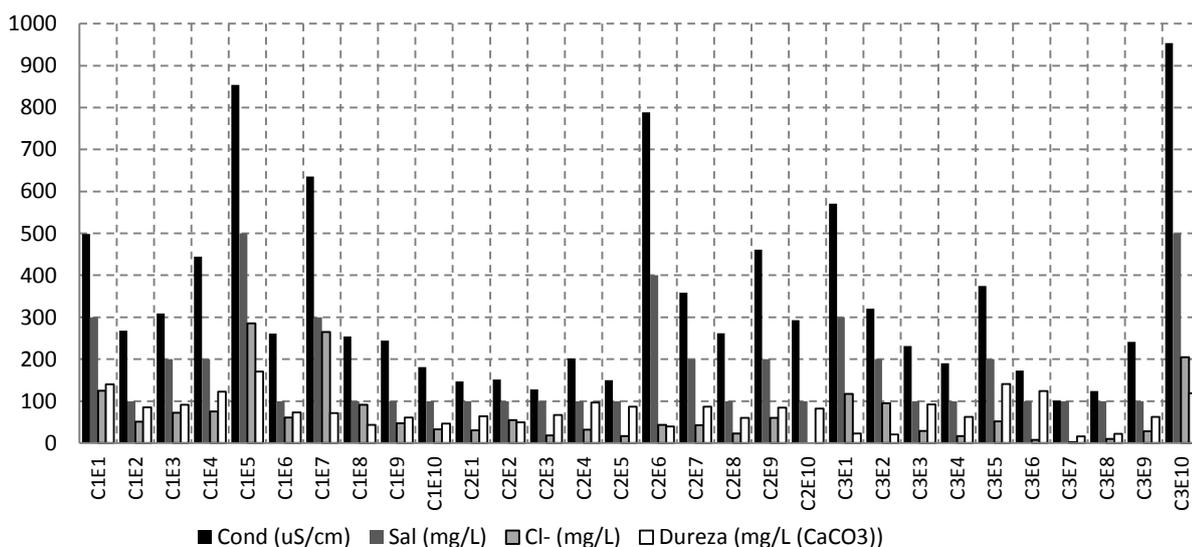


Figura 5.4: Gráfico de barras com as concentrações dos parâmetros de qualidade da água associados com a água do mar nos eventos monitorizados.

A correlação entre a condutividade, a salinidade e os cloretos é muito significativa (*vd.* Figura 5.4).

Considerando as características da água do mar (*vd.* Tabela 3.1), é natural que os cloretos sejam os iões mais comuns.

Os cloretos são muito significativos nas amostras das escorrências rodoviárias estudadas, com uma concentração média de 63,2mg/L, com um máximo de 370,9mg/L, muito mais significativa que a

concentração detetada noutros estudos (*vd.* ponto 3.3). Em Portugal, estes níveis de cloretos e outros parâmetros associados só foram detetados num outro estudo - estrada IP6 - realizado numa zona costeira próximo da cidade de Peniche (*vd.* ponto 3.3).

Já a correlação entre a dureza e os outros parâmetros associados à salinidade não é tão significativa, o que está bem patente no gráfico da Figura 5.4. Parecendo que a dureza, para além da deposição salina, terá outras origens. De facto, em eventos que parecem aumentar/diminuir em igual grandeza outros parâmetros associados a salinidade, a dureza evidencia um comportamento distinto.

Com base em diversos estudos de monitorização nos Estados Unidos da América, para a dureza Kayhanian et al. (2003) indicam uma concentração de 30,3mg/L (CaCO_3) para estradas com $\text{TMDA} < 30000$ veículos/dia e 52,5mg/L (CaCO_3) para estradas com $\text{TMDA} > 30000$ veículos/dia.

No presente estudo a concentração de dureza foi mais elevada que as referidas indicações: média de 73,2mg/L (CaCO_3); estimando-se uma CML de 76,7mg/L (CaCO_3).

pH

Os valores de pH detetados, tal como as concentrações de salinidade, condutividade e cloretos, também parecem expressar a influência da deposição salina.

As condições anaeróbias da amostra, retidas no respetivo frasco de amostragem, em parte poderão ter condicionado o valor de pH, podendo reduzir o seu valor.

Ainda assim, considerando o valor comum do pH nas escorrências rodoviárias e o valor da alcalinidade/capacidade tampão nestas (similares à água do mar), parece que a medição de um pH próximo da neutralidade, ligeiramente alcalino, como sistematicamente aconteceu neste estudo (*vd.* um intervalo de 6,1 a 8,9), é representativa das escorrências rodoviárias da autoestrada A25.

Internacionalmente, Opher e Friedler (2010) referem que as escorrências rodoviárias são usualmente próximas da neutralidade, variando entre 6,3 a 7,9. O valor de pH tende a ser ligeiramente superior no presente estudo; não se encontrando referências na ordem dos 8,9 como detetado num evento C2E6). Esta ocorrência poderá estar correlacionada com os efeitos da deposição salina sob estudo, onde se assinala o referido pH um pouco acima da neutralidade.

Como pode ser aquilatado pelo valor do coeficiente de variação na Tabela 5.8 a variação do valor de pH nas análises realizadas é bastante reduzida.

Assinale-se que o valor extremo de pH 8,9 aconteceu no evento C2E6 (*vd.* ANEXO III e Figura 5.5), precisamente um que apresentava valores extremos na maioria dos parâmetros, incluindo salinidade/conductividade. De facto, nas análises realizadas, o pH mais elevado parece estar associado à maior concentração de salinidade. Quando não se verificou uma salinidade elevada, o valor de pH tendia a ser inferior, mas ainda assim verificam-se algumas exceções, porventura afetadas pelo lapso de tempo entre recolha e análise.

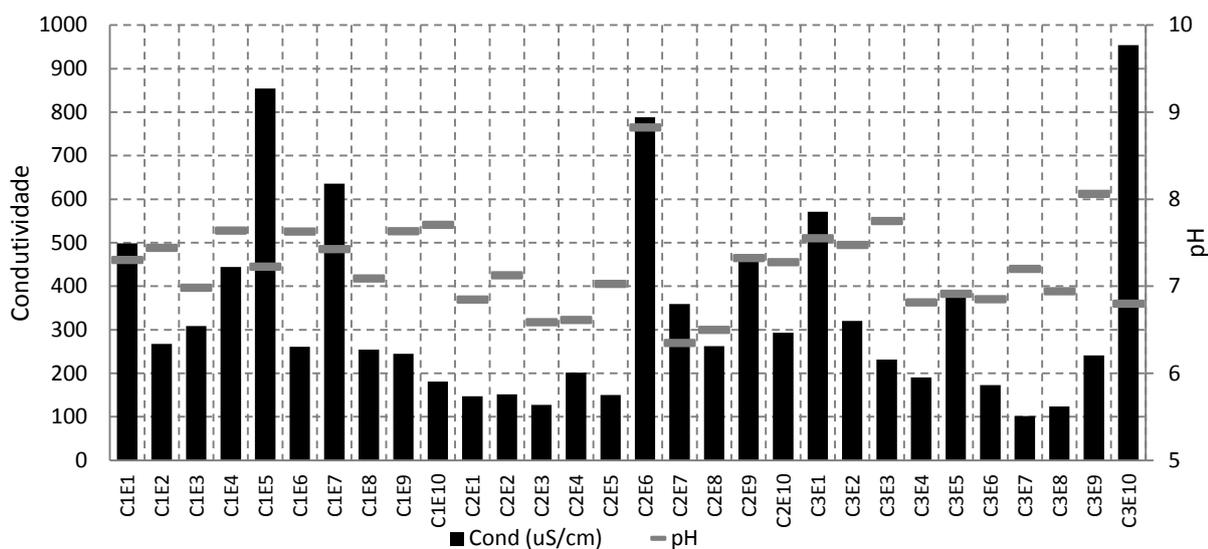


Figura 5.5: Gráfico de barras do valor da condutividade e do pH (médio das amostras discretas do evento) nos eventos monitorizados.

Parâmetros associados a partículas sólidas

Ao nível dos parâmetros associados aos sólidos, constata-se que a correlação entre a turvação e os SST é menos significativa do que seria expectável (*vd.* Figura 5.6).

De acordo com o método analítico para a sua determinação, os SST dependem de sólidos em suspensão e de matéria coloidal mais grosseira. Já a turvação depende igualmente da matéria coloidal fina, para além destes. Assim, no presente estudo, com base nas análises realizadas a estes dois parâmetros analíticos, sugere-se que as escorrências rodoviárias apresentam uma elevada concentração de matéria coloidal fina.

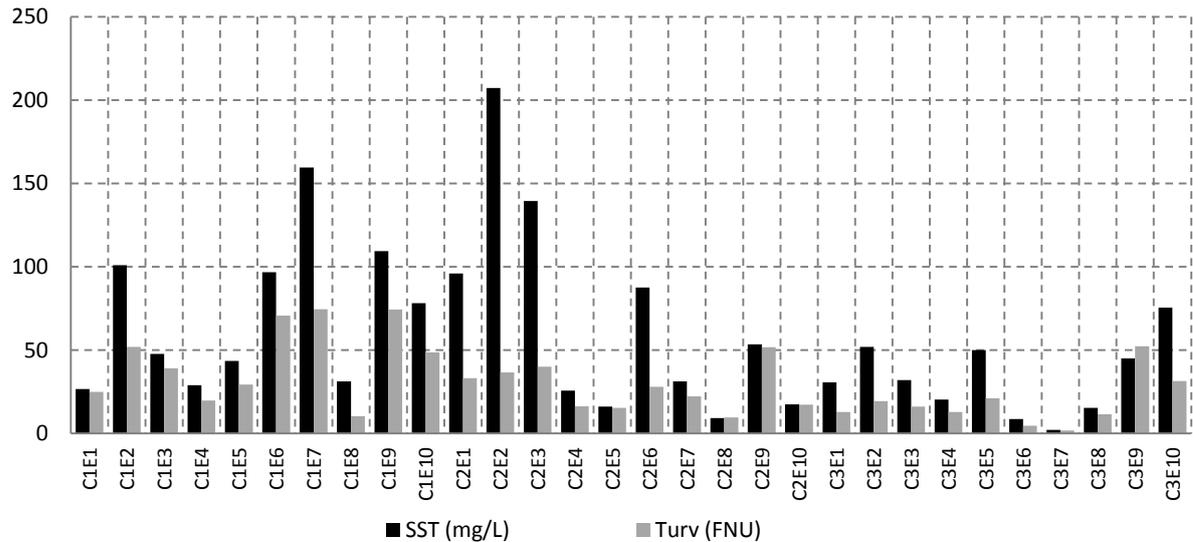


Figura 5.6: Gráfico de barras com as concentrações dos parâmetros de qualidade da água associados a partículas sólidas nos eventos monitorizados.

Os SST são um dos principais parâmetros caracterizadores de escorrência rodoviária, sendo importante a sua associação a poluentes relevantes como os metais pesados ou a matéria orgânica (*vd.* ponto 2.5.1). Como estamos, neste estudo, na presença de uma bacia impermeável, à partida a concentração destes sólidos tenderia a não ser muito significativa. Contudo, a concentração média de SST e o intervalo de concentrações encontrados nas amostras são relativamente próximos de outros estudos.

O tráfego portuário, ou a circunstância da estrada estar implantada numa área plana, propicia a deposição atmosférica, pode explicar este facto. Por outro lado, em Barrett et al. (1995a) refere-se que em zonas com guardas de segurança em betão, como a secção de estrada estudada na berma, a barreira feita por elas tende a diminuir a dispersão dos sólidos para as faixas adjacentes à estrada, sendo estes mobilizados no decorrer dos eventos de precipitação. Parte dos SST poderá ter origem geológica e nos solos.

Não foi investigada a associação entre o tráfego portuário e os SST detetados neste troço da autoestrada A25; contudo, atendendo ao tipo de atividade é possível que tal associação se verifique.

Pela análise da Tabela 5.9, constata-se a correlação de SST com outros parâmetros analíticos, sendo significativa no que se refere ao Zn total e, sobretudo, ao Fe total. Estando em consonância com a referência à associação de metais pesados, incluindo Zn e Fe, com partículas sólidas.

Ainda ao nível dos sólidos importa referir as partículas negras encontradas nas canaletas em meia cana do sistema de drenagem longitudinal da plataforma da estrada (*vd.* Figura 5.7) e a cor escura anormalmente significativa encontrada em alguns dos filtros de fibra de vidro, usados na filtração das amostras para determinação de SST (*vd.* Figura 5.8). Não foi realizada qualquer análise química que pudesse identificar a sua origem.



Figura 5.7: Fotos do sistema de meias canas do sistema de drenagem da plataforma da estrada da secção estudada.

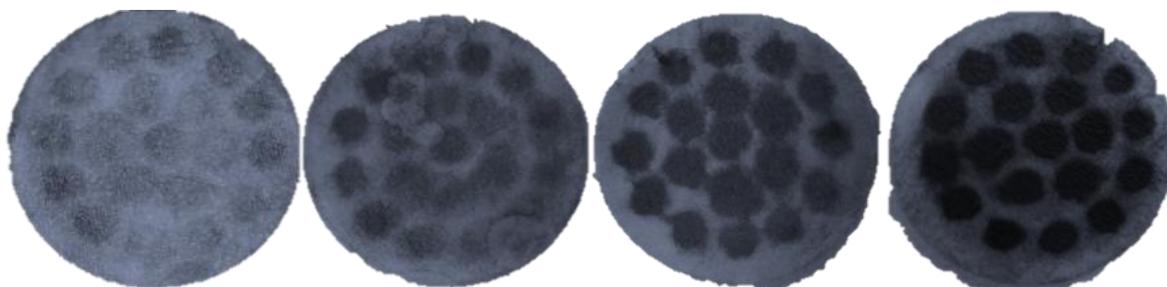


Figura 5.8: Fotografias de filtros de fibra de vidro utilizados na determinação de SST na presente investigação.

Apesar de o troço da autoestrada A25 em estudo estar significativamente rodeado por água, na área verifica-se um elevado transporte de massas de ar e respetiva deposição que incluem partículas sólidas associadas à geologia e solos da região. E para isto também contribuirá o regime de vento que em parte do ano tem direção SE (*vd.* ponto 4.1.4). As partículas sólidas depositadas contribuirão para explicar igualmente o padrão de concentração da dureza.

Na Tabela 5.8 o coeficiente da variação associado à dureza não é muito significativo, o que também parece evidenciar uma origem relevante e relativamente constante/estável deste parâmetro.

Parâmetros associados à matéria orgânica

Considerando as características do troço de estrada sob investigação ao nível das escorrências rodoviárias (e.g. TMDA), a concentração de matéria orgânica é elevada, o que é patente nas concentrações da CQO e do COT.

Os referidos parâmetros estão significativamente correlacionados, já que ambos são indicadores da matéria orgânica total (*vd.* ponto 4.3.1).

Por exemplo, Driscoll et al. (1990) referem para rodovias com um TMDA inferior a 30000 veículos/dia uma CQO de 49mg O₂/L e de COT de 8mg/L.

Hvitved-Jacobsen et al. (1994) referem um valor entre 40 e 60mg/L para a CQO em rodovias urbanas e de 25 a 60mg/L em autoestradas.

Já Kayhanian et al. (2003) indicam uma concentração média de CQO de 145,5mg O₂/L para estradas com TMDA<30000 veículos/dia e de 119,0mg O₂/L para estradas com TMDA>30000 veículos/dia.

Num estudo envolvendo a monitorização de secções de estrada de diversos troços com TMDA entre 23647 e os 83579 veículos/dia, Crabtree et al. 2006 referem um valor médio de CQO de 88,6mg O₂/L.

Analisando a bibliografia (e.g. *vd.* Tabela 2.9), diversos estudos apontam intervalos de concentrações máximas de matéria orgânica elevadas. Porém estas concentrações máximas são verificadas em rodovias de tráfego significativo, sendo detetadas apenas pontualmente, face a valores médios. No presente estudo as concentrações elevadas de matéria orgânica verificam-se frequentemente.

No presente estudo, realizando-se a monitorização apenas num sentido, considerando assim um TMDA (ano de 2010) de 16915 veículos/dia, as CML foram de 85,6mg O₂/L para a CQO e de 21,6mg O₂/L para o COT.

Os níveis de concentração de CQO mais elevados coincidem com os níveis de salinidade mais significativos, como pode ser observado no gráfico da Figura 5.9.

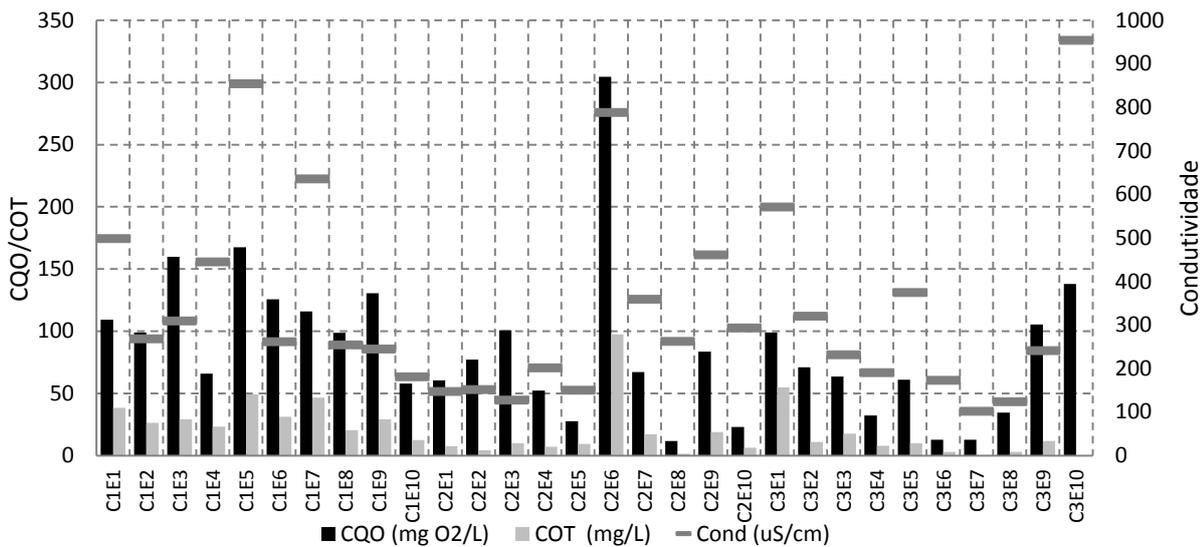


Figura 5.9: Gráfico de barras das concentrações de CQO e COT e do valor da condutividade nos eventos monitorizados.

Ao nível da matéria orgânica biodegradável, de que a CBO₅ é um parâmetro indicador, as concentrações deste parâmetro - média de 13,0mg O₂/L e CML de 10,1 mg O₂/L - estarão de acordo com o que é comum em estudos de monitorização de escorrências rodoviárias.

Saliente-se que a relação CQO/CBO₅ é significativa, uma característica detetada sobretudo no início dos eventos. Para os eventos em que ambos os parâmetros foram determinados, a média desta relação é de 7,7. Acima de 8,0 em águas residuais (Metcalf et al., 2003) esta razão indica uma biodegradabilidade muito reduzida. Gan et al. (2008) no seu trabalho de monitorização de escorrências rodoviárias salientam a reduzida biodegradabilidade das escorrências rodoviárias.

O parâmetro O&G, à partida considerado muito útil para os objetivos principais do estudo, veio a revelar-se menos pertinente, o que, conforme já foi referido em (vd. ponto 4.3.1), pode estar associado à metodologia de amostragem aplicada na monitorização.

Como se observa na análise da Tabela 2.10, o que também acontece no presente estudo, face ao COT e à CQO, a concentração de O&G é bastante mais reduzida. Inclusive, analisando os valores individuais das diversas amostras do estudo de Barrett et al. (1995a), constata-se a ocorrência de muitos ND, igualmente como ocorreu na presente investigação.

No presente estudo verificou-se uma relação de escalas entre CQO, COT e O&G muito similar a estudos internacionais de monitorização de escorrências rodoviárias envolvendo estes três parâmetros referidos em Kayhanian et al. (2012). Contudo a redução de O&G no presente estudo ainda foi mais acentuada. As concentrações médias e CML dos O&G foram respetivamente 0,77mg/L e 0,78mg/L.

Um estudo de Wu et al. (1998) também reporta uma escala de relação entre CQO e O&G, muito similar ao presente estudo em diversas monitorizações de escorrências rodoviárias realizadas.

Parâmetros associados a nutrientes

Apesar do uso do solo na envolvente incluir a agricultura (*vd.* ponto 4.1.3), esta não é realizada imediatamente nas imediações do troço de estrada, havendo zonas alagadas da ria de Aveiro entre o troço e esta atividade.

No início do estudo avariou um equipamento - digestor das amostras - do LQCA utilizado na metodologia analítica do NTK - parâmetro analítico associado ao azoto reduzido -, pelo que só foram monitorizados os 2 primeiros eventos relativamente a este parâmetro. Refira-se que este não é um parâmetro analítico pertinente para os objetivos principais deste estudo.

A concentração do NTK detetada enquadrava-se dentro dos valores comuns para as escorrências rodoviárias.

As concentrações de fósforo total nas amostras - média de 0,67mg/L e CML de 0,58mg/L - estão um pouco acima dos valores esperados.

Driscoll et al. (1990a) apontam para 0,16mg/L para um TMDA inferior a 30000 veículos/dia. Mesmo para valores superiores a este TMDA, o mesmo autor indica valores de 0,40mg/L. Hvitved-Jacobsen et al. (1994) indicam um valor de 0,50mg/L em rodovias urbanas e de 0,2 a 0,5mg/L em autoestradas.

Atendendo às características das CME CQO, CBO₅ e fósforo total é de pôr a hipótese de os níveis de matéria orgânica poderem estar associados aos excrementos das aves que habitam a zona húmida da ria de Aveiro.

Gaivotas, pilritos, maçaricos, borrelhos, andorinhas-do-mar, pernas-longas, alfaiates e mais recentemente flamingos, são algumas espécies que acorrem à ria de Aveiro, sendo os meses de inverno os mais ricos em diversidade (Rodrigues, 2004; Silva, 2007).

As cegonhas aproveitam os pórticos e outras estruturas de sinalização para implantar os seus ninhos, muito próximo da área de estudo.

A excreta das aves é igualmente rica em cálcio. A dureza teria assim outra origem, para além da salinidade e da geologia da área em estudo, o que contribuiria para justificar a divergência deste parâmetro face à salinidade e aos cloretos.

Metais pesados

No que se refere aos resultados dos metais pesados nas escorrências rodoviárias analisadas as concentrações são muito reduzidas. Verificam-se todavia alguns aspetos que importa salientar.

As concentrações de Cd e sobretudo Cr são muito vestigiais, como acontece noutros estudos (Barbosa et. al., 2003). Inclusive o Cr não foi detetado na maioria das amostras. As concentrações detetadas são similares a outros estudos (*vd.* ponto 2.10), não merecendo destaque estes metais pesados no estudo realizado.

O Pb, dentro do que tem acontecido noutras monitorizações de escorrência rodoviárias (*vd.* ponto 2.10), tem vindo a perder relevância. Neste estudo a sua concentração média de 28,5µg/L é muito reduzida, inferior a estudos realizados há alguns anos (*vd.* ponto Tabela 2.9), mas em linha com o que acontece em estudos mais recentes (Kayhanian 2012).

Como é usual nas características físico-químicas de escorrências rodoviárias (*vd.* ponto 2.5.2), o Zn, seguido do Cu, apresentam as concentrações mais elevada entre os metais pesados problemáticos nesta matriz.

O Zn apresenta concentrações médias e CML próximas de outros estudos. Já o Cu apresenta concentrações médias de 85,6µg/L e CML de 86,9µg/L um pouco superiores ao normal noutros estudos de monitorização (*vd.* ponto 2.10).

A concentração de Zn, para além de outras origens, poderá estar associada às guardas de segurança galvanizadas (revestimento de Zn) do separador central. Barbosa (1999) refere esta origem do Zn das guardas de segurança neste metal no IP4, próximo de Vila Real num primeiro estudo de monitorização de escorrências rodoviárias no local. Num estudo realizado posteriormente, numa idade mais avançada das guardas de segurança, já foram encontrados valores inferiores de Zn.

No presente estudo o Fe apresenta concentrações comuns para escorrências rodoviárias: média de 1688,8µg/L e CML de 1858,0µg/L.

Pese embora este valor médio, a concentração de Fe total apresenta alguma variabilidade, verificando-se alguns picos significativos, com um máximo superior a 11658,0µg/L, o que é já uma concentração significativa.

Valores Limites de Emissão ultrapassados

Na Tabela 5.10 apresentam-se a percentagem de amostras que ultrapassam os VLE da descarga pontual de águas residuais no meio recetor, nos termos do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, de determinados parâmetros de qualidade da água considerados no presente estudo.

Em todas as amostras discretas analisadas o pH cumpria os VLE, o que demonstra a constância deste parâmetro, para o que muito deverá contribuir a capacidade tampão da água do mar vinculada pela deposição salina.

Tabela 5.10: VLE estabelecidos no Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, e percentagem de amostras dos parâmetros de qualidade da água que no presente estudo ultrapassaram o limite.

Parâmetro	Unidades	VLE	Número de amostras >VLE	Percentagem de amostras > VLE
CBO₅	mg O ₂ /L	40	5	3,5%
CQO	mg O ₂ /L	150	26	12,1%
SST	mg/L	60	45	20,9%
Fe total	mg/L	2,0	56	26,5%

Ao nível da matéria orgânica e dos sólidos verifica-se um número de amostras significativas que ultrapassam o VLE. 12,1% e 20,9% das amostras discretas analisadas apresentam uma concentração da CQO e de SST, respetivamente, superior ao VLE.

Vieira et al. (2011) já referiam o facto de as escorrências rodoviárias poderem apresentar concentrações superiores aos VLE, nomeadamente no que se refere à CQO, aos SST, aos O&G e ao aumento da temperatura, constatação que tem sido comprovada em vários programas de monitorização em Portugal.

Ao nível da concentração de Fe, é também de assinalar que 26,5% das amostras ultrapassavam o VLE estabelecido para a descarga de águas residuais pontuais no meio recetor.

Nas águas residuais estudadas, as concentrações dos metais pesados Cu, Pb, Cd e Cr estão sistematicamente abaixo do respetivo VLE.

Concentrações Médias do Local

Na Tabela 5.11 apresentam-se as CML_C parciais para cada uma das três campanhas de monitorização realizadas.

Tabela 5.11: CML parciais de alguns parâmetros analíticos considerados no presente estudo para cada uma das campanhas de monitorização.

Parâmetro	SST	Dureza	Cl ⁻	P total	CQO	CBO ₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total
Unidades	mg/L	mg/L (CaCO ₃)	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg O ₂ /L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
CML 1ª Campanha	72,3	90,4	110,6	1,20	113,0	18,1	2894,3	162,7	74,0	44,30
CML 2ª Campanha	68,3	71,7	35,4	0,22	80,8	5,5	1723,4	144,3	103,9	22,8
CML 3ª Campanha	33,2	68,2	56,2	0,38	63,0	10,4	956,3	112,1	82,7	18,8
CML Médio dos 30 eventos	57,9	76,7	68,5	0,58	85,6	10,1	1858,0	139,7	86,9	28,7
Desvio Padrão	21,5	12,0	38,8	0,50	25,3	6,4	976,0	25,6	15,4	13,7
Coefficiente de variação	37,2%	15,5%	56,7%	85,8%	29,6%	62,9%	52,5%	18,3%	17,7%	46,8%

Relativamente às CML calculadas - com base na média da CME dos trinta eventos monitorizados - importa salientar algo que resulta do presente estudo.

Nos estudos de monitorização de escorrências rodoviárias as CML representam a média das CME de diversos eventos de precipitação de uma só campanha de monitorização (*vd.* ponto 2.7.1). No presente estudo realizaram-se três campanhas de monitorização, pelo que, se se considerarem três CML, com base em cada uma das campanhas, é notória uma variação considerável (*vd.* coeficientes de variação na Tabela 5.11).

Assim, o presente estudo, para além de mais uma vez demonstrar a variabilidade deste tipo de águas residuais, põe à evidência que uma só campanha de monitorização, mesmo que englobe um

número alargado de eventos de precipitação, pode não ser por si só definidora de uma CML suficientemente consistente.

Características da água da precipitação

Para avaliar a influência da água da precipitação nas escorrências rodoviárias, atendeu-se ao estudo realizado por Antunes e Barbosa (2005) na mesma secção da A25. Nesse estudo foram recolhidas amostras de águas de precipitação (dois pontos de amostragem - P1 e P2 - junto à Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25 e um - P3 - à distância de 75m a sul da plataforma da estrada) e analisadas relativamente a alguns dos parâmetros analíticos pertinentes (*vd.* ANEXO I).

A água de precipitação analisada não apresentava concentrações significativas nos diferentes parâmetros; ainda assim é notório um efeito da salinidade nos seus diversos parâmetros associados.

Nas diferentes campanhas do presente estudo, foi estabelecido o já referido método expedito para aferir as características físico-químicas das águas de precipitação (*vd.* ponto 4.2.4), nomeadamente no que se refere à salinidade.

A condutividade medida diretamente em amostras das águas de precipitação apresentava valores situados numa banda relativamente estreita de variação (27,3 a 101,6 μ S/cm), similar às análises realizadas por Antunes e Barbosa (2005).

Contudo, não se dispendo ou conhecendo de metodologias que determinem a TDS em períodos curtos de horas, como a duração de um evento de precipitação, não é possível investigar o transporte de aerossóis marinhos no decorrer dos eventos.

Não se coloca fora a hipótese de, em períodos de transporte de aerossóis marinhos mais significativos, a precipitação poder ser um contribuinte mais relevante para a TDS - deposição húmida - condicionando as características das escorrências rodoviárias.

Apesar da salinidade elevada na ria de Aveiro (*vd.* ANEXO I) esta não deverá ser muito contributiva para a plataforma da estrada. Este é um meio hídrico superficial quiescente sem a agitação necessária para a geração significativa de aerossóis.

5.4.2 Cargas dos poluentes

A partir das CML da Tabela 5.11, para cada poluente foram estimadas as respectivas cargas poluentes, apresentadas na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Dados relativos às cargas poluentes nos eventos monitorizados.

Parâmetro	mg/m ² .ano	g/km.ano	mg/1000 veículos/km
Sal	145,194	1669,730	270,447
SST	48,662	559,614	90,641
Dureza	64,464	741,338	120,075
Cl	57,546	661,778	107,188
P total	0,491	5,642	0,940
CQO	71,903	826,888	133,931
COT	18,136	208,567	33,782
O&G	0,657	7,556	1,224
CBO₅	8,498	97,724	15,828
Fe total	0,156	1,795	0,291
Zn total	0,012	0,135	0,022
Cu total	0,007	0,084	0,014
Pb total	0,002	0,028	0,004

Na bibliografia internacional, as cargas poluentes apresentadas para os diferentes poluentes são mais reduzidas e mais díspares do que relativamente às concentrações. Para parâmetros pertinentes no presente estudo, na Tabela 2.10 são apresentadas algumas estimativas úteis para se efetuar uma análise comparativa com a Tabela 5.12.

Se se atende ao facto de os impactes das escorrências rodoviárias no meio recetor advirem sobretudo de processos de acumulação, a análise destas estimativas é fundamental para avaliar as características das escorrências rodoviárias e o seu potencial poluidor relativamente a cada enquadramento: troço avaliado e respetivo meio recetor.

As cargas por evento dos poluentes estudados são reduzidas - próximo do limite inferior dos intervalos apresentados na Tabela 2.10 - o que expressa o facto climático de os eventos de precipitação serem relativamente curtos na região estudada, conforme já foi assinalado na Tabela 5.2.

Ao nível das cargas poluentes anuais, em termos de massa/área, os valores detetados estão dentro de valores usuais para as escorrências rodoviárias. Assinale-se a exceção dos cloretos que tendem para o limite superior do intervalo, equiparando-se às situações onde são aplicados sais de degelo ao nível de Cloreto de Sódio (*vd.* ponto 3.1).

5.4.3 Verificação do primeiro fluxo

Na Figura 5.10 apresentam-se alguns polutogramas dos eventos monitorizados.

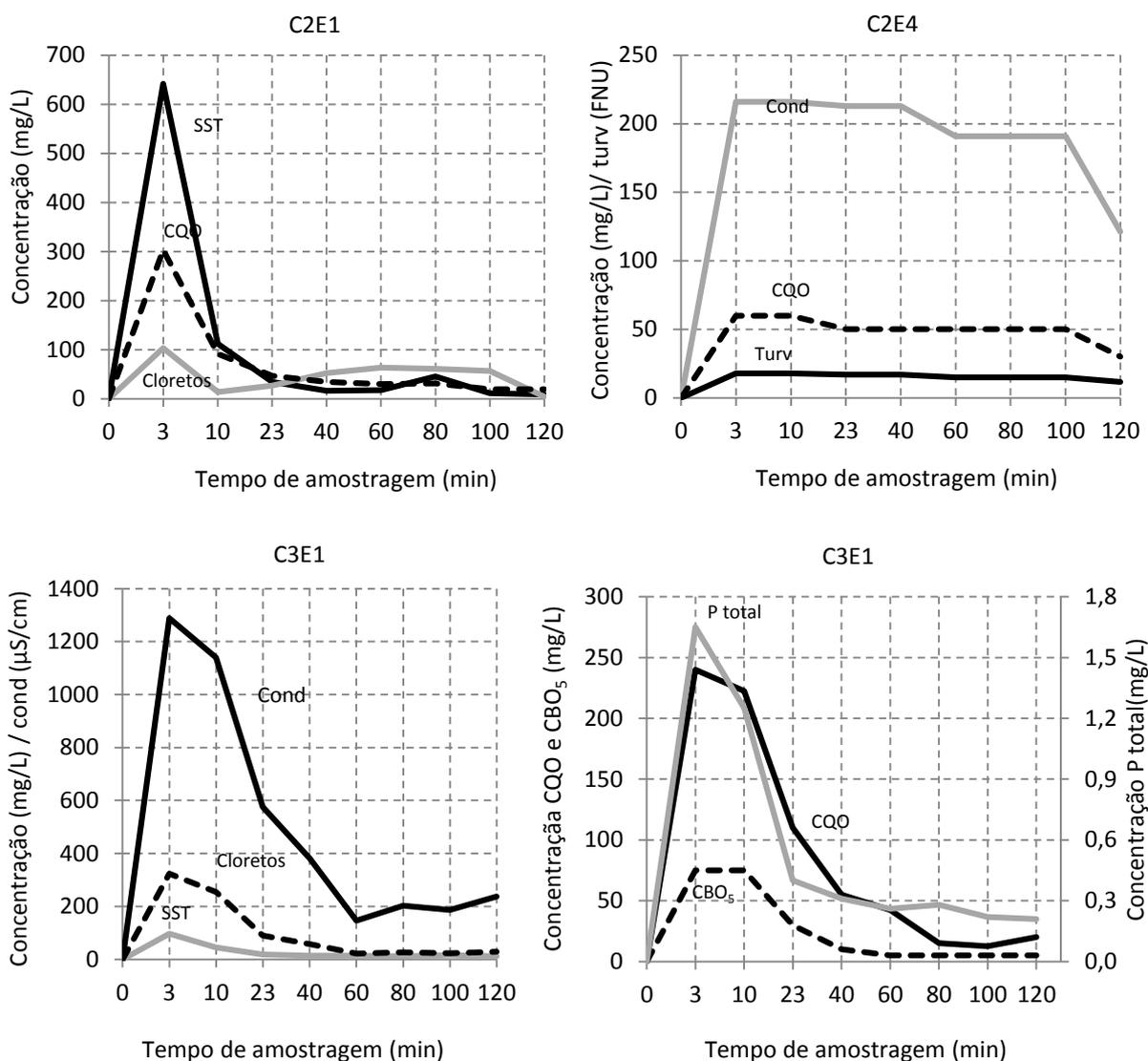


Figura 5.10: Polutogramas de alguns parâmetros analíticos em 3 eventos monitorizados.

No polutograma referente ao evento C2E1 da Figura 5.10 é notório o fenómeno do primeiro fluxo em diversos poluentes. O pico de concentração - e.g. concentração de SST de 642mg/L na primeira amostra que cai para 112mg/L -, mesmo considerando um primeiro fluxo, poderá estar associado a alguma acumulação de sedimentos de eventos anteriores no sistema de drenagem intensamente lavados/drenados por uma maior intensidade de precipitação no início do evento. De facto, antes de despoletar a amostragem, a intensidade de precipitação foi relativamente elevada - 0,11mm/min - face à média na secção de estrada em estudo.

O evento C2E4 é representativo de alguns eventos monitorizados que apresentam uma concentração relativamente constante no decorrer do evento. Este facto poderá estar associado a uma lavagem não intensa e constante ao longo do evento, paralela aos níveis de precipitação, ou (o que não é o caso do evento referido) a um pico inicial de precipitação que poderá causar arrastamento e acumulação de sedimentos no sistema de drenagem. Este último tipo de polutograma - pico com estabilização - é sobretudo observado nos poluentes associados a matéria particulada, já que esta apresenta maior sedimentabilidade.

Nos polutograma do primeiro evento da terceira campanha de monitorização (C3E1), após um PSA significativo de 9,5 dias, é patente a condutividade e outros parâmetros associados à salinidade com valores significativos. Os SST, apesar de apresentarem uma concentração elevada, não apresentam inicialmente, face à média, um desvio tão significativo como o dos parâmetros associados à salinidade.

Ainda no mesmo evento, na Figura 5.10 está patente um polutograma que evidencia a relação CQO/CBO₅, muito próxima da biodegradabilidade; paralelamente a concentração de fósforo total é significativa, considerando a média detetada nas escorrências desta secção. Este é um facto que poderá estar em consonância como o que é referido no ponto 5.4.1 relativamente a uma das origens de matéria orgânica neste troço de estrada.

Para verificar a ocorrência de primeiro fluxo, carga poluente acumulada *vs.* volume de escorrência acumulado, conforme indicado no ponto 2.8 (*vd.* Figura 2.8), foram analisados os diversos eventos para todos os parâmetros analíticos. O primeiro fluxo ocorreu em inúmeros eventos para vários parâmetros, conforme os polutogramas dos eventos C2E1 e C3E1 apresentados na Figura 5.10 o evidenciam.

Alguns parâmetros são mais sensíveis à ocorrência de primeiro fluxo, facto que mais uma vez foi detetado no presente estudo.

Confirma-se que a ocorrência de primeiro fluxo está correlacionada positivamente com o PSA e negativamente, ainda que menos claramente, com a intensidade de precipitação do evento anterior.

O PSA, período em que se vão acumulando poluentes na plataforma, faz aumentar as concentrações de poluentes; contudo é notório que essa correlação não é simples e que, por outro lado, se confirma, pelo estudo realizado, que, a partir de um determinado PSA, não se verifica um aumento muito mais significativo de poluição.

A intensidade de precipitação no evento anterior ao amostrado, provocando mais ou menos lavagem dos poluentes acumulados na estrada, também parece contribuir para os diferentes níveis de poluição. As intensidades de precipitação nos eventos amostrados não apresentaram um desvio padrão significativo, com uma intensidade média de 0,13mm/min; contudo um evento (C2E2) apresentou uma intensidade de precipitação anormalmente significativa de 1,02mm/min.

Mais do que outros parâmetros de qualidade da água, verifica-se que os SST são muito sensíveis ao primeiro fluxo nas escorrências rodoviárias monitorizadas. De facto, na maioria dos eventos é patente o primeiro fluxo para os SST.

No gráfico a) da Figura 5.12 apresenta-se um evento com um dos primeiros fluxos mais significativos ao nível dos SST.

Verifica-se o efeito de lavagem da plataforma ao nível dos SST, sendo relativamente proporcional ao PSA e à intensidade de precipitação.

Em muitos eventos verificou-se um pico significativo de SST no início do evento, ocorrendo a seguir um decréscimo acentuado. Este fenómeno não é tão evidente ao nível da turvação o que confirma a sua ligação nestas escorrências rodoviárias a matéria coloidal fina.

Sublinhe-se que o sistema de drenagem/descarga da secção de estrada estudada e os procedimentos da limpeza prévia aos eventos monitorizados, conforme foi referido no ponto 4.2.4, diminuem o risco de os primeiros fluxos estarem inflacionados por sedimentos acumulados do evento anterior de precipitação. Ainda assim alguns pontos são inacessíveis.

Pese embora a limpeza que se possa verificar junto à descarga e ao ponto de instalação do amostrador, face à inacessibilidade em grande parte da extensão do sistema de drenagem, nos primeiros momentos de amostragem poderão afluir repentinamente ao amostrador muitos sedimentos, inflacionando significativamente o primeiro fluxo, sobretudo nos valores de concentrações de parâmetros correlacionadas com os SST, e.g. metais pesados e matéria orgânica.

Na Figura 5.11 apresenta-se um gráfico da variação da concentração de SST e turvação no tempo ao longo de um evento demonstrativo do fenómeno referido.

Sendo uma bacia de drenagem impermeável, é natural que assim suceda, já que ocorre um *input* inicial dos sólidos acumulados, praticamente não havendo mais entradas de SST no decorrer do evento.

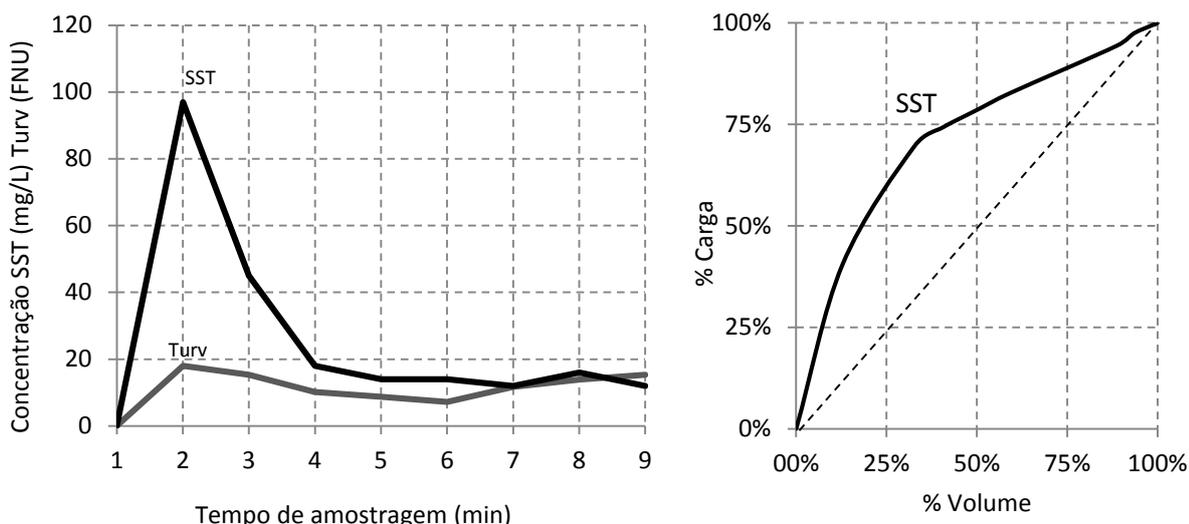


Figura 5.11: Gráfico da variação da turvação e da concentração de SST no evento C3E1, com verificação do primeiro fluxo para os SST no segundo gráfico.

Curiosamente, dois eventos monitorizados na primavera - C1E6, C1E9 - apresentaram grãos de pólen em grande quantidade nos primeiros dois frascos de amostra (sobretudo no segundo), o que evidenciava o primeiro fluxo da bacia de drenagem.

Os parâmetros associados a partículas dissolvidas, sobretudo ao nível da salinidade, e os parâmetros associados como condutividade, dureza e cloretos, apresentavam um primeiro fluxo menos nítido, por vezes ausente, mesmo que presente para os SST nesse evento (*vd.* gráfico do evento C2E1 da Figura 5.12).

Pontualmente, verificava-se um comportamento distinto, ocorrendo um primeiro fluxo para a salinidade e um primeiro fluxo mais atenuado ou ausente nos SST.

Saliente-se também que, mais uma vez, face à salinidade e cloretos, a dureza apresentava um padrão um pouco distinto. Esta diferenciação da dureza face aos outros parâmetros associados a salinidade expressa-se igualmente a outros níveis, *vd.* a análise estatística no Capítulo 6.

A CQO e o COT apresentavam relativamente ao primeiro fluxo um padrão mais similar aos SST do que à salinidade, o que em primeira instância poderá sugerir uma maior proporção de matéria orgânica suspensa face a matéria orgânica dissolvida ou coloidal. Os O&G apresentam um padrão de primeiro fluxo um pouco mais atenuado que a CQO e o COT.

A CBO₅ apresenta um primeiro fluxo mais saliente do que os restantes parâmetros associados à matéria orgânica, o que sugere uma lavagem mais rápida da plataforma relativamente a este

parâmetro, refletindo-se na relação CQO/CBO_5 que tende a aumentar no decorrer do evento. Por vezes, esse comportamento tem exceções (*vd.* gráfico do evento C3E4 da Figura 5.12).

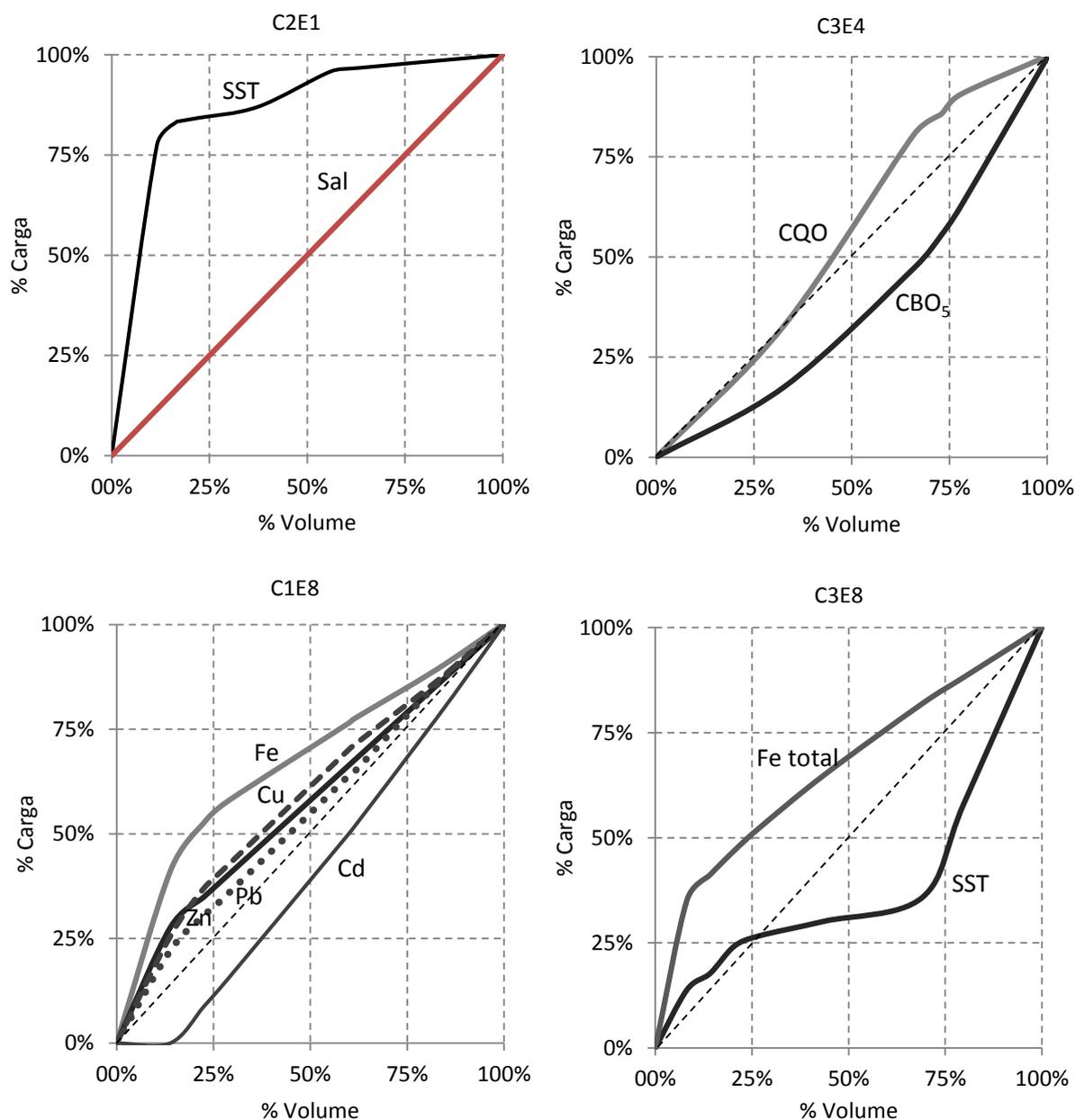


Figura 5.12: Alguns gráficos para análise do primeiro fluxo de determinados parâmetros analíticos em alguns dos eventos monitorizados.

Os metais pesados também apresentavam o efeito do primeiro fluxo em muitos dos eventos monitorizados; contudo, à semelhança doutros tipos de análise, não apresentavam um padrão semelhante entre si ou com os SST, como poderia ser sugerido pela sua associação comum a matéria particulada (*vd.* Capítulo 6). O Fe era usualmente o metal com primeiro fluxo mais nítido, seguido do Zn e Cu, como pode ser detetado no gráfico do evento C1E8 da Figura 5.12. O primeiro fluxo do Fe em alguns eventos era mais marcado que o dos próprios SST (*vd.* gráfico do evento C3E8 da Figura 5.12).

CAPÍTULO 6. ANÁLISE ESTATÍSTICA EXPLORATÓRIA

6.1 Aplicação de análise estatística exploratória a eventos hidrológicos

Encontrar correlações fortes entre os poluentes nas escorrências rodoviárias pode reduzir o número de parâmetros a monitorizar, reduzindo custos analíticos, permitindo igualmente identificar a origem dos poluentes e contribuindo ainda para os esforços de modelação.

A análise à qualidade da água gera um número significativo de variáveis de difícil tratamento e interpretação. Por outro lado, os recursos técnicos, humanos e económicos requeridos para a sua obtenção são muito avultados.

Muitas vezes, um pequeno número destas variáveis contém as informações químicas mais relevantes, enquanto que a maioria das variáveis adiciona pouco ou nada à interpretação dos resultados. A decisão sobre a relevância das variáveis e fatores associados aos processos é efetuada geralmente com base na intuição química ou na experiência, baseando-se em critérios que poderão ser relativamente subjetivos.

A redução de variáveis através de critérios objetivos, permitindo a elaboração de gráficos bidimensionais, contendo maior informação estatística ou a constituição de agrupamentos entre as variáveis de acordo com suas semelhanças, permite racionalizar a interpretação de dados e seleccionar as variáveis/poluentes pertinentes para a área em estudo.

No presente estudo, como ponto de partida, deparamo-nos com uma matriz de dados significativa com uma dimensão de 200 indivíduos ou objetos (CME no presente estudo) e 20 variáveis (poluentes ou fatores do evento de precipitação).

Genericamente, numa análise físico-química à qualidade da água, os dados consistem em n medidas de diferentes propriedades (variáveis), executadas sobre m amostras, de modo a que a matriz dados - D - seja constituída por $m \times n$ elementos, m linhas correspondentes aos eventos e n colunas correspondentes às variáveis.

$$D = \begin{bmatrix} X_{11} & \dots & X_{1j} & \dots & X_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{i1} & \dots & X_{ij} & \dots & X_{in} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{mn} & \dots & X_{mj} & \dots & X_{mn} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 6.1}$$

Onde:

X_{ij} - É o valor do parâmetro analítico j na amostra i .

A j -ésima variável é representada por um vetor coluna. O i -ésimo objeto, ou seja, uma amostra qualquer, é representado por um vetor linha chamado vetor resposta e pode ser descrito como um ponto no espaço n -dimensional.

Antes de serem tratados e analisados ao nível da análise estatística exploratória de dados, os dados em bruto tiveram de ser tratados convenientemente.

As concentrações de um determinado parâmetro analítico nas oito amostras discretas de cada evento estão dependentes entre si. Através da sua interligação numa só variável - CME - representa-se a sua combinação adequada face aos objectivos do estudo e de um tratamento estatístico mais conveniente. Por outro lado, é assim reduzido o número de linhas da matriz.

Para obter a CME para as concentrações de cada parâmetro analítico teve de se efetuar uma série de procedimentos, já referidos. A distribuição de frequências das concentrações é log-normal (vd. Figura 6.1). Esta possibilitou a aplicação do método estatístico por regressão linear de ROS (vd. ponto 4.4.2), para a angariação dos valores de concentração “escondidos” abaixo do LQ, que de outro modo poderiam deturpar o resultado final do tratamento estatístico.

Na Figura 6.1 apresenta-se a distribuição de frequências de concentração para poluentes significativos na presente investigação.

Como se observa na Figura 6.1 os parâmetros associados à salinidade são aqueles que apresentam uma distribuição mais afastada da log-normal. Este tipo de distribuição é já mais evidente noutros poluentes considerados relevantes no presente estudo, como os SST e a CQO.

Antes de realizar a análise estatística de um determinado conjunto de dados é fundamental detetar os *outliers*, observações que apresentam um grande afastamento das restantes ou que são inconsistentes com elas (Marôco, 2011). Estes *outliers*, comuns em resultados que decorrem de análises físico-químicas, como são as CME no presente estudo, derivam de erros de medição, erros de execução ou decorrem da variabilidade inerente dos elementos da população.

Para deteção de *outliers* relativamente às CME e extremos, foram efetuados gráficos de *box* para os diversos CME com os critérios apresentados na Figura 6.2.

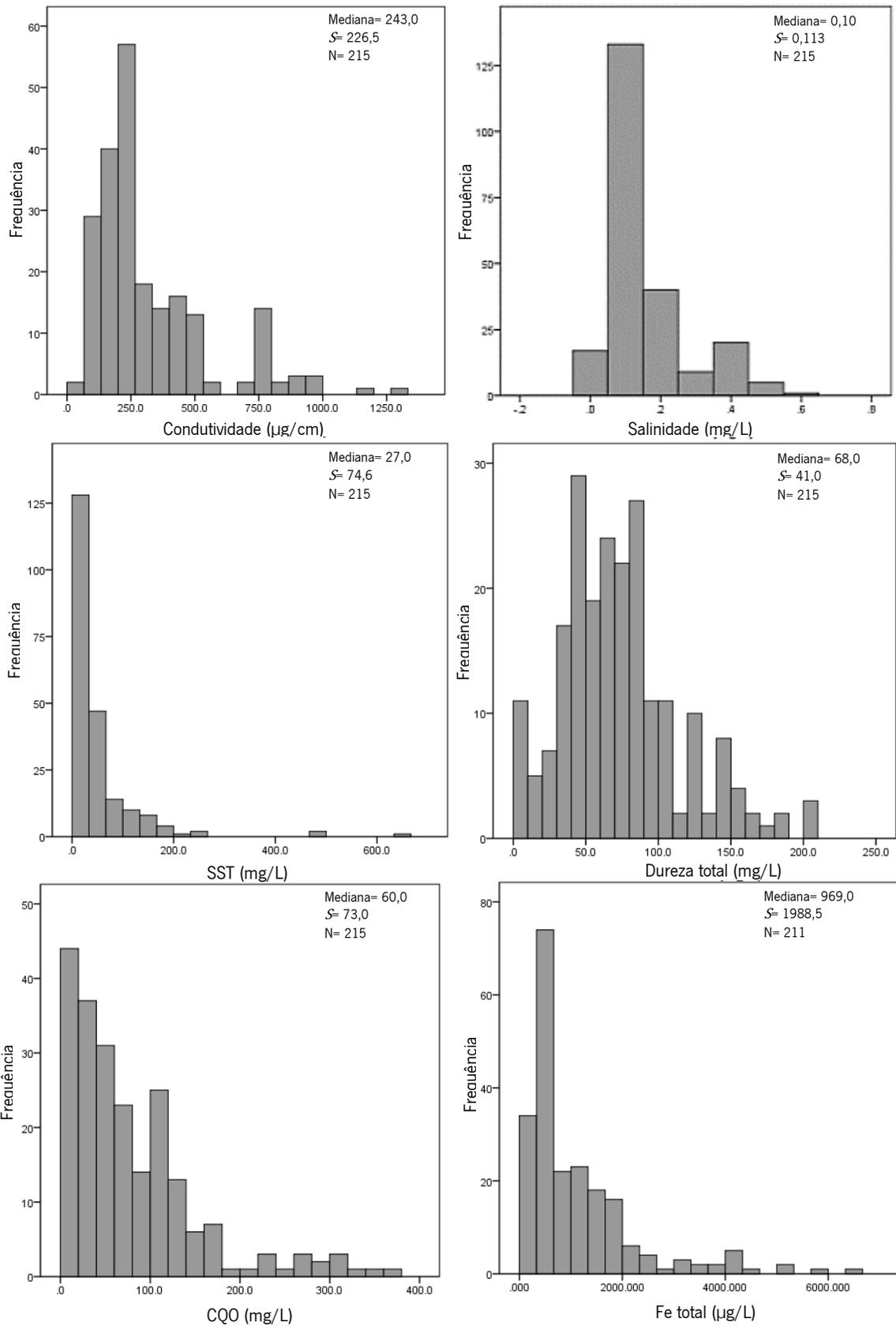


Figura 6.1: Frequências de distribuição de alguns dos poluentes.

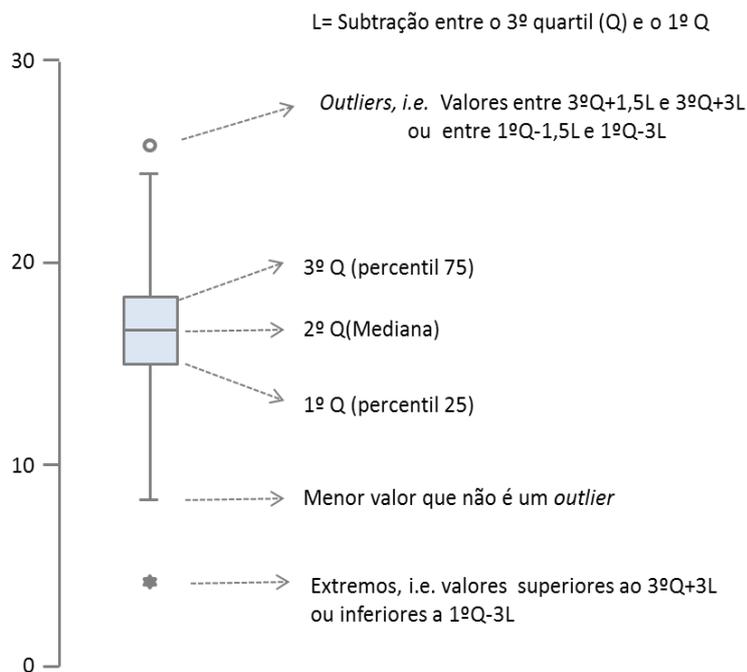


Figura 6.2: Critérios adotados para a detecção de *outliers* em diagramas de caixa no presente estudo.

Na Figura 6.3 apresentam-se os diagramas de caixa para alguns dos poluentes mais pertinentes neste estudo.

Em diversos poluentes são detetados alguns *outliers*, mas num número reduzido atendendo à dimensão da amostra. Valores extremos foram detetados no CQO, COT, cloretos e no Cu total.

Não há claramente coincidência de eventos de precipitação com maior incidência de *outliers*. Ainda assim, ao nível da matéria orgânica e de Cu total, o evento C2E6 foi anormalmente elevado.

De acordo com o interesse principal da presente investigação, para um tratamento estatístico mais fiável e por alguns parâmetros apresentarem um número excessivo de ND, o número de colunas - i.e. variáveis em termos de poluentes - foi também reduzido, com excepção do cálculo dos coeficientes de correlação.

Nas análises estatísticas multivariadas as variáveis assumidas devem ser independentes (Marôco, 2011), pelo que variáveis diretamente correlacionadas não foram consideradas nesta fase do estudo.

Como se pode verificar no ponto seguinte, a CQO e o COT apresentam uma correlação forte. Estes dois parâmetros, apesar de terem por base metodologias de análise distintas, expressam ambos a matéria orgânica total presente nas amostras.

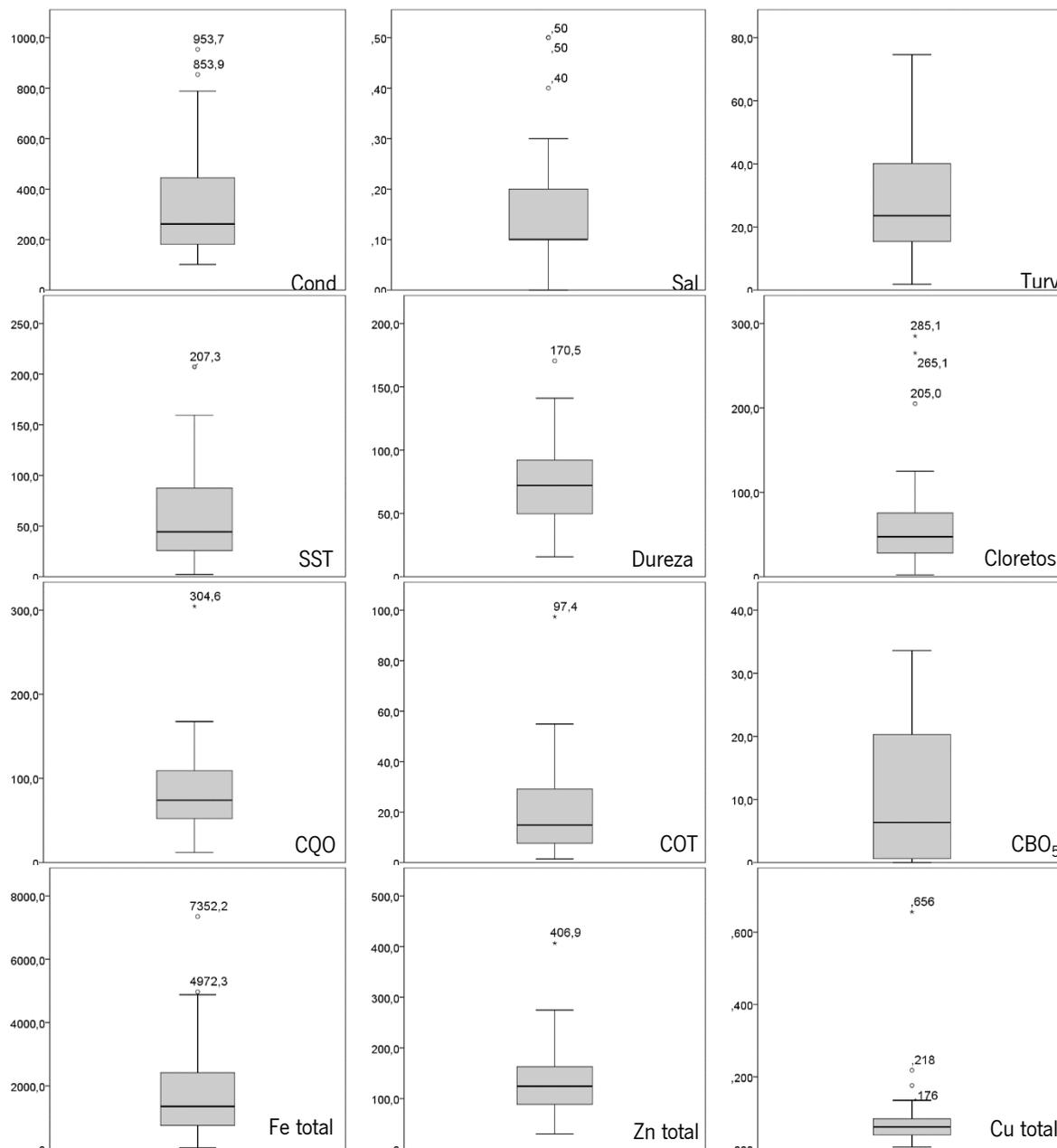


Figura 6.3: Diagramas de caixas para alguns dos principais poluentes no presente estudo.

Pese embora seja um parâmetro mais exato na representatividade da matéria orgânica, na análise estatística multivariada foi preterido o COT, por a CQO ser um parâmetro analítico mais comum nas análises a águas residuais, mormente em estudos de monitorização de escorrências rodoviárias.

A medição nas sondas eletroquímicas da salinidade é efetuada com base na medição da condutividade e, a partir desta, da temperatura e da pressão é estabelecido o valor de salinidade. Assim, existe um coeficiente de correlação muito significativo entre estes dois parâmetros, que é inerente à sua dependência.

Deste modo, apesar de a salinidade ser o parâmetro analítico de referência neste estudo, nas análises exploratórias multivariadas foi decidido assumir a condutividade em detrimento da salinidade. Este facto deve-se aos seguintes fatores:

- Os resultados deste estudo confirmam inteiramente a elevada correlação entre estes dois parâmetros (*vd.* Tabela 6.2), com um $r = 0,979$.
- O método analítico de determinação da condutividade assume uma precisão e resolução muito mais fina face à salinidade. De facto, a partir da sonda eletroquímica utilizada nas medições de salinidade efetuadas apresentam uma escala com uma resolução com saltos significativos de 100 em 100mg/L.
- A condutividade, contrariamente à salinidade, é um parâmetro analítico habitualmente utilizado nas análises à qualidade da água, sendo igualmente comum nos estudos de monitorização de escorrências rodoviárias.

Merece destaque o facto de a condutividade ser um parâmetro medido por sonda eletroquímica *in loco* ou mesmo *in situ* - diretamente na matriz, e.g. na conduta de escorrência de rodovias - com medição contínua, sem exigência de recursos económicos ou técnicos laboratoriais.

As unidades de condutividade não representam diretamente uma concentração, pelo que não faria sentido estimar o seu CME; contudo a condutividade por evento foi estimada de acordo com um procedimento de cálculo afim, sendo assim “comparável” à CME.

A condutividade por evento estimada representa uma média ponderada das condutividades das amostras discretas do evento, considerando as proporções de caudal de escorrência rodoviária - no período que a amostra representa - relativamente ao caudal total de escorrência no evento.

Já a dureza (associada ao cálcio e ao magnésio) e os cloretos não foram eliminados das análises estatísticas, apesar de estarem parcialmente representados pela salinidade, e consequentemente pela condutividade. Por outro lado, estes parâmetros, sobretudo no que se refere ao cálcio, poderão ter outras origens como se comprovou.

O parâmetro CBO_5 é excluído das análises estatísticas por apresentar muitos CME onde não foi determinado. A inclusão da CBO_5 na AC ou noutras técnicas estatísticas diminuiria significativamente - em 13 - o número de objetos analisados, não se considerando útil a utilização de métodos estatísticos para a sua substituição.

Os metais pesados - Pb, Cd e Cr - foram igualmente excluídos das análises multivariadas: por um lado, não se consideram fundamentais para a prossecução dos principais objetivos do presente estudo; por outro, a sua concentração é muito vestigial, verificando-se muitos ND nas análises realizadas. A maioria dos valores destas variáveis emergiriam do tratamento estatístico prévio pelo método de ROS, o que só por si também incompatibiliza a sua utilização em análises estatísticas multivariadas.

Ainda por referência à matéria orgânica, não se consideraram igualmente na análise estatística os O&G, os quais apresentaram inúmeros ND.

Relativamente aos cloretos, nas análises realizadas às escorrências rodoviárias, num dos eventos não foi possível realizar esta análise por avaria de última hora de um equipamento laboratorial indispensável à realização do método analítico, contudo atendendo à relevância deste parâmetro, os cloretos foram considerados na análise estatística.

Apesar da interligação acentuada entre SST e turvação, em diversas situações de análise à qualidade da água decidiu-se utilizar em simultâneo a análise estatística. Como se refere no ponto 5.4.1, a turvação, nestas escorrências rodoviárias, para além de uma componente de SST, tem origem igualmente em matéria coloidal fina.

Na análise estatística exploratória de dados multivariada foram então considerados os seguintes parâmetros: turvação, SST, condutividade, cloretos, dureza, P Total, CQO, Fe, Zn e Cu.

No presente capítulo são igualmente consideradas variáveis em diversas análises fatores do evento de precipitação - e.g. duração do evento (TE), PSA, altura de precipitação (hP), intensidade de precipitação (IP), intensidade máxima de precipitação (IMaxP), intensidade de precipitação no evento anterior (IPEA), velocidade média do vento no PSA (vWPSA), VDE, veículos no PSA (VPSA), etc. Há contudo que ter algum cuidado na sua utilização e avaliação de resultados, atendendo a algumas interdependências.

No presente estudo a análise estatística exploratória de dados multivariada envolveu diversas técnicas estatísticas - descritas nos respetivos subcapítulos – sequencialmente, em diversas etapas de complexidade, tendencialmente crescente na técnica e na análise e interpretação de resultados.

Na Figura 6.4 apresenta-se a sequência de tratamento e análise de dados resultados efetuados na presente investigação.

No presente estudo utilizou-se o *software* EXCEL® para o tratamento de dados e a realização da análise estatística descritiva.

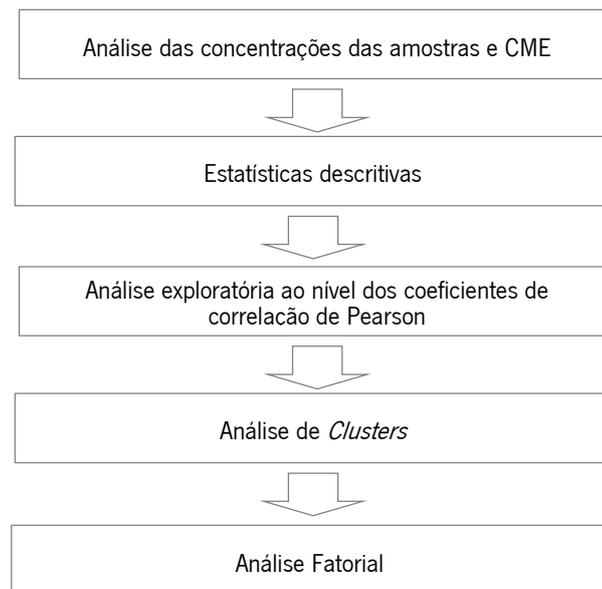


Figura 6.4: Sequência de tratamento e análise de dados resultados efetuados na presente investigação.

Para a análise estatística exploratória de dados e resultados foi utilizado o *software Statistical Package for the Social Sciences - SPSS®* (versão 21). O SPSS®, apesar de ter sido concebido para a análise estatística em Ciências Sociais, tem sido largamente aplicado na investigação técnica e científica em outras áreas do saber, incluindo a química e a engenharia.

6.2 Coeficientes de correlação de Pearson

Num simples diagrama de dispersão entre as variáveis X_1 e X_2 é possível observar qualitativamente correlações entre duas variáveis.

Se se verificar uma correlação linear, como acontece em algumas variáveis em estudo (condutividade *vs.* salinidade), é possível ajustar uma reta à “nuvem” de pontos. A equação desta linha de tendência pode evidenciar uma correlação significativa.

Se a nuvem apresentar uma significativa dispersão o ajuste é mais reduzido. As medidas mais comuns de avaliar a dispersão são a variância e o desvio padrão.

A variância S^2 ou $Var(X)$ de uma variável aleatória X face à média \bar{X} de valores dessa variável é:

$$S^2 = (X - \bar{X})^2 \quad \text{Eq. 6.2}$$

A variância total - média - da matriz com n variáveis, é medida pela seguinte fórmula:

$$S'^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=0}^n (X_j - \bar{X})^2 \quad \text{Eq. 6.3}$$

O desvio padrão S é a raiz quadrada da variância:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=0}^n (X_j - \bar{X})^2} \quad \text{Eq. 6.4}$$

Apresentando assim um valor não negativo e nas mesmas unidades de medida das variáveis que lhe dão origem.

A covariância $S_{X_1X_2}$ ou $Cov(X_1, X_2)$ entre duas variáveis X_1 e X_2 é uma medida de como duas variáveis variam conjuntamente:

$$S_{X_1X_2} = \frac{\sum_{j=0}^n (X_{1j} - \bar{X}_1)(X_{2j} - \bar{X}_2)}{n-1} \quad \text{Eq. 6.5}$$

A covariância descreve a relação linear ou ligação entre duas variáveis e a sua dependência mútua, indicando o modo como X_1 e X_2 variam uma relativamente à outra.

A covariância, sendo expressa nas unidades e escalas de X_1 e X_2 , simultaneamente, induz dificuldades de comparação, como seria no presente estudo. Para ultrapassar este facto, calcula-se o coeficiente de correlação linear de Pearson ou coeficiente de correlação de Pearson $\rho_{X_1X_2}$ ou r entre X_1 e X_2 :

$$\rho_{X_1X_2} = \frac{S_{X_1X_2}}{S_{X_1}S_{X_2}} \quad \text{Eq. 6.6}$$

Onde:

S_{X_1} - Desvio padrão da variável X_1 .

O coeficiente de correlação de Pearson mede assim a intensidade da associação linear existente entre as variáveis X_1 e X_2 ; variando entre -1 (correlação negativa perfeita) e +1 (correlação positiva perfeita).

Com base nos valores dos coeficientes de correlação de Pearson, Santos (2007) propôs a classificação da correlação linear entre duas variáveis patente na Tabela 6.1. Na tabela incluem-se as graduações de cores que serão aplicadas nas matrizes dos coeficientes de correlação apresentados mais à frente neste ponto.

Tabela 6.1: Classificação da correlação linear.

Correlação	Valor do coeficiente de correlação de Pearson
Perfeita positiva	$r = 1$
Forte positiva	$0,8 \leq r < 1$
Moderada positiva	$0,5 \leq r < 0,8$
Fraca positiva	$0,1 \leq r < 0,5$
Ínfima positiva	$0 < r < 0,1$
Nula	$r = 0$
Ínfima negativa	$-0,1 < r < 0$
Fraca negativa	$-0,1 \leq r < -0,5$
Moderada negativa	$-0,8 \leq r < -0,5$
Forte negativa	$-1 \leq r < -0,8$
Perfeita negativa	$r = -1$

Na interpretação dos coeficientes lineares de Pearson entre variáveis é também relevante atender ao nível de significância dessa correlação estabelecida.

O nível de significância, a probabilidade de significância ou significância estatística, designada usualmente por *p-value* ou *p-valor*, calculado a partir de testes de hipóteses do *software* estatístico, representa a probabilidade de se obterem resultados fora da região de possibilidades de conclusão.

Se o *p-valor* é reduzido ($<0,05$) a correlação é significativa e as duas variáveis são linearmente dependentes ou relacionadas e vice-versa.

No presente estudo, nas matrizes de correlação linear de Pearson, para além da graduação de cores de acordo com o valor do coeficiente, as correlações significativas são anotadas com um * quando o *p-valor* é inferior a 0,05 e com ** para correlações com *p-valor* inferior a 0,01, de modo idêntico às matrizes apresentadas no SPSS®.

Na Tabela 6.2 é apresentada a matriz de correlações lineares de Pearson para os CME dos poluentes considerados neste estudo para a caracterização das escorrências rodoviárias do trecho em estudo.

Como se verifica na Tabela 6.2 confirma-se a existência de múltiplas correlações de diferentes intensidades, praticamente todas positivas, entre os diversos poluentes.

A condutividade e a salinidade apresentam correlação “Forte”, muito próxima de um coeficiente de 1 (Perfeitamente positiva), como seria de esperar face ao modo de determinação da salinidade, justificando a seleção de apenas um destes parâmetros para as análises estatísticas exploratórias (*vd.* ponto anterior).

Na Figura 6.5 é apresentado o diagrama de dispersão da condutividade *vs.* salinidade no CME das monitorizações realizadas.

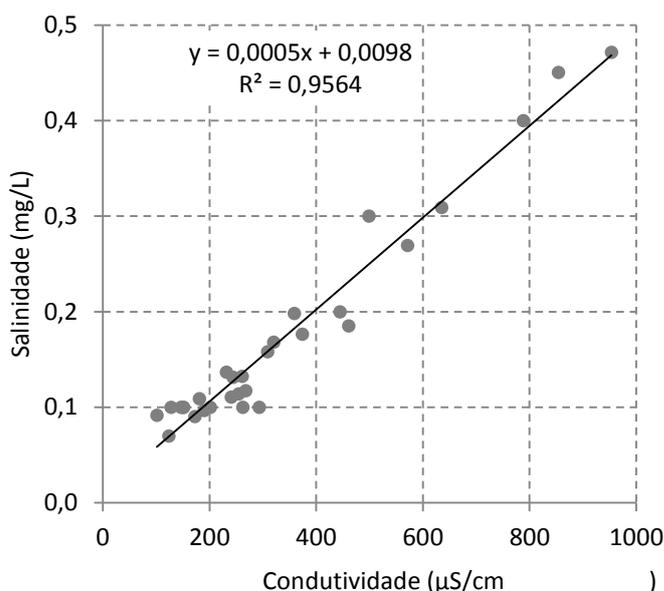


Figura 6.5: Diagrama de dispersão das CME ao nível da condutividade *vs.* salinidade.

Os dois únicos pares com correlações extremamente significativas - próximos ou iguais a 1 - são aqueles que em termos de análises físico-químicas é frequente estabelecer essa correlação direta. No caso do par condutividade-salinidade, verifica-se mesmo uma dependência linear direta da salinidade face à condutividade, o que está refletido na Figura 6.5.

Tabela 6.2: Matriz de correlações lineares de Pearson para os CME de parâmetros analíticos da qualidade da água considerados neste estudo.

	Cond	Sal	Turv	SST	Dureza	Cloretos	Ptotal	CQO	COT	OG	CBO ₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total
Cond		0,979**	0,140	0,080	0,392*	0,797**	0,352	0,660**	0,834**	0,069	0,706**	0,120	0,287	0,538**	0,286
Sal	0,000		0,145	0,130	0,405*	0,805**	0,331	0,691**	0,845**	0,124	0,695**	0,144	0,304	0,542**	0,299
Turv	0,460	0,445		0,699**	0,019	0,276	0,400*	0,439*	0,241	0,375*	0,152	0,870**	0,672**	0,121	0,653**
SST	0,676	0,492	0,000		-0,130	0,234	0,379*	0,397*	0,171	0,361	0,124	0,865**	0,783**	0,268	0,364*
Dureza	0,032	0,027	0,919	0,492		0,397*	-0,113	0,079	-0,001	0,137	-0,294	-0,056	-0,105	-0,155	0,198
Cloretos	0,000	0,000	0,147	0,221	0,033		0,578**	0,430*	0,503**	0,369	0,646**	0,403*	0,316	0,151	0,530**
Ptotal	0,056	0,074	0,028	0,039	0,552	0,001		0,284	0,372	0,415*	0,649**	0,628**	0,611**	0,283	0,471**
CQO	0,000	0,000	0,015	0,030	0,679	0,020	0,128		0,882**	0,324	0,565*	0,342	0,550**	0,783**	0,323
COT	0,000	0,000	0,218	0,383	0,996	0,007	0,051	0,000		0,211	0,725**	0,187	0,467*	0,837**	0,338
OG	0,720	0,522	0,045	0,054	0,480	0,053	0,025	0,087	0,280		0,383	0,443*	0,494**	-0,051	0,463*
CBO ₅	0,001	0,001	0,547	0,625	0,236	0,005	0,004	0,015	0,001	0,117		0,232	0,480*	0,538*	0,555*
Fe total	0,528	0,449	0,000	0,000	0,768	0,030	0,000	0,064	0,340	0,016	0,355		0,780**	0,120	0,602**
Zn total	0,124	0,102	0,000	0,000	0,580	0,095	0,000	0,002	0,012	0,006	0,044	0,000		0,525**	0,328
Cu total	0,002	0,002	0,524	0,153	0,413	0,436	0,129	0,000	0,000	0,791	0,021	0,528	0,003		-0,006
Pb total	0,126	0,109	0,000	0,048	0,293	0,003	0,009	0,081	0,079	0,012	0,017	0,000	0,077	0,977	

* correlações significativas com o p -valor<0,05; ** correlações significativas com o p -valor<0,01

Como era de esperar, para além da condutividade, a salinidade apresenta correlação com os outros parâmetros associados. Esta correlação é muito nítida com os cloretos (correlação Forte); contudo com a dureza a correlação é Fraca. Face a este tratamento e análise de resultados ganha consistência a conceção de que a concentração de dureza não é paralela à deposição salina.

A dureza não apresenta mesmo correlações significativas com outros parâmetros, inclusive os associados à salinidade.

Os SST apresentam correlações significativas com alguns parâmetros.

Entre a turvação e os SST a correlação é moderada, indiciando a contribuição de outro tipo de partículas para a turvação, para além de partículas em suspensão ou coloidais de grande dimensão. Assim se justifica a utilização destes dois poluentes na análise estatística exploratória de dados.

Muito significativamente, a correlação entre os SST e o Fe e Zn é Forte. De facto, as correlações entre as concentrações de metais pesados e SST nas escorrências rodoviárias são comuns (*vd.* ponto 2.5.2). Neste estudo verifica-se essencialmente ao nível do Fe e Zn.

A correlação do par turvação-Fe é ainda Forte, sugerindo a ligação do Fe ao outro tipo de matéria que, para além dos SST, cria turvação. Já o Zn apresenta uma menor correlação com a turvação.

Entre o Pb e o Cr a correlação é igualmente Forte, contudo estes dois metais pesados não estão significativamente correlacionados com os SST, a correlação é Fraca. No caso do Pb essa correlação com os SST é um pouco mais elevada, apresentando inclusive um *p*-valor inferior a 0,05.

Como já foi referido anteriormente (*vd.* ponto 2.5.2), o padrão do Pb nas escorrências rodoviárias tem-se vindo a alterar nos últimos anos, apresentando este metal pesado uma redução significativa. Este estudo, com base na análise dos coeficientes de correlação e nos pontos seguintes da análise exploratória de dados e resultados, parece evidenciar uma menor ligação do Pb à matéria particulada. Assim como a outros metais pesados, esta associação era usualmente referida relativamente ao Pb (*vd.* ponto 2.5.2).

O Pb apresenta uma correlação muito significativa com a turvação.

O par CQO-COT obedece conceptualmente a uma correlação direta: ambos os parâmetros medem a matéria orgânica total. Indirectamente, sendo um parâmetro indicador no caso da CQO, directamente no caso do COT. Contudo, atendendo a estas metodologias díspares de determinação, nem sempre a sua correlação é elevada. Neste estudo ela é efetivamente Forte, justificando a utilização de apenas um destes parâmetros na análise estatística exploratória de dados.

Estes parâmetros apresentam uma correlação significativa com a CBO_5 , sobretudo entre o COT e a CBO_5 .

Face aos SST, a correlação da matéria orgânica é Fraca.

Pela Tabela 6.2 é patente que a matéria orgânica total - CQO e COT - expressa uma correlação elevada com os parâmetros associados à salinidade. Coeficientes próximos de 0,65 e p -valores de 0,000, face à condutividade e salinidade. Ao nível do COT esta correlação atinge mesmo a classificação de Forte com um valor de coeficiente de correlação muito elevado de 0,833.

Deve-se assinalar a correlação significativa do Cu com a matéria orgânica total. Apresentando o COT uma correlação Forte, praticamente idêntica à correlação CQO-Cu; ambas com um p -valor de 0,000. Gan et al. (2008) obtiveram igualmente uma correlação Forte positiva ($r \geq 0,8$) entre Cu e a CQO.

O P total apresenta uma correlação moderada com vários parâmetros como os cloretos, a CBO_5 e diversos metais pesados.

Os O&G, à semelhança da dureza, não apresentam correlações de assinalar com outros parâmetros.

Investigações sobre a análise de correlações entre os parâmetros de qualidade da água das escorrências rodoviárias e entre estes e parâmetros associados à meteorologia, ao troço ou área envolvente, e.g. Thomson et al. (1997), Brezonik e Stadelmann (2002) e Kayhanian et al. (2007), indicam que a logaritmação das variáveis poderá ampliar os coeficientes de correlação de Pearson, diminuindo igualmente a variância.

No presente estudo foi investigada a logaritmação das referidas variáveis, contudo esta transformação matemática não diminui os coeficientes de correlação de Pearson e a variância. Por outro lado, este procedimento implicaria um aumento do erro.

No presente estudo é relevante analisar a correlação das características físico-químicas das escorrências rodoviárias com os fatores associadas ao evento de precipitação, incluindo outras variáveis meteorológicas ou associadas ao volume de tráfego.

Atendendo às características deste tipo de água residuais, muito aleatórias e de variabilidade significativa, com dependência pouco evidente de processos associados à meteorologia e ao tráfego, não são expectáveis correlações elevadas. Contudo, de um modo genérico, antes de desenvolver análises

estatísticas mais avançadas, importa aferir as tendências e os fatores de que estão mais dependentes as características físico-químicas pertinentes das escorrências rodoviárias.

Na Tabela 6.3 é apresentado um excerto da matriz de correlações lineares de Pearson entre as CME e os fatores dos eventos de precipitação.

Algumas tendências que ressaltam da análise da Tabela 6.3 confirmam evidências.

Eventos mais longos tendem a diluir a CME por evento. Este efeito é sobretudo verificado ao nível dos parâmetros associados à salinidade, parecendo que durante os eventos de precipitação não se verificam tantos *inputs* destes poluentes, por comparação a outros parâmetros.

De facto, num primeiro momento do evento ocorre um primeiro fluxo ou, sem atingir este fenómeno, uma fase de concentrações elevadas. Se o evento se prolongar as concentrações tendem a diminuir significativamente até um patamar (*vd.* polutogramas da Figura 5.10), verificando-se um efeito de diluição da concentração média do evento: a CME.

Para muitos dos parâmetro, os níveis de precipitação, seja em termos de volume como de intensidade, parecem ter também um efeito de diluição, originando assim correlações negativas com as CME.

Contudo, ao nível dos SST e dos parâmetros mais associados a partículas sólidas, o aumento de volume ou, sobretudo, de intensidade de precipitação já provoca um aumento da sua concentração.

Verifica-se um coeficiente de correlação elevado entre Intensidade de Precipitação Máxima e SST, parecendo este facto significar que intensidades significativas de precipitação têm um maior efeito de arrastamento sobre as partículas sólidas, o que parece ser natural. O Fe, parâmetro muito correlacionado com os SST, como se verificou anteriormente, também apresenta este efeito.

Assinale-se que a dureza também sofre um efeito positivo pelos níveis de precipitação, o que corrobora a tese de uma segunda origem deste parâmetro por via geológica.

Se considerarmos a dureza da água do mar como sendo próxima de 6000mg/L (CaCO₃), estimativa com base nos dados de Dickson e Goyet, 1994 (1994), no mar a relação cloretos/dureza é próxima de 3. Neste estudo esta relação é próxima de 1, facto que parece evidenciar a dependência de outras origens de dureza, para além da água do mar.

Poder-se-ia despistar a origem da dureza determinando a concentração específica de cálcio e magnésio, confrontando com os valores comuns na água do mar.

Tabela 6.3: Excerto da matriz de correlações lineares de Pearson entre as CME e variáveis relevantes dos eventos de escorrência rodoviária.

	Cond	Sal	Turv	SST	Dureza	Cloretos	P total	CQO	COT	O&G	CBO₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total
TE	-0,411*	-0,423*	-0,106	-0,034	-0,231	-0,581**	-0,16	-0,158	-0,118	-0,268	-0,031	-0,093	-0,137	0,0755	-0,303
hP	-0,384*	-0,343	-0,046	0,221	0,0823	-0,26	-0,156	-0,308	-0,371*	-0,126	-0,248	0,0998	-0,053	-0,216	-0,126
IP	-0,207	-0,161	-0,011	0,2511	0,1824	-0,053	-0,11	-0,238	-0,347	-0,053	-0,229	0,1312	-0,004	-0,241	-0,026
IMaxP	-0,064	-6E-04	0,0474	0,619**	-0,092	-0,092	-0,067	0,1574	0,0042	-0,018	-0,103	0,3126	0,3593	0,2633	-0,213
VDE	-0,413*	-0,425*	-0,138	-0,071	-0,239	-0,587**	-0,162	-0,181	-0,14	-0,301	-0,023	-0,123	-0,163	0,0702	-0,33
PSA	0,562**	0,552**	0,252	0,0975	0,2359	0,521**	0,409*	0,425*	0,426*	0,2883	0,606**	0,251	0,3448	0,2427	0,248
VPSA	0,553**	0,541**	0,2481	0,0925	0,229	0,507**	0,397*	0,414*	0,412*	0,2612	0,597**	0,2448	0,3325	0,2394	0,2372
IPEA	-0,13	-0,139	0,0937	-0,132	-0,145	-0,153	-0,008	-0,034	-0,166	0,0068	-0,075	-0,027	-0,019	-0,076	-0,168
vVPSA	-0,490*	-0,473*	-0,129	0,0896	-0,214	-0,195	-0,433	-0,42	-0,355	0,0893	-0,119	0,0636	-0,117	-0,316	-0,316

* correlações significativas com o p -valor < 0,05; ** correlações significativas com o p -valor < 0,01

A dureza destas águas residuais deverá ser sobretudo carbonatada pelo valor médio de pH, deverá estar essencialmente associada a bicarbonato.

Relativamente a muitos dos parâmetros analisados, as características das escorrências rodoviárias parecem estar correlacionadas com o PSA, como tem acontecido noutros estudos, ainda que esta interligação não seja consensual (Cavailles et al., 2007; Kayhanian et al., 2007; Opher et al., 2009; Gan et al., 2008).

A correlação do PSA é mais significativa com os parâmetros associados a matéria orgânica e salinidade. Para os parâmetros condutividade, salinidade e cloretos o coeficiente de correlação é superior a 0,5 (com um p -valor de 0,00).

Na Figura 6.6 apresenta-se um diagrama de dispersão entre PSA *vs.* condutividade relativamente aos eventos monitorizados.

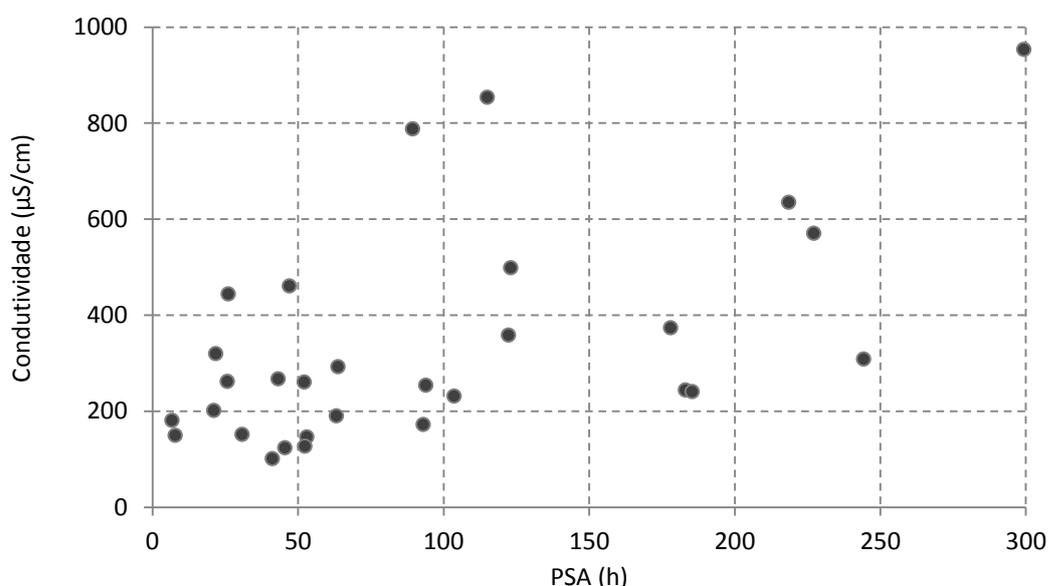


Figura 6.6: Diagrama de dispersão PSA *vs.* condutividade.

Em menor escala, verifica-se correlação entre o PSA relativamente a O&G e dureza. Estes mais uma vez evidenciam a sua dissonância relativamente aos outros parâmetros de matéria orgânica e salinidade, respetivamente.

Os metais pesados, também parecem apresentar esta correlação. Já os SST não apresentam correlação significativa com o PSA.

Atendendo ao padrão de coeficientes de correlação de parâmetros associados a SST, parece evidente que, neste estudo, o PSA terá menos consequências nas partículas em suspensão e mais em

parâmetros mais associados a matéria dissolvida e/ou coloidal. A própria turvação o evidencia, já que uma parte desta se parece correlacionar com o PSA. Por exemplo o Fe, um metal que apresentou correlação forte com os SST relativamente ao PSA é dos parâmetros que menos se correlaciona.

De acordo com o estudo realizado e com a compreensão angariada relativamente ao processos e fatores associados às escorrências rodoviárias, considera-se que as maiores concentrações de poluentes numa secção de estrada tenderão a ocorrer quando, após um PSA dilatado, os primeiros momentos do evento são de precipitação de elevada intensidade. Coincidência que dá origem a um primeiro fluxo ampliado.

As correlações associadas a veículos durante o evento (muito dependente da duração do evento) parecem apenas representar a duração do evento, o mesmo acontecendo nos veículos no decorrer do PSA, *vd.* correlações entre estes fatores próximas de 1.

A intensidade de precipitação no evento anterior apresenta uma correlação negativa muito reduzida com a maioria dos parâmetros, o que poderá ser um indício da maior lavagem da estrada que esta intensidade superior pode acarretar. Sendo esta lavagem muito significativa na maioria dos eventos de precipitação, é natural que esta correlação seja praticamente independente.

Da análise da Tabela 6.3 salienta-se que a velocidade do vento está efetivamente correlacionada negativamente com as CME. De facto, como já foi referido (ponto 4.1.2), apesar de os ventos não apresentarem velocidades elevadas na área em estudo, a plataforma da estrada está relativamente desabrigada, propiciando a ação do vento sobre si.

Na Tabela 6.4 é apresentado um extrato da matriz de correlações lineares de Pearson entre as CME associadas a salinidade e CQO e fatores relevantes para a salinidade nos eventos de escorrência rodoviária.

Na Tabela 6.4 não está incluída a direção do vento já que este é um fator - medido em ângulos - não comparável com as dimensões das restantes variáveis.

Para além das correlações do PSA, tempo do evento e velocidade do vento com as variáveis da qualidade da água, outras conclusões podem tirar-se pela análise da Tabela 6.3.

A temperatura não apresenta qualquer correlação com as outras variáveis da matriz, incluindo variáveis relacionadas com a deposição salina. Esta parece não depender significativamente da temperatura.

Tabela 6.4: Matriz de correlações lineares de Pearson entre as CME associadas a salinidade e CQO e fatores relevantes para a salinidade.

	TE	PSA	Temp	Altura significativa das ondas no PSA	Período médio das ondas no PSA	vVPSA	TDS	Massa de cloretos na plataforma	CPCE	CL	Cond	CQO
TE		-0,255	-0,241	0,000	-0,133	0,202	-0,355	-0,387*	-0,573**	-0,581**	-0,411*	-0,156
PSA	0,173		-0,204	-0,060	-0,050	-0,253	0,312	0,952**	0,814**	0,521**	0,562**	0,426*
Temp	0,199	0,280		-0,443*	-0,215	0,289	-0,048	-0,216	-0,293	0,023	-0,097	-0,030
Altura significativa das ondas no PSA	0,999	0,751	0,014		0,807**	-0,163	,121	0,000	0,136	0,030	0,131	0,110
Período médio das ondas no PSA	0,485	0,795	0,254	0,00		-0,007	-,164	-0,007	0,087	0,087	0,161	0,063
vVPSA	0,283	0,177	0,121	0,390	0,969		-0,267	-0,349	-0,447*	-0,394*	-0,418*	-0,521**
TDS	0,054	0,094	0,800	0,525	0,388	0,153		0,499**	0,517**	0,391*	0,204	-0,060
Massa de cloretos na plataforma	0,035	0,000	0,252	1,000	0,972	0,059	0,005		0,907**	0,601**	0,551**	0,335
CCPE	0,001	0,000	0,116	0,473	0,646	0,013	0,003	0,000		0,747**	0,654**	0,341
Cloretos	0,001	0,004	0,904	0,875	0,655	0,034	0,036	0,001	0,000		0,797**	0,428*
Cond	0,024	0,001	0,610	0,491	0,396	0,022	0,279	0,002	0,000	0,000		0,660**
CQO	0,412	0,019	0,875	0,563	0,741	0,003	0,752	0,070	0,066	0,021	0,000	

* correlações significativas com o p-valor<0,05; ** correlações significativas com o p-valor<0,01

A TDS está correlacionada com os parâmetros associados à salinidade, não se verificando o mesmo relativamente à CQO.

A CME de cloretos está muito correlacionada com a massa de cloretos depositada na secção de estrada e respetiva CPCE, o mesmo se verificando com a condutividade. Comprova-se a origem da salinidade nas escorrências rodoviárias estudadas.

6.3 Análise de Clusters

A AC, Análise de Grupos ou a Análise de Agrupamentos, é uma técnica exploratória de análise multivariada que, através da aplicação de uma série de procedimentos estatísticos sofisticados, agrupa objetos ou variáveis. A informação evidenciada é organizada em grupos relativamente homogêneos: *clusters*.

Segundo Geetha et al. (1999) a AC é uma técnica estatística adequada para analisar a correlação entre parâmetros físico-químicos e agrupá-los em *clusters*.

Na investigação da qualidade da água em termos físico-químicos vários tipos de AC têm sido utilizados (Güler et al., 2002; Troiano et al., 1994; Farnham et al., 2000).

O agrupamento de objetos ou variáveis é efetuado a partir de medidas de semelhanças ou de medidas de dissemelhanças (distâncias) entre eles ou elas.

Estas medidas têm de ser realizadas de forma mais ou menos explícita e o menos subjetivamente possível.

Sendo exploratórios, os métodos utilizados nesta análise geram hipóteses. Posteriormente, os resultados deverão ser validados pela aplicação de outros métodos estatísticos, como a Análise Fatorial (AF), mais objetiva, e ou a modelação estatística.

A identificação de agrupamentos naturais de variáveis permite avaliar possíveis *outliers* multivariados e, mais importante no presente estudo, evidenciar as relações estruturais entre as variáveis.

O método da AC pode ser exposto do seguinte modo: para um conjunto de n variáveis (as CME dos poluentes e os fatores dos eventos de precipitação) pertencentes a um conjunto de m objetos (os eventos no presente estudo), o método agrupa as variáveis, para que as variáveis de um grupo sejam tão semelhantes quanto possível e sempre mais semelhantes aos elementos desse grupo do que a elementos dos outros grupos considerados.

As variáveis são agrupadas usualmente segundo algum tipo de distância ou dissemelhança; a distância Euclidiana é muito aplicada na AC com este propósito.

A seguinte fórmula expressa a distância euclidiana entre duas variáveis X_1 e X_2 , com resultados em m objetos:

$$dp_{1-2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{i1} - X_{i2})^2} \quad \text{Eq 6.7}$$

Onde:

dp_{1-2} - Distância euclidiana entre as variáveis X_1 e X_2 ;

X_{i1} e X_{i2} - Os valores das variáveis no objeto i .

Na análise estatística de dados, quando as variáveis apresentam escalas e unidades de medida diversas, peso diferente e valores de dispersão muito dispares, como acontece nas variáveis em estudo, efetua-se previamente a normalização das variáveis, para poder ser efetuada a comparabilidade matemático-estatística.

Um dos métodos de normalização - aplicado neste estudo na AC - consiste em projetar as variáveis no intervalo $[0,1]$; para cada valor da variável X é efetuada a seguinte transformação:

$$Z_j = \frac{X_j - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad \text{Eq 6.8}$$

Onde:

Z_j - Valor normalizado da variável no j objeto;

X_{max} - Valor máximo da variável X ;

X_{min} - Valor mínimo da variável X .

Outro método de normalização - aplicado neste estudo na AC e sobretudo na ACP - centra as variáveis no eixo dos xy , projetando as variáveis no intervalo $[-1,1]$, através da seguinte transformação:

$$Z_j = \frac{X_j - \bar{X}}{S} \quad \text{Eq. 6.9}$$

Verificar-se-á assim uma média nula e um desvio-padrão unitário, tendo assim igual peso todas as variáveis.

A partir de uma matriz de medidas de dissimilaridades - dimensão $n \times n$ - importa agrupar as variáveis em *clusters* homogêneos, de modo a que em cada *cluster* essas medidas sejam a menor possível e a maiores possíveis entre *clusters*. No *software* estatístico estão incluídas duas técnicas: Agrupamento Hierárquico de *Clusters* e o Agrupamento Não-Hierárquico de *Clusters*.

O segundo não é válido para *clusters* de variáveis, não merecendo por isso análise neste estudo.

Nos algoritmos de hierarquização aglomerativos são efetuados passos sucessivos de agregação das variáveis, inicialmente consideradas individualmente, formando cada X_j um *cluster*. Estes vão sendo agrupados em consonância com as suas proximidades, conforme se evidencia nos passos principais do algoritmo iterativo, após normalização das variáveis:

1. Estão naturalmente constituídos n *clusters* para as n variáveis; a partir deste é calculada a matriz de dissimilaridades $D_{n \times n}$;
2. São pesquisadas na matriz os pares de i e j com dp_{i-j} mais reduzido (variáveis mais similares). Se se verificarem vários dp_{i-j} iguais, deve usar-se como primeiro agrupamento aquele que tiver a variável de menor valor alfanumérico.
3. Combinar os *clusters* i e j (dp_{i-j} menores), formando o *cluster* ij . É atualizada a matriz eliminando as linhas e colunas relativas às duas variáveis/*Clusters* iniciais, agora já agrupados e inserindo uma nova linha e coluna com as distâncias entre o novo *cluster* ij e os restantes *clusters* originais.
4. Repetição dos passos 2 e 3, $n-1$ vezes tomando nota dos *clusters* criados em cada passo e respetivas distâncias. Na última interação do algoritmo todas as variáveis são agrupadas num único *cluster*.

Estão disponíveis diversas técnicas para definir distâncias entre *clusters* com mais de uma variável e os restantes *clusters* (aglomeração de *clusters*, passo 3), como tem de ser efetuado após o primeiro passo.

No Método do Centróide - usado no presente estudo - o novo *cluster* constituído é representado por um ponto cujas coordenadas são a média das variáveis que fazem parte do *cluster* para cada um dos objetos. As novas distâncias são calculadas usando estas médias.

Na adoção do Método do Centróide é conveniente usar como medida de dissimilaridade o quadrado da distância euclidiana como se efetuou no presente estudo.

Pela aplicação deste Método Hierárquico é assim construída uma matriz de semelhança ou de diferenças, em que cada elemento da matriz descreve o grau de semelhança ou diferença entre cada dois casos, com base nas variáveis escolhidas. O objetivo consiste em obter uma hierarquia de partições, n grupos tendo como *output* dendrogramas. A análise dos dendrogramas permite avaliar qual o número de *clusters* a considerar.

Independentemente dos resultados estatisticamente “objetivos”, resultantes de uma análise estatística exploratória de dados, conforme é referido no ponto 5.4, em termos físico-químicos e das características intrínsecas da qualidade da água investigada já se verifica uma agrupação de determinados poluentes. Assim, relativamente à salinidade - inerente às características físico-químicas da água do mar - verifica-se uma elevada correlação entre os parâmetros: salinidade, condutividade, cloretos e dureza.

A jusante desta correlação, induzida por fenómenos como aqueles em investigação no presente estudo, podem ocorrer adesões a este grupo de partida.

De facto, a CQO é à partida um parâmetro desagregado dos parâmetros associados à salinidade.

A AC permite agrupar melhor os diferentes parâmetros considerados neste estudo. Foram realizadas diversas AC, obedecendo a diferentes critérios: seleção das variáveis; métodos de normalização das variáveis; métodos de determinação da semelhança/dissimilaridade entre variáveis; método de agrupamento hierárquico de *clusters*.

As soluções apresentavam uma interpretação muito similar. Esta constatação sugere resultados robustos, evidenciando agrupamentos naturais e não artefatuais (Marôco, 2011). Alguns *clusters* eram mais sistemáticos, apresentando uma distância mais reduzida entre as variáveis constituintes.

De entre as várias AC realizadas, a AC obedecendo aos critérios apresentadas na Tabela 6.5, foi aquela que mais sublinhou as evidências apresentadas pelas restantes.

Na Tabela 6.6 é apresentada a matriz de proximidades entre os vários poluentes considerados para a AC.

Tabela 6.5: Critérios para a AC apresentada e outras testadas.

Critério	AC apresentada	Outras AC testadas
Variáveis (CME de poluentes)	Condutividade, turvação, SST, Dureza, Cloretos, P total, CQO, O&G, Fe total, Zn total, Cu total.	Salinidade, COT, CBO ₅ , Pb total, Cd total, Cr total
Normalização das variáveis	Medições no intervalo 0 a 1	[-1, 1]; max=1; $\bar{X}=1$; $S=1$
Medida de dissemelhança entre as variáveis	Quadrado da distância euclidiana	Distância euclidiana; distância correlação de Pearson;
Agrupamento hierárquico de clusters	Método do Centróide	Vizinho mais próximo, vizinho mais afastado; aglomeração pela mediana; Método de Ward's

Tabela 6.6: Matriz de proximidade - quadrado da distância Euclidiana - entre os vários poluentes considerados para a AC.

	Cond	Turv	SST	Dureza	Cl⁻	P total	CQO	O&G	Fe total	Zn total	Cu total
Cond		3.272	3.058	2.094	1.069	3.665	1.060	3.345	2.858	2.092	2.628
Turv	3.272		1.585	3.543	3.620	4.777	2.329	2.998	1.145	1.456	4.880
SST	3.058	1.585		4.178	2.606	2.672	1.664	2.156	0.425	0.643	2.531
Dureza	2.094	3.543	4.178		3.203	6.317	3.080	3.684	3.972	3.532	5.579
Cl⁻	1.069	3.620	2.606	3.203		1.823	1.713	2.228	1.882	2.210	2.608
P total	3.665	4.777	2.672	6.317	1.823		2.551	2.549	1.698	2.229	1.410
CQO	1.060	2.329	1.664	3.080	1.713	2.551		1.989	1.669	1.078	1.108
O&G	3.345	2.998	2.156	3.684	2.228	2.549	1.989		1.770	1.620	3.362
Fe total	2.858	1.145	0.425	3.972	1.882	1.698	1.669	1.770		0.646	2.500
Zn total	2.092	1.456	0.643	3.532	2.210	2.229	1.078	1.620	0.646		1.950
Cu total	2.628	4.880	2.531	5.579	2.608	1.410	1.108	3.362	2.500	1.950	

Na Figura 6.7 é apresentado um dendrograma que decorreu da AC aos CME das escorrências rodoviárias estudadas com os critérios referidos.

Na Figura 6.7 parecem evidenciar-se quatro *clusters*:

1. SST, Fe, Zn, Turvação;
2. Condutividade, CQO, Cloretos;
3. O&G, P total, Cu;
4. Dureza.

Como se pode constatar na Tabela 6.6 e no dendrograma, verifica-se uma associação muito relevante entre os SST, o Fe, o Zn e a turvação, por esta ordem. Este *cluster* é nitido em todas as AC, sobretudo ao nível do SST-Fe, corroborando os elevados coeficientes de correlação de Pearson determinados no ponto anterior.

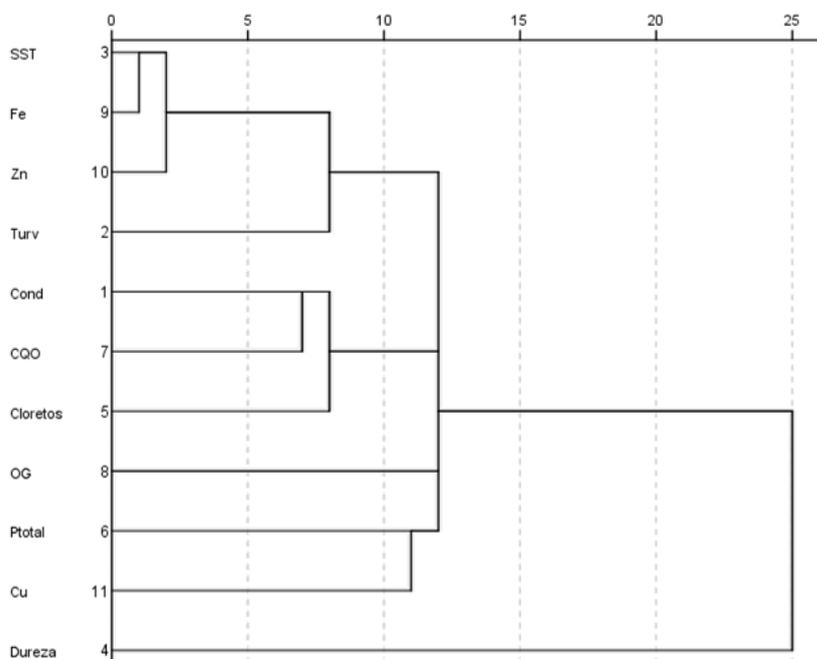


Figura 6.7: Dendrograma que decorreu da AC aos CME das escorrências rodoviárias estudadas.

Pese embora dissemelhanças maiores, o *cluster*- condutividade CQO e cloretos - é igualmente recorrente nas diversas AC. Refira-se que a turvação, apesar de estar sempre mais próxima do primeiro *cluster*, nalgumas AC aproxima-se deste segundo *cluster*. Parece inferir-se assim a porção relevante de sólidos na turvação, para lá dos sólidos em suspensão.

A matéria orgânica e a salinidade - por via da condutividade - apresentam uma associação evidente. Em AC realizadas com salinidade - em troca com condutividade - os resultados foram similares.

O terceiro *cluster* não é tão nitido, sendo claramente menos robusto que os dois anteriores. Para além das distâncias maiores, como se deteta no dendrograma, em diversas AC o *cluster* desfazia-se.

O Cu apresenta-se próximo dos O&G em diferentes AC e em algumas AC o Cu situava-se muito próximo da CQO. Refira-se que em AC onde se substitui a CQO pelo COT esta associação ainda é mais estreita.

Esta associação entre Cu e matéria orgânica, que já se evidenciava no ponto anterior nos coeficientes de correlação, evidencia-se de facto nos diversos métodos de análise exploratória dos resultados. Neste estudo não foi encontrada uma explicação para o facto.

Como pode ser visto nas várias origens do Cu (*vd.* Tabela 2.3), em comum entre as origens de matéria orgânica e Cu só parecem estar os pesticidas.

Os O&G aproximavam-se nalgumas AC ao segundo *cluster* e/ou ao primeiro por via da turvação.

O P total aproxima-se dos cloretos nalgumas AC realizadas.

Confirma-se a dissociação evidente da dureza face aos outros parâmetros ligados à salinidade. A dureza é, como se evidencia no dendrograma da Figura 6.7, o parâmetro mais dissemelhante de todos, como acontece na generalidade das AC efetuadas. Pelo Método de Ward's aglomeração de *clusters* a dureza já se aproximava do segundo *cluster*.

Utilizando ainda a AC como análise exploratória de dados, foi investigada a relação entre as diferentes variáveis da qualidade da água e os fatores do evento de precipitação. Esta abordagem é um contributo para inferir das dependências dos parâmetros de qualidade da água face aos fatores característicos do evento de precipitação.

Na Tabela 6.7 é apresentado um excerto da matriz de proximidades entre os vários poluentes da qualidade da água considerados para a AC e de fatores associados ao evento.

Tabela 6.7: Matriz de proximidade - quadrado da distância Euclidiana - entre os vários poluentes considerados para a AC e de fatores associados ao evento.

	Cond	CQO	TE	P	IP	IMaxP	PSA	IPPSA	vVPSA
Cond		1,113	11,190	4,195	3,547	3,884	1,621	5,349	6,694
CQO	1,113		12,224	3,223	3,149	2,175	1,890	3,495	7,048
TE	11,190	12,224		10,770	9,956	15,807	12,290	19,857	7,045
P	4,195	3,223	10,770		,282	1,491	3,457	3,720	3,795
IP	3,547	3,149	9,956	,282		2,076	2,961	4,604	3,511
IMaxP	3,884	2,175	15,807	1,491	2,076		3,943	2,333	6,202
PSA	1,621	1,890	12,290	3,457	2,961	3,943		4,426	6,855
IPPSA	5,349	3,495	19,857	3,720	4,604	2,333	4,426		8,955
vVPSA	6,694	7,048	7,045	3,795	3,511	6,202	6,855	8,955	

De entre as diversas análises realizadas entre os parâmetros de qualidade da água e os fatores do evento de precipitação, na Figura 6.8 é apresentado um dendrograma que decorreu da AC às CME CQO e condutividade e fatores dos eventos de precipitação.

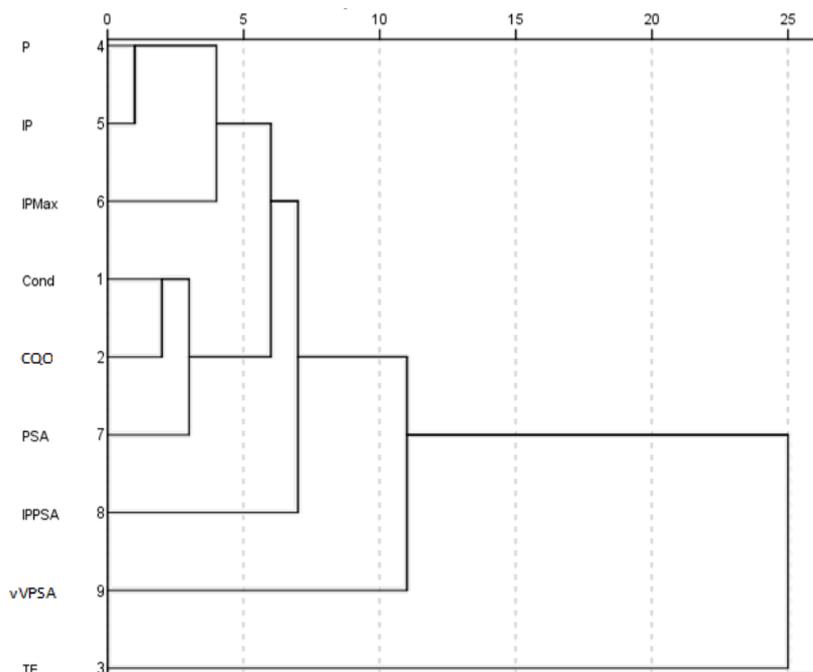


Figura 6.8: Dendrograma que decorreu da AC às CME CQO e condutividade e fatores associados aos eventos de precipitação.

Como se verifica na Tabela 6.6, todos os parâmetros parecem estar muito próximos do PSA, este facto é mais notório para a condutividade e CQO.

A dependência da condutividade e da CQO face ao PSA, comparativamente a outros fatores característicos do evento, é patente no dendrograma da Figura 6.8. A duração do evento de precipitação parece ser relativamente dissemelhante destes parâmetros de qualidade da água. Contudo, este facto está relacionado com a correlação negativa entre a duração do evento e as CME. A duração do evento até parece interferir nas CME de diversos poluentes da qualidade da água, mais do que outros parâmetros a distâncias inferiores.

Da AC realizada parecem salientar-se os seguintes factos:

- dois grupos de parâmetros muito associados entre si, mais no caso do SST, Fe, Zn e turvação do que na condutividade, CQO e cloretos;
- outros parâmetros mais dispersos, sobretudo ao nível da dureza;

- o Cu parece ter alguma associação à matéria orgânica, patente ao nível dos O&G, mas também CQO e sobretudo COT;
- a turvação, para além da sua ligação mais forte aos SST, parece também evidenciar uma ligação aos parâmetros associados à matéria orgânica;
- de entre os vários fatores dos eventos de precipitação, o PSA parece ser o mais significativo, isso é mais evidente para a condutividade e CQO.

6.4 Análise em Componentes Principais

A ACP e a AC são técnicas de estatística multivariada complementares que têm grande aceitação na análise de dados químicos (Machado et al., 1998). Permitindo, por exemplo, reduzir o número de poluentes em análises sistemáticas à qualidade da água, garantindo a mesma infoação e gerindo-a mais adequadamente, poupando recursos.

No estudo de Barbosa et al. (2008b) já referido, a ACP foi aplicada para, relativamente a diversos estudos de monitorização realizados em Portugal, evidenciar um padrão distinto das escorrências rodoviárias em zonas costeiras face às zonas não costeiras.

À partida a AF de variáveis, como se pretende no presente estudo, é em tudo semelhante à AC. Esta é contudo mais “elementar” (Marôco, 2011), partindo de uma perspetiva mais qualitativa, já que não apresenta qualquer assunção relativamente ao número de grupos ou à estrutura, relacionamento, entre estes. Na Análise Fatorial assumem-se já as relações estruturais entre as variáveis, atendendo à existência de fatores comuns latentes.

A AF ou Análise de Fatores Comuns e a ACP são técnicas estatísticas multivariadas de redução de dados que investigam correlações entre as variáveis iniciais, com o objetivo de as representar num número inferior de novas variáveis hipotéticas (os fatores/componentes principais), sem perda significativa da informação.

A ACP é considerada por muitos autores um dos muitos tipos de AF (Marôco, 2011).

As duas técnicas permitem uma redução de dados. A AF tenta explicar a estrutura de covariâncias entre as variáveis. Já o objetivo da ACP, não é explicar as correlações entre as variáveis, mas apenas encontrar combinações lineares das variáveis iniciais que esclareçam o máximo possível da variação existente nos dados e os permitam descrever e reduzir.

Na ACP as coordenadas das amostras são reescritas noutra sistema de eixos mais conveniente para a análise dos dados. Através de combinações lineares das n variáveis originais são geradas n componentes principais. Além da ortogonalidade, estas são obtidas por ordem decrescente de máxima variância. A componente principal 1 detém mais informação estatística do que a componente principal 2 e assim sucessivamente.

Pela ACP, um conjunto de variáveis iniciais correlacionadas entre si é transformado num outro conjunto de variáveis não correlacionadas (independentes/ortogonais), as componentes principais, que decorrem de combinações lineares do conjunto inicial.

Este método estatístico possibilita a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras. Num número inferior a n de componentes principais, e.g. duas ou três, é possível obter uma percentagem de informação significativa, i.e. uma explicação da variância das variáveis das amostras para níveis próximos dos 100%.

Estas as componentes principais, podem ser utilizadas *a posteriori* noutras técnicas estatísticas avançadas que exigem variáveis independentes, e.g. modelação a partir de regressão linear múltipla.

As componentes principais são calculadas por ordem decrescente de importância, i.e. a primeira explica o máximo possível da variância dos dados originais, a segunda explica o máximo possível da variância ainda não explicada e assim sucessivamente. A última componente principal é a que menor contribuição dá para a explicação da variância total dos dados originais.

O gráfico da componente principal 1 *versus* a componente principal 2 fornece uma janela privilegiada (estatisticamente) para observação dos pontos no espaço n dimensional.

A ACP também pode ser usada para aferir da relevância das variáveis originais selecionadas. As variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear dos primeiros componentes principais são as mais significativas do ponto de vista estatístico.

Na ACP, para estudar as correlações entre duas variáveis X_1 e X_2 , pode analisar-se a covariância ou o coeficiente de correlação linear a partir da respetiva matriz.

Sejam as variáveis $Z_1, Z_2 \dots Z_n$ normalizadas no intervalo $[-1, 1]$ com matriz de correlações ρ , pretende-se encontrar as componentes principais $Y_1, Y_2 \dots Y_n$ não correlacionados entre si:

$$Y_j = a_j^T X = a_{1j}Z_1 + a_{2j}Z_2 + \dots + a_{nj}Z_n \Leftrightarrow Y = \rho^T X \quad \text{Eq 6.10}$$

Onde:

$$\rho = [a_1 \ a_2 \ \dots \ a_n] \quad \text{Eq 6.11}$$

X - Vetor das variáveis normalizadas;

$$\text{Var}(Y_1) \geq \text{Var}(Y_2) \geq \dots \geq \text{Var}(Y_n).$$

Sejam:

$$D = \begin{bmatrix} \lambda_1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \lambda_n \end{bmatrix} \quad \text{Eq 6.12}$$

$$C = [\sqrt{\lambda_1}a_1 \ \dots \ \sqrt{\lambda_n}a_n] = \rho D^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq 6.13}$$

Onde:

a_i - Vetor próprio associado a λ_i ;

λ_i - i -ésimo maior valor próprio da matriz de correlações ρ .

Temos:

$$\text{Var}(Y_j) = \lambda_j; \ E(Y_j) = 0 \ e \ \text{Var}(Y_1) \geq \text{Var}(Y_2) \geq \dots \geq \text{Var}(Y_n);$$

$$\text{Cov}(Y_i, Y_j) = 0, \text{ para } (i \neq j);$$

$$\text{Cov}(X_i, Y_j) = \lambda_i a_{ij} \text{ logo } \rho_{X_i Y_j} = \sqrt{\lambda_i} a_{ij} \text{ loading da variável } X_i \text{ na componente } Y_j.$$

$$\sum_{j=1}^n \text{Var}(Y_j) = \sum_{j=1}^n \lambda_j = \sum_{j=1}^n \text{Var}(Z_j) = p \quad \text{Eq 6.14}$$

Assim $\frac{\lambda_i}{p}$ é a proporção da variância total das variáveis normalizadas explicada pela componente Y_j .

$$\rho = CC^T$$

$$\begin{aligned} 1 = \text{Var}(Z_i) &= \sum_{j=1}^n \lambda_j a_{ij}^2 = \lambda_1 a_{i1}^2 + \dots + \lambda_k a_{ik}^2 + \lambda_{k+1} a_{ik+1}^2 + \dots + \lambda_n a_{in}^2 \\ &= h_i + \lambda_{k+1} a_{ik+1}^2 + \dots + \lambda_n a_{in}^2 \end{aligned}$$

$$\text{Eq 6.15}$$

Onde:

h_i - Comunalidade, porção da $\text{Var}(Z_i)$ explicada pelas primeiras k componentes.

Na prática, em geral, a matriz ρ é desconhecida e, por isso, são usadas estimativas.

Sendo estimativa de $\rho R = DSD$

Onde:

$$D = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{S_{11}}} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{S_{22}}} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & \dots & \frac{1}{\sqrt{S_{nn}}} \end{bmatrix} \quad \text{Eq 6.16}$$

De entre os n componentes principais que o método estabelece são extraídos aqueles que para um determinado critério - e.g. valor próprio superior a um - representam as n variáveis para um valor significativo da sua variância.

Na interpretação dos componentes principais num eixo xy, pode ser conveniente a rotação ortogonal dos eixos. Ficando determinadas variáveis - agrupadas - com mais peso num determinado componente principal, o que as distingue de outras mais próximas de outro componente principal.

No presente estudo foram realizadas diversas AF utilizando diversas técnicas. A AF que se apresenta demonstrou ser ajustada aos objetivos pretendidos. A AF partiu de uma ACP, desenvolvendo-se no SPSS®, realizando-se os procedimentos matemáticos descritos anteriormente neste ponto.

Na Tabela 6.8 são apresentados os critérios a que obedeceu a AF apresentada.

Tabela 6.8: Critérios para a AF apresentada no presente estudo.

Critérios	AF apresentada	Outras AF testadas
Variáveis (CME de poluentes)	Condutividade, turvação, SST, Dureza, Cloretos, P total, CQO, O&G, Fe total, Zn total, Cu total.	Salinidade, COT, CBO ₅ , Pb total, Cd total, Cr total
Normalização das variáveis	Medições no intervalo -1 a 1	-
Método de extração	ACP	-
Matriz analisada	Coefficientes de correlação	Matriz de variância
Extração de componentes principais	Valor próprio superior a um	Número fixo de componentes, com base na AC
Valor máximo de interações na estimativa	25	-
Método de rotação dos eixos	Quartimax	Varimax; Equamax

Na Tabela 6.9 apresentam-se os valores próprios dos 11 componentes principais iniciais (derivados das 11 variáveis) e a distribuição de variâncias pelos diferentes componentes principais.

Tabela 6.9: Valores próprios e distribuição da variância nos componentes principais resultantes da ACP.

Componente	Valores próprios iniciais		
	Total	% Variância	Cumulativa %
1	4,908	44,614	44,614
2	2,109	19,176	63,790
3	1,603	14,569	78,359
4	0,867	7,885	86,244
5	0,692	6,287	92,531
6	0,362	3,295	95,826
7	0,298	2,706	98,533
8	0,085	0,775	99,308
9	0,038	0,344	99,653
10	0,026	0,237	99,890
11	0,012	0,110	100,000

Pela análise da Tabela 6.9 é detetado que a extração das três primeiras componentes principais (todos com um valor próprio superior a um) explica significativamente 78,4% da variância dos CME dos poluentes considerados nesta análise estatística.

Na Tabela 6.10 são apresentadas as coordenadas das variáveis ativas nos três eixos (componentes principais) extraídos da ACP.

Tabela 6.10: Coordenadas das variáveis ativas nos três eixos retidos resultantes da ACP. Os pesos dentro de cada eixo fatorial superiores a 0,5 encontram-se assinalados a negro.

Parâmetro	Componente		
	1	2	3
Cond	0,518	0,812	-0,017
Turv	0,757	-0,358	0,117
SST	0,772	-0,437	-0,070
Dureza	0,066	0,512	0,660
Cloretos	0,627	0,524	0,397
P total	0,729	-0,028	0,070
CQO	0,698	0,435	-0,361
O&G	0,539	-0,112	0,504
Fe total	0,857	-0,424	0,155
Zn total	0,889	-0,251	-0,180
Cu total	0,489	0,386	-0,738

O primeiro componente principal, com exceção da dureza, é relevante para explicar todos os poluentes, sobretudo os associados aos sólidos, incluindo Fe e Zn.

O segundo componente principal descreve essencialmente os parâmetros associados à salinidade e a CQO. O terceiro parâmetro descreve sobretudo a dureza.

Na Figura 6.9 o gráfico apresenta as projeções das variáveis num gráfico 3D, representando cada plano cada um dos componentes principais.

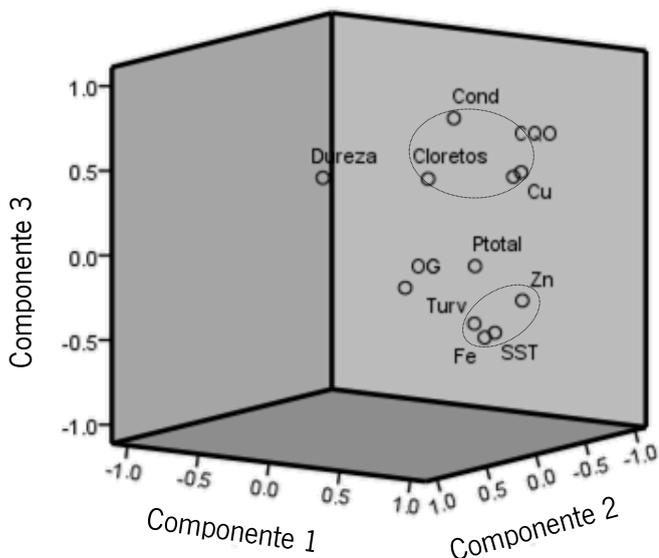


Figura 6.9: Projeções das variáveis nos três planos correspondentes aos três componentes principais, assinalam-se os 2 principais agrupamentos de parâmetro que se evidenciam.

A representação num gráfico com três planos não é suficientemente esclarecedora.

Como se pode verificar na Tabela 6.10 e nos gráficos a) e b) da Tabela 6.10, a projeção das variáveis em gráficos de dispersão componente 1 vs. componente 2 e componente 1 vs. componente 3 também não seria suficientemente esclarecedora.

Assim, os eixos sofreram uma rotação, o que se apresenta na Tabela 6.1 e nos gráficos c) e d) da Figura 6.10.

Nos gráficos c) e d) da Figura 6.10 é evidente a associação entre parâmetros ou dissociação no caso de alguns, sobretudo a dureza, como tem sido aferido no presente estudo.

Com a rotação dos eixos efetuada pelo método de Quartimax é notório que o primeiro componente principal descreve mais adequadamente os poluentes associados a sólidos e o segundo a condutividade e a CQO.

Tabela 6.11: Coordenadas das variáveis ativas nos três eixos retidos resultantes da ACP, com rotação de eixos.

Parâmetro	Componente		
	1	2	3
Cond	0,100	0,728	0,622
Turv	0,845	0,006	0,016
SST	0,869	0,088	-0,169
Dureza	-0,082	-0,095	0,829
Cloretos	0,377	0,317	0,763
P total	0,669	0,232	0,189
CQO	0,382	0,796	0,165
O&G	0,593	-0,188	0,412
Fe total	0,969	-0,020	0,023
Zn total	0,877	0,325	-0,104
Cu total	0,170	0,932	-0,187

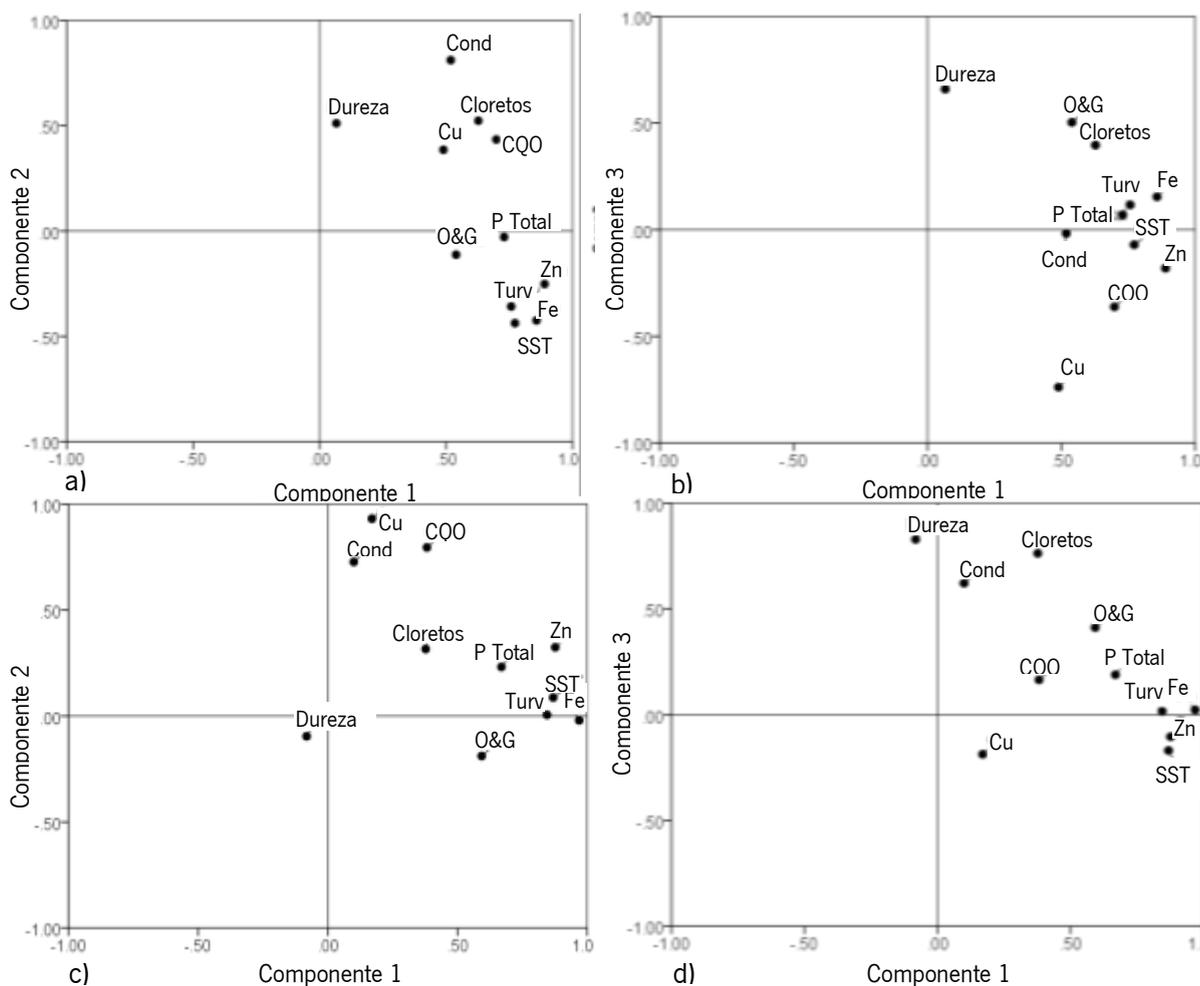


Figura 6.10: Projeção das variáveis nos gráficos de dispersão componente 1 vs. componente 2 e componente 1 vs. componente 3, antes - a) e b) - e após - c) e d) - a rotação.

Para além da reafirmação das diferentes associações/dissociações, na análise comparativa de diferentes estudos de monitorização de escorrências rodoviárias e utilidade na modelação estatísticas, por esta AF apresentada, conclui-se que, sem perda de variância significativa, é possível apenas com três novos componentes descrever os onze principais poluentes considerados neste estudo.

6.5 Conclusões da análise estatística exploratória

A análise estatística exploratória foi fundamental para detetar ou salientar as correlações entre os parâmetros de qualidade da água nas escorrências rodoviárias estudadas e entre estes e os parâmetros associados à meteorologia, troço de estrada e deposição salina.

É evidente a correlação entre os parâmetros associados à salinidade, com exceção da dureza, parâmetro que não se correlaciona significativamente com qualquer parâmetro da qualidade da água do presente estudo. Os parâmetros associados à matéria orgânica também se correlacionam fortemente entre si e com os parâmetros associados à salinidade.

Pela análise estatística exploratória de dados o cobre correlaciona-se com a matéria orgânica.

A correlação entre SST e turvação é significativa mas não é Forte nas escorrências rodoviárias estudadas.

Outros metais pesados considerados como o ferro, sobretudo este, o zinco e o chumbo correlacionam-se com os SST e a turvação.

Entre as variáveis independentes associadas a parâmetros meteorológicos, do troço ou da deposição salina, para diversos parâmetros de qualidade da água parecem ser relevantes o PSA (proporcionalmente) e/ou a velocidade do vento no PSA (inversamente).

Como é patente ao longo do Capítulo 7 os resultados da análise estatística exploratória foram fundamentais para preparar a modelação estatística no presente estudo.

Algumas técnicas estatísticas foram mais relevantes do que outras. De facto, a ACP não foi tão marcante como a análise dos coeficientes de correlação de Pearson (sobretudo esta) e a Análise de Clusters. Tendo por base a presente investigação, estas últimas parecem ser técnicas mais expeditas e claras nas suas conclusões.

CAPÍTULO 7. MODELAÇÃO DO CASO DE ESTUDO

7.1 A modelação de escoamentos rodoviários

Os modelos de previsão da qualidade de escoamentos rodoviários, através de concentrações ou cargas poluentes, são ferramentas indispensáveis para a gestão dos recursos hídricos, através da avaliação dos impactos ambientais e da conceção e gestão das medidas adequadas para o controlo da poluição dos escoamentos e a protecção do meio recetor.

Quando a modelação não representa de forma adequada a realidade, os dados são geralmente obtidos através de campanhas de monitorização, sendo estas caracterizadas por demorarem muito tempo e serem extremamente onerosas. A aplicação dos modelos permite, de uma forma rápida e económica, estimar parâmetros de qualidade da água com base nas características da secção de estrada em estudo.

Os modelos poderão ser ainda eficientes para realizar análises de frequência das concentrações ou cargas dos poluentes. Estas, usualmente, não poderão ser concretizadas por monitorizações da qualidade da água, já que estas, para além dos custos elevados associados referidos, requerem frequências de recolha de dados muito extensas.

Os diversos estudos de monitorização de escoamentos rodoviários realizados internacionalmente (*vd.* Tabela 2.9) mostram uma grande amplitude de concentrações dos principais poluentes, o que demonstra a dificuldade de desenvolver e calibrar modelos adaptados a diferentes realidades.

Um dos fatores condicionantes da modelação na área dos escoamentos rodoviários é a variabilidade significativa das características de qualidade da água (Smullen et al., 1996). Este aspeto é intrínseco à natureza desta fonte de poluição e não constitui uma incerteza.

Em termos quantitativos e qualitativos é complexo modelar os processos físicos e químicos que convertem os hietogramas de precipitação em escoamento rodoviário, com processos intermediários como a deposição de poluentes na plataforma da estrada. Estes fenómenos desenvolvem-se num sistema aberto, com inúmeras variáveis e, como tal, a sua descrição matemática não pode ser obtida com a desejada exatidão.

Se se considerarem as CME dos poluentes como variáveis dependentes, podem definir-se dois grupos de variáveis independentes associadas aos diversos processos:

- condições climáticas, sobretudo associadas à precipitação no evento ou no período antecedente (e.g. volume/caudal, intensidade média e máxima, precipitação acumulada e período seco antecedente);

- características dos troços de estrada e da área envolvente (e.g. TMD, área da bacia, fração impermeável e usos do solo na área envolvente).

Algumas das técnicas de modelação não permitem interrelacionar quantitativamente os poluentes entre si e entre estes e as variáveis independentes. Existem no entanto modelos baseados numa interpretação técnico-científica mais alargada, estabelecendo essas inter-relações, que contribuem para modelos mais fiáveis, havendo alguns que incluem as relações matemáticas que governam os processos.

Na Tabela 7.1 apresentam-se exemplos de variáveis independentes usadas em modelos de previsão das características qualitativas de escorrências rodoviárias (Barbosa, 2007).

Tabela 7.1: Exemplos de variáveis em modelos de previsão de concentrações médias em escorrências rodoviárias.

Artigo	Variáveis independentes
Driver e Tasker (1990)	Área drenada total; % área impermeável; volume total de precipitação.
Kayhanian et al. (2003)	TMDA; área drenada; volume do evento; Intensidade de precipitação máxima; PSA; precipitação sazonal cumulativa.
Cavaillès et al. (2007)	TMDA; área drenada impermeável; precipitação média anual
Barbosa et al. (2009)	Área drenada total; % área impermeável; volume médio anual da chuvada com duração igual ao tempo de concentração da bacia e precipitação média anual

A correlação entre o TMDA, sobretudo este, ou o PSA e as CME (Dorman et al., 1988; Kim et al., 2005, Cavaillès et al., 2007; Kayhanian et al., 2007; Opher et al., 2009; Gan et al., 2008) são muito usuais na modelação de escorrências rodoviárias. A altura de precipitação no evento e a intensidade média de precipitação são igualmente parâmetros que se correlacionam com CME em diversos estudos consultados (Irish et al., 1998; Kim et al., 2005; Kayhanian et al., 2007).

Considerando esta multiplicidade e o cariz distinto das variáveis que interferem com as características das escorrências rodoviárias, verifica-se igualmente uma grande dificuldade em correlacionar as variáveis relativas às características climáticas com as variáveis associadas ao troço e à

área envolvente, sobretudo envolvendo relações matemáticas universais que governam os processos associados às referidas variáveis.

Outro problema detetado, à semelhança de qualquer processo de modelação, mas aqui agravado, é que a qualidade dos resultados dos modelos está dependente da qualidade dos dados assumidos e considerados nos modelos. Atendendo aos múltiplos processos associados, os dados de entrada dos modelos de qualidade da água, em termos práticos, têm uma natureza estocástica. Mesmo com dados aparentemente simples - e.g. CME de poluentes - é muito difícil obter os dados requeridos para uma determinada tarefa.

Estes dados podem ser obtidos de estudos existentes ou através de programas de monitorização relativamente extensivos, não sendo por vezes possível medir alguns parâmetros fundamentais, o que poderá apenas ser possível indiretamente através da calibração do modelo.

Um princípio básico na modelação da qualidade da água, que se aplica ao nível das escorrências rodoviárias, é que a capacidade de previsão de um modelo será reduzida sem a adequada calibração para as características específicas da secção de estrada (Shelley & Gaboury, 1986, citados em Tasker & Granato, 2000) e a sua credibilidade insuficiente sem a validação apropriada. Também é importante ter presente que um modelo que seja gerado com base em dados de apenas um local, será sempre um modelo com um âmbito de aplicação muito restrito, sem a sua validação noutros locais.

Uma questão fundamental na modelação é reconhecer a pertinência da incerteza estatística dos métodos usados na previsão da qualidade da água (Tasker & Granato, 2000). Os modelos estatísticos precisam de ser baseados em informação com significado, representativa, completa, precisa, exata e comparável para serem consideradas válidas, atualizadas e tecnicamente suportável.

Idealmente, deveriam ser concretizados modelos que replicassem os processos, incluindo a sua variabilidade temporal e espacial. Na prática isto não é conseguido, já que muitos dos processos são complexos e interrelacionados, fazendo com que uma descrição completa seja inviável.

Através da assunção de simplificações dos processos reais, usando por vezes a compartimentalização das várias fases e/ou componentes, há diversos modelos matemáticos e equações que podem calcular geração de volumes de escorrência e as características físico-químicas das mesmas (em termos de concentrações ou cargas de poluentes significativos), com uma exatidão aceitável para os objetivos dos estudos.

Os recursos requeridos para suportar o esforço de modelação aumentam numa proporção direta com a complexidade do modelo utilizado para análise (Tasker & Granato, 2000).

Já na avaliação do impacte ambiental das escorrências rodoviárias nos meios hídricos superficiais recetores é modelado o potencial de diluição das cargas poluentes no meio hídrico, a partir da estimativa das cargas poluentes por modelação, tendo por base as CME dos poluentes pertinentes e o caudal de escorrências rodoviárias, a partir do caudal dos cursos de água e da concentração dos diversos poluentes no meio hídrico.

Contudo, como se conclui do estudo de investigação de Vieira et al. (2013), a referida metodologia poderá ser simplista para modelar os aspetos relevantes deste fenómeno. As concentrações diluídas dos poluentes das escorrências rodoviárias no meio hídrico recetor - e.g. metais pesados - poderão não ser mensuráveis analiticamente, ainda que ecologicamente estes tenham impactes cumulativos a longo prazo.

7.2 Métodos de modelação de escorrências rodoviárias

De acordo com Discroll et al. (1990b), poderão ser efetuadas três aproximações para estimar a concentração de poluentes nas escorrências rodoviárias através de modelos: Equações de regressões (sobretudo lineares); modelos de simulação e métodos estatísticos.

A literatura internacional, e.g. Chui et al. (1982), Discroll et al. (1990b), Tasker e Driver (1988), Thomson et al. (1997), Irish et al. (1998), Kim et al. (2005), Kayhanian et al. (2007), Wang et. al. (2007), Opher et al. (2009) e Maniquiz et al. (2010), indica quatro tipos de modelos para a simulação/previsão quantitativa e qualitativa de escorrências rodoviárias ou urbanas:

- Modelos conceptuais.
- Modelos empíricos.
- Modelos de simulação.
- Modelos estatísticos.

Estes modelos apresentam diferentes níveis de detalhe, complexidade e incerteza para cumprir vários objetivos de qualidade de resultados em processos de decisão ao nível da avaliação de impacte ambiental, do planeamento, conceção, construção e manutenção de rodovias ou das aplicações dos usos do solo, para além de estudos de investigação científica.

Os critérios para a seleção do tipo de modelação dependem da logística de modelação e dos objetivos de qualidade dos dados (Shoemaker et al., 1997).

7.2.1 Modelos conceptuais

Os modelos conceptuais são uma descrição da relação entre as variáveis e os processos relevantes para o problema.

Um modelo conceptual de um sistema - usualmente representado num diagrama conceptual - é concebido com base no senso comum, em princípios científicos, em dados e em investigação de modo a expressar os fenómenos em interação no sistema em estudo.

Por exemplo, relativamente ao fenómeno em estudo, na Figura 1.1 é apresentado um diagrama conceptual, que, em certa medida, expressa os principais processos associados à salinidade elevada nas escorrências rodoviárias decorrente da TDS com origem nos aerossóis marinhos. Numa fase mais inicial da presente investigação, Antunes & Ramísio (2012) propuseram um diagrama conceptual que equacionava os principais processos e variáveis que poderiam estar associados ao fenómeno em estudo.

Um modelo conceptual muito aceite na área das escorrências rodoviárias é o aumento da concentração de poluentes como o aumento do TMDA, já que os automóveis são uma das principais origens de poluentes.

A partir de ideias base técnico-cientificamente sustentáveis, num modelo conceptual parte-se para o desenvolvimento de um modelo mais quantitativo a partir da aplicação de técnicas empíricas, determinísticas e/ou estatísticas.

7.2.2 Modelos empíricos

Os modelos empíricos simples baseiam-se no conhecimento fiável de CME de poluentes considerados pertinentes, que poderão ser obtidos a partir de estudos existentes no local ou apresentados na literatura. Para além destas variáveis são necessários dados relativos ao tráfego e à hidrologia, incluindo a precipitação.

Estes CME podem depois ser multiplicados por um caudal de escorrência baseado numa média aritmética num determinado período de tempo - e.g. dia ou ano - para assim obter cargas mássicas sazonais diárias ou anuais ou por área/comprimento de estrada.

Os modelos empíricos em escorrências rodoviárias fornecem apenas uma ordem de magnitude e não estabelecem uma correlação entre as diferentes variáveis relevantes, não fornecendo igualmente estimativas da incerteza associada ao cálculo .

Uma variação dos valores de previsão pode ser obtida pela variação dos *inputs* ou através de uma simulação de Monte Carlo.

São exemplos de modelos empíricos o da EPA nos EUA (Mills et al., 1985) e o Método Simples (Schueler, 1987).

7.2.3 Modelos de simulação

Os modelos de simulação são comuns, sobretudo na simulação quantitativa e qualitativa das águas de escorrências urbanas, sendo alguns adaptados a escorrências rodoviárias não urbanas (Discroll et al., 1990b).

Os modelos de simulação da qualidade da água, partem de parâmetros que tentam efetuar uma representação detalhada dos processos físicos e dos mecanismos num determinado local.

Assim, estes modelos requerem um elevado grau de detalhe para a descrição do sistema físico. Os modelos de simulação não estão dependentes de dados como modelos estatísticos.

Atendendo à variabilidade dos processos associados quantitativa e qualitativamente à produção de escorrências rodoviárias, é muito complexo conceber modelos desta natureza na área das escorrências rodoviárias.

Por outro lado, estes modelos estão muito enquadrados nas características específicas dos locais onde são aplicados; a viabilidade da sua utilização noutros locais deve ser muito bem analisada e requer informação e dados detalhados das características atualizadas dos locais onde são aplicados. A validação das estimativas dos modelos de simulação depende de uma calibração robusta de um modelo com os dados específicos do local (Driscoll et al., 1990b).

7.2.4 Modelos estatísticos

Os modelos estatísticos fornecem um quadro mais geral das características quantitativas e qualitativas das escorrências, através da sua representação em mapa, tabelas ou em equações com domínios de erro na previsão.

Os modelos estatísticos também podem ser usados para estimativa das cargas de fontes de poluição, e.g. de uma rodovia, para *input* em modelos de simulação da qualidade da água do meio hídrico (Ichiki et al., 1996).

Estão disponíveis várias técnicas estatísticas - com diferentes graus de complexidade e fiabilidade - para efetuar a modelação estatística das características quantitativas e qualitativas das escorrências rodoviárias.

Assim, com base em séries de dados de monitorizações efetuadas, as técnicas estatísticas são, usualmente, as mais adequadas para as necessidades de modelação das escorrências rodoviárias a qualquer escala (Tasker & Granato, 2000), verificando-se, na literatura internacional, a utilização para este fim de várias técnicas estatísticas de diferentes níveis de complexidade.

As técnicas estatísticas mais simples utilizam medidas de tendência central de dados disponíveis (i.e. média e mediana) e medem a variabilidade dos dados (variância e coeficiente de variação) para a previsão dos *outputs* e incerteza associada.

No método estatístico da EPA assume-se uma frequência de distribuição log-normal para estimar a distribuição dos CME (Smullen et al., 1999). A distribuição de cargas que pode ser estimada quando às CME é acoplada a uma distribuição dos caudais de escoamento (igualmente log-normal).

De facto, com algumas excepções, a distribuição de probabilidade log-normal parece representar bem a distribuição das CME para a maioria dos poluentes nas escorrências rodoviárias (FHWA, 1996; Hvitved-Jacobsen and Yousef, 1991; Smullen et al., 1999).

O modelo de Discroll et al. (1990a), baseado na distribuição de probabilidades, foi uma referência da modelação das características físico-químicas das escorrências rodoviárias. Aí é estabelecida uma tabela referência das CME, subdivididas com base nos TMDA das rodovias (*vd.* Tabela 2.6).

Discroll et al. (1990a) usam as estatísticas do evento de precipitação e a probabilidade de distribuição do CME para estimar o volume de escorrência, concentrações e cargas de poluentes. Contudo, este tipo de modelo estatístico mais simples, como os modelos empíricos, não são apropriados para uma interpretação técnica ou científica mais alargada dos dados, já que não consideram potenciais inter-relações entre os poluentes e/ou as especificidades do local.

Assim, outras técnicas estatísticas são necessárias para uma interpretação técnica ou científica dos processos associados às escorrências rodoviárias.

A análise de regressão é um método aceitável para interpretação dos dados de recursos hídricos, e para a previsão de condições presentes ou futuras em locais que se encaixem com o *input* de dados do modelo.

Este método foi concebido para estimar a resposta média de um sistema, já que relata a variação da variável dependente (concentrações ou cargas de poluentes) a uma ou mais variáveis independentes. Estas poderão ser informação sobre as características da precipitação, as características da rodovia (e.g. número de vias), o volume de tráfego e as inter-relações entre elas.

São exemplos da utilização desta metodologia os modelos desenvolvidos por Chui et al. (1982), Kerri et al. (1985), Irish et al. (1998) e Thomson et al. (1996).

O modelo de regressão da United States Geological Survey - USGS (Tasker & Driver, 1988; Driver & Tasker, 1990) - foi um dos mais aplicados, usando as variáveis referidas na Tabela 7.1. Young et al. (1996) consideram que este modelo pode ser utilizado inclusive nas áreas urbanas.

Os modelos adotados em Portugal para o cálculo das cargas e concentrações têm-se baseado numa adaptação para o território nacional do modelo de Driver & Tasker (1990). A aplicação deste modelo é sugerida no Guia Técnico para a Elaboração de Estudos no Âmbito da Avaliação de Impacte Ambiental de Infraestruturas Rodoviárias (EP & APS, 2009).

O modelo aplicado para bacia entre 50 e 5000m², baseia-se na seguinte equação:

$$L_p = [\beta_0' \times X_1^{\beta_1} \times X_2^{\beta_2} \times X_n^{\beta_n} \times FC] \times 0,4536 \quad \text{Eq. 7.1}$$

Onde:

L_p - Carga poluente [kg] ou volume de escorrência [m³] (multiplicado por 0,02832 em vez de 0,4536 para obter volume de escorrência);

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ - Coeficientes de regressão;

X_1, X_2, \dots, X_n - Características físicas de usos do solo e climáticas do modelo;

n - Número de características físicas de usos do solo e climáticas do modelo.

Com base neste modelo, adaptado à realidade nacional, Barbosa (2007) e Barbosa et al. (2009) desenvolveram o modelo PREQUALE. A partir de uma equação multi-paramétrica são estimadas as concentrações médias dos poluentes em escorrências rodoviárias:

$$C_p = a_i(A_{bd}^{\beta_1} I^{\beta_2} P^{\beta_3} P_{anual}^{\beta_4}) \quad \text{Eq. 7.2}$$

Onde:

C_p - CML do poluente p [ML⁻¹];

$a_i, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ - Coeficientes de regressão;

I - Percentagem de impermeabilização da área de drenagem;

P - Altura média anual de chuvada com duração idêntica ao período de concentração da bacia [L];

P_{anual} - Precipitação média anual [L].

Na primeira versão (Barbosa, 2007), incluíram-se os SST, o Zn, o Cu e o Pb; no desenvolvimento da versão atual do PERQUALE 1.1 (Barbosa et al., 2009), selecionaram-se como poluentes mais relevantes o SST, CQO, Fe, Zn e Cu.

Já Kayhanian et al. (2007), Gan et al. (2008) e Maniquiz et al. (2010) utilizaram a Regressão Linear Múltipla para estimar a contribuição relativa das várias variáveis associadas aos eventos de precipitação e aos locais, com o fim de estabelecer equações de previsão das CME de diversos poluentes. O ANEXO V apresenta uma síntese dos resultados das referidas modelações por RLM das CME de poluentes de escorrências Rodoviárias.

7.3 A modelação do caso de estudo

Os princípios fundamentais no processo de modelação foram escritos por diversos autores na área das escorrências urbanas e rodoviárias, e.g. James & Burges (1982), Tasker e Granato (2000) e Kayhanian et al. (2007), sendo os seguintes os pontos essenciais:

- Ter os objetivos do estudo claramente definidos.
- Utilizar o modelo mais simples que satisfaça os objetivos do estudo.
- Com a extensão possível, utilizar um modelo de previsão consistente com os dados disponíveis.
- Efetuar unicamente a previsão dos poluentes de interesse.
- Efetuar uma análise de sensibilidade ao modelo.

- Calibrar e verificar os resultados do modelo. Usar um conjunto de dados para a calibração e outros independentes para a verificação.
- Efetuar a validação interna e externa do modelo.

A modelação conceptual é adequada para perspetivar os processos associados aos fenómenos em estudo e proceder a uma maior racionalização das interações entre os processos; daí a concretização do diagrama conceptual (*vd.* Figura 1.1) considerado no presente estudo.

A modelação empírica é demasiadamente simplista, não evidenciando correlações entre os diversos processos de que dependem a TDS e as consequências nas escorrências rodoviárias. Como procedimentos preliminares foram testadas algumas modelações empíricas não se tendo obtido resultados relevantes.

Como já foi referido, sobretudo em primeira instância, sem outras modelações preliminares, a modelação determinística por simulação é muito difícil nas escorrências de rodovias, por grandes desconhecimentos da física e da química dos processos associados.

Neste estudo, para além dos dois grupos de processos associados à geração quantitativa e qualitativa de escorrências rodoviárias (troço de estrada e área envolvente; clima e meteorologia), acresce um terceiro grupo de processos e fatores associados à deposição salina.

Os processos associados à deposição salina são ainda mais desconhecidos, no que se refere aos seus reflexos nas escorrências rodoviárias. Assim, uma modelação mais determinística só poderá ser efetuada com alguma intuição dos processos com base no estudo realizado.

As técnicas estatísticas são usualmente as que melhor se coadunam com a modelação de escorrências rodoviárias a qualquer escala - local, regional ou nacional (Tasker & Granato, 2000).

Apesar do número significativo de dados, a frequência de distribuição normal para estimar a distribuição dos CME não é ajustada ao presente estudo, já que não expõe potenciais inter-relações entre os poluentes e/ou as especificidades do local, do clima e TDS, não permitindo assim uma interpretação técnica ou científica mais alargada como se pretende.

A modelação por regressão linear simples também não se mostra como adequada, atendendo aos diversos processos e fatores de que as escorrências rodoviárias estão dependentes, representando coeficientes de determinação muito reduzidos. Ainda assim, uma análise de regressão, incluindo a aplicação de gráficos de dispersão entre duas variáveis com potencial de correlação e o ajustamento de uma curva linear ou não linear, é conveniente para visualizar sumariamente o modo como esta correlação

é estabelecida. Foram assim realizadas algumas regressões entre poluente e entre estes e as variáveis independentes.

Por exemplo, foi avaliada a correlação linear e não linear entre o TMDA, PSA e outras variáveis independentes e as diversas CME. Os resultados destas análises revelaram coeficientes de determinação muito reduzidos e erros de previsão elevados para todos os poluentes, o que sugere uma correlação direta fraca ou inexistente entre o TMDA e os poluentes. Kayhanian et al. (2002) chegaram a conclusões similares.

A modelação estatística por RLM pareceu ser a mais ajustada aos objetivos do estudo e de acordo com os recursos disponíveis, incluindo a análise de estudos de investigação anteriores.

Esta técnica permite evidenciar quantitativamente as interações entre os diferentes processos, a que as características das escorrências rodoviárias nas presentes condições específicas são mais sensíveis, como as elevadas TDS associadas.

A conceção dos cálculos, e respetivas observações, são acessíveis, permitindo ao utilizador não especialista em estatística um bom conhecimento e utilização dos mesmos. Para isso também contribui a capacidade e usabilidade do *software* adotado - IBM SPSS Statistics®. Os ajustamentos e as adaptações interactivamente são também relativamente facilitados por esta técnica.

Com desenvolvimentos futuros a RLM pode ser verificada, calibrada e validada noutros locais com características similares.

Esta técnica estatística exige um número significativo de dados. Thomson et al. (1996) estimaram que são necessárias amostras de pelo menos 15 a 20 eventos para providenciar uma estimativa razoável para análise estatística das concentrações de poluentes. Relativamente à secção de estrada em estudo estão disponíveis dados de 30 eventos de precipitação.

Para a avaliação da aplicabilidade de métodos estatísticos, é necessária ainda uma compreensão geral das características dos dados. Neste estudo, tal compreensão envolveu a análise direta dos resultados em bruto das amostras discretas, CME e CML, outros tratamentos dos resultados, incluindo análise do primeiro fluxo, polutogramas, hidrogramas e, sobretudo, a análise estatística de dados e resultados.

No presente estudo, numa primeira abordagem mais tradicional da RLM, consideraram-se as CME dos poluentes relevantes como variáveis dependentes e como variáveis independentes os

parâmetros associados às condições meteorológicas, ao troço e área envolvente e à taxa de deposição salina.

Este critério aproxima a RLM de uma modelação por simulação, já que faz depender as concentrações dos poluentes, dos fenómenos que contribuem direta-indiretamente para o efeito, contribuindo para uma melhor interpretação das fontes de poluição, evidenciando matematicamente as mais relevantes. Porém, não expressa explicitamente as relações matemáticas que governam os processos associados às variáveis.

Num segundo passo de modelação, para além da dependência dos poluentes face às variáveis independentes referidas, foi assumida a correlação elevada que se verifica entre poluentes. Para os poluentes com correlação elevada foi assim estimada a transformação matemática (com elevado R^2) que permite o melhor ajustamento entre poluentes correlacionáveis, entrando assim esta transformação para os cálculos de RLM. Em alguns poluentes este ajustamento biunívoco foi o suficiente ou o possível para alcançar os melhores coeficientes de determinação.

7.4 Regressão Linear Múltipla

Na RLM assume-se que existe uma relação linear entre uma variável X (variável dependente) e k variáveis independentes (variáveis explicativas, regressores ou variáveis de predição-preditores).

$$X = \beta_0 + \beta_1 Z_1 + \dots + \beta_k Z_k + \varepsilon \quad \text{Eq. 7.3}$$

Onde:

Z_1, Z_2, \dots, Z_k - Valores das k variáveis predictoras;

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ - Coeficientes de regressão das k variáveis predictoras;

ε - Termo do erro.

Num estudo de regressão temos observações de cada variável independente e de cada variável dependente, correspondente no caso de estudo a cada evento.

Para cada i , i.e., para Z_{i1}, \dots, Z_{ik} fixos, X_i é uma variável aleatória, tendo assim m variáveis aleatórias X_i, \dots, X_m :

$$X_i = \beta_0 + \beta_1 Z_{i1} + \dots + \beta_k Z_{ik} + \varepsilon_i \quad \text{Eq. 7.4}$$

Onde:

X_i - Resposta do i -ésimo CME;

Z_{ij} - Valores das variáveis preditoras no i -ésimo ensaio;

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ - Coeficientes de regressão.

A aplicação da modelação por RLM presume a verificação de alguns pressupostos:

1. Os erros ε_i são variáveis aleatórias de média zero.
2. As variáveis ε_i apresentam variância constante (S^2), hipótese de homocedasticidade.
3. As variâncias das subpopulações de variáveis dependentes são iguais.
4. As variáveis $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$ são independentes; os valores de variáveis dependentes são estatisticamente independentes.
5. As variáveis ε_i seguem uma distribuição normal; a subpopulação de variáveis dependentes deve assim apresentar uma distribuição normal.
6. As variáveis explicativas Z_1, Z_2, \dots, Z_k não são correlacionadas (variáveis independentes), hipótese de ausência de multicolinearidade entre as variáveis explicativas.

A verificação das hipóteses anteriores é fundamental, já que toda a inferência estatística no modelo de regressão linear (testes de hipóteses) se baseia nesses pressupostos. Se se verificar a violação dos mesmos, a utilização do modelo deve ser posta em causa.

7.5 Modelação por RLM do caso de estudo

Para a modelação por RLM do presente estudo, no primeiro passo de modelação foram considerados os seguintes critérios e testes:

1. Seleção das variáveis dependentes: poluentes das escorrências rodoviária, ao nível do respetivo CME, seleccionadas na fase de análise exploratória de dados e resultados.
2. As variáveis preditoras foram seleccionadas das variáveis independentes - não se incluindo poluentes mesmo que fortemente correlacionáveis - por avaliação das suas correlações e

correlações parciais (entre as variáveis independentes e as variáveis dependentes), sendo *a priori* consideradas aquelas correlações com $r > 0,2$. Se os coeficientes de correlação eram superiores a 0,4 para um par de preditores ou se os sinais das correlações e das correlações parciais eram contraditórios, um dos elementos do par era excluído da RLM.

3. Verificação da normalidade das variáveis independentes e dependentes através de gráfico de probabilidade normal (*Normal Probability Plot*). Distribuições com R^2 superiores a 0,975, com níveis de confiança de 95% ($p < 0,05$) foram considerados adequadamente normais. A adoção de variáveis normalizadas diminui a probabilidade de os resíduos da modelação não obedecerem a uma distribuição normal (Kayhanian et al. 2003).

4. Transformação das variáveis independentes e dependentes não normais. As transformações que garantam o R^2 mais elevado - preferencialmente próximo ou superior a 0,9 - são consideradas como apropriadas para as fases seguintes.

5. Apenas as variáveis independentes com coeficientes estatisticamente significativos, com um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), foram retidas nas equações de modelação.

6. Como método de seleção de variáveis independentes foi aplicado o método “avançar” (*Forward Selection*), já que este apresentou melhores resultados, de um modo mais fiável nos testes. P.e. o método de inserir (enter), apresentava melhores R^2 , não cumprindo contudo totalmente com os critérios de exigência estabelecidos, referidos nos pontos anteriores. No *Forward Selection* da presente RLM o método começa com um modelo de tamanho 0, prosseguindo através da adição de variáveis independentes que cumprem os critérios definidos no item anterior.

7. Foram verificados sintomas de multicolinearidade ou codependência no conjunto de variáveis independentes. A colinearidade foi avaliada usando a tolerância e o fator de inflação da variância (VIFs). A tolerância é a proporção da variância em coeficientes para covariáveis individuais não contabilizadas por outras variáveis independentes no modelo. As variáveis com uma tolerância reduzida ($\leq 0,7$) contribuem com pouca informação adicional para o modelo. A estatística VIF é o recíproco da tolerância; VIFs crescentes indicam colinearidade crescente e estimativas instáveis dos coeficientes de regressão para variáveis independentes com VIFs elevados. Quando os valores dos VIF foram maiores do que 1,4, pelo menos, uma variável de previsão foi excluída do modelo RLM para reduzir os efeitos da colinearidade.

8. Nos vários modelos foi verificada a normalidade dos resíduos através de gráficos de probabilidade normal.
9. Se as constantes das equações não fossem significativas ($p > 0,005$), as equações seriam obrigadas a interceptar a origem; o que não veio a verificar-se na investigação realizada.
10. Foi verificada a homocedasticidade dos resíduos da modelação.

Na seleção das variáveis dependentes e independentes foi fundamental a análise das correlações de Pearson e respetiva significância, para além da análise estatística exploratória de dados ao nível de AC e AF/ACP.

No presente estudo, nas matrizes de correlação linear de Pearson, para além da graduação de cores de acordo com o valor do coeficiente, as correlações significativas são anotadas com um * quando o p -valor é inferior a 0,05 e com ** para correlações com p -valor inferior a 0,01, de modo idêntico às matrizes apresentadas no SPSS®.

Nas correlações de Pearson, se o p -valor é reduzido ($< 0,05$), a correlação é significativa e as duas variáveis são linearmente dependentes ou relacionadas e vice-versa.

Em primeira instância foram consideradas relevantes para a sua modelação todos os poluentes considerados na análise estatística exploratória de dados ao nível de AC e AF/ACP: condutividade, turvação, SST, dureza, cloretos, P total, CQO, O&G, Fe total, Zn total, Cu total.

Entre estes estão os poluentes que se considera ter uma especificidade própria nas escorrências rodoviárias como a condutividade, os cloretos, a CQO e o Cu total.

De acordo com a análise estatística exploratória de dados (e.g. *vd.* Tabela 6.3 e Tabela 6.4), para cada um destes parâmetros - variáveis dependentes - foram selecionadas os fatores do troço e meteorológicos - variáveis independentes que apresentam uma correlação elevada.

Na Tabela 7.2 apresenta-se a matriz dos coeficientes de correlação e respetivo de significância das variáveis dependentes e independentes que evidenciaram níveis de correlação suficientes para serem assumidas na modelação por RLM.

Os veículos no PSA e no evento apresentam uma correlação significativa como o PSA e TE, respetivamente, não sendo estas variáveis independentes incluídas na modelação de diversos poluentes apesar de correlações elevadas. O mesmo se verificando entre a intensidade de precipitação e a altura de precipitação.

Saliente-se que a intensidade de precipitação no evento anterior não apresentou correlação relevante com qualquer poluente.

Tabela 7.2: Matriz de correlações lineares de Pearson para as variáveis dependentes e independentes assumidas na modelação por RLM no presente estudo.

Variáveis dependentes	Variáveis independentes relevantes					
	PSA	TE	hP	IMaxP	vWPSA	TDS
Cond	0,562**	-0,411*	-0,384*	-	-0,490*	0,204
Cl⁻	0,521**	-0,581**	-0,260	-	-	0,391*
Dureza	0,236	-	-	-	-0,214	-
Turv	0,252	-	-	-	-	-
SST	-	-	0,221	0,619**	-	-
CQO	0,425*	-	-0,308	-	-0,420	-
COT	0,426*	-	-0,371*	-	-0,355	-
P total	0,409*	-	-	-	-	-
Fe total	0,251	-	-	0,313	-	-
Zn total	0,345	-	-	0,359	-	-
Cu total	0,243	-	-0,216	0,263	-0,316	-

Dos três grupos de variáveis independentes são os associados à meteorologia, mormente precipitação, que condicionam mais os diversos parâmetros.

As variáveis associadas ao troço não são condicionantes. Algumas, como as associadas ao tráfego, apresentam uma correlação significativa com alguns parâmetros, contudo estão igualmente correlacionadas com outras variáveis selecionadas não sendo adequada a sua utilização na RLM.

As variáveis associadas à TDS, e de certa forma também se poderá considerar a velocidade do vento, condicionam as variáveis dependentes associadas a salinidade e a CQO.

Como se deteta da análise da Tabela 7.2, os cloretos, a condutividade e o Cu total estão dependentes de multifatores. Para outras variáveis só é possível utilizar uma ou duas variáveis independentes.

Para diversos poluentes não é aconselhável aplicar a RLM no presente estudo de modelação.

As variáveis dependentes - condutividade, cloretos, dureza, SST, turvação, CQO, COT, P total, Fe total, Zn total e Cu total - e as variáveis independentes - TDS, PSA, TE, hP, vWPSA, IMaxP - passaram assim esta fase da modelação, sujeitando-se à verificação da normalidade através de gráficos de probabilidade normal.

Na Figura 7.1 apresentam-se os gráficos de probabilidade normal e respetivas linhas de tendência para a variável SST e transformação desta em raiz cúbica.

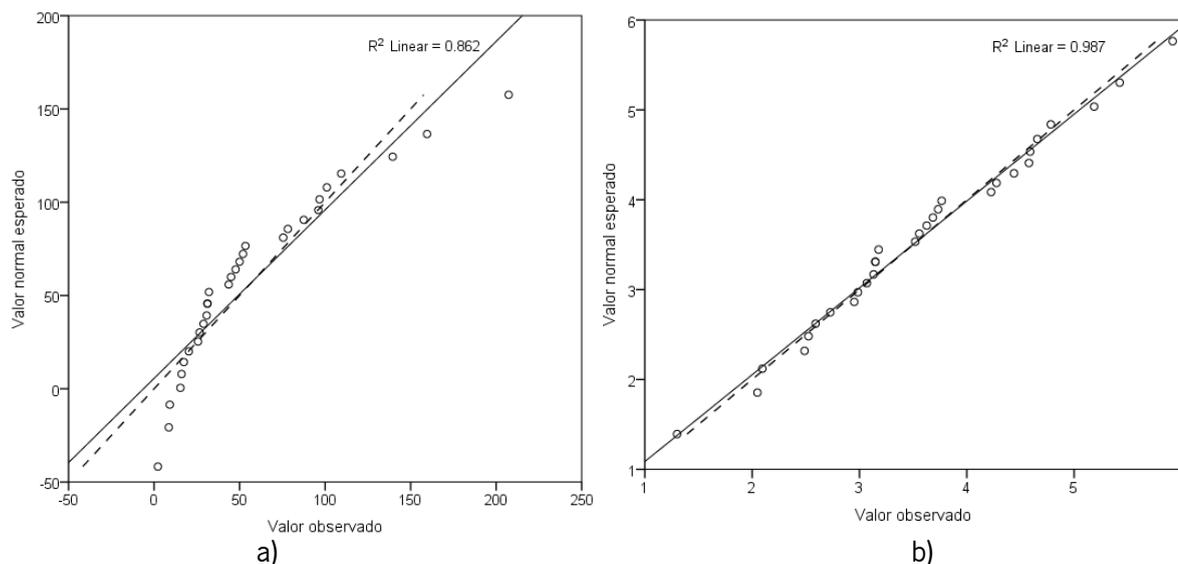


Figura 7.1: Probabilidade normal e respetivas linhas de tendência para a variável SST - a) - e a sua transformação em raiz cúbica - b) -.

Na Tabela 7.3 apresentam-se os coeficientes de determinação das equações das linhas de tendência inscritas por regressão linear nos diferentes gráficos de probabilidade normal considerando diferentes transformações das variáveis dependentes.

Tabela 7.3: R² das equações das linhas de tendência inscritas por regressão linear nos diferentes gráficos de probabilidade normal considerando diferentes transformações das variáveis dependentes.

Transformação da variável X	Cond	Cl	Dureza	Turv	SST	CQO	COT	P total	Fe total	Zn total	Cu total
X	0,840	0,743	0,968	0,918	0,862	0,855	0,786	0,427	0,836	0,822	0,468
Ln(X)	0,978	0,963	0,932	0,931	0,953	0,931	0,986	0,983	0,906	0,931	0,929
$\sqrt[3]{X}$	-	-	0,970	0,982	0,987	0,965	0,965	-	0,985	0,931	0,836

Foram testadas outras transformações (e.g. $\sqrt[2]{X}$, X^2 , $1/X$, etc.) para algumas das variáveis que apresentam transformações com um R² mais reduzido, não se obtendo transformações com valores superiores de R². Assim, na RLM foram consideradas para cada variável dependente a transformação matemática que induz uma distribuição mais normalizada conforme é patente na Tabela 7.3.

Para as variáveis independentes na Tabela 7.4 apresentam-se os coeficientes de determinação das equações das linhas de tendência inscritas por regressão linear nos diferentes gráficos de probabilidade normal considerando diferentes transformações.

Tabela 7.4: R² das equações das linhas de tendência inscritas por regressão linear nos diferentes gráficos de probabilidade normal considerando diferentes transformações das variáveis independentes.

Transformação da variável X	PSA	TE	hP	IMaxP	vVPSA	TDS
X	0,885	0,927	0,843	0,508	0,890	0,838
Ln(X)	0,964	0,907	0,965	0,903	0,877	0,666
$\sqrt[3]{X}$		0,917			0,881	0,726

Os coeficientes de determinação para as melhores transformações são mais reduzidos, sobretudo para a vVPSA e TDS. Este facto poderá ter consequências na distribuição normal dos resíduos das equações da RLM.

A Tabela 7.5 apresenta as equações de RLM obtidas pelo estudo realizado.

No ANEXO IV apresentam-se, as metodologias, os desenvolvimentos matemáticos e respetivos testes para os diversos modelos obtidos.

Com os critérios estabelecidos para a RLM para os diversos poluentes, algumas das variáveis independentes com correlação elevada acabaram por não ser assumidas nas equações da modelação.

Assim, apenas duas variáveis independentes explicam as variáveis dependentes. Inclusive, ao nível da Turvação, Dureza e Fe total, para a técnicas de RLM testadas, não foi possível obter qualquer equação de previsão para o nível de confiança exigido.

Os R² das equações decorrentes da modelação apresentavam ordem de grandeza semelhante a outros estudos similares (*vd.* ANEXO V). Os valores reduzidos serão relativamente esperados atendendo à aleatoriedade dos fenómenos associados às características quantitativa e qualitativas das escorrências rodoviárias. No presente estudo esta característica acentua-se atendendo à inclusão de fenómenos de deposição salina.

Face a outras investigações com aplicação de RLM para a modelação de CME em escorrências rodoviárias, as equações encontradas são coerentes, e.g. ao nível das transformações matemáticas das variáveis dependentes e independentes e variáveis independentes relevantes para prever as CME.

As modelações mais significativas com R² estão associadas à condutividade, à matéria orgânica (CQO e COT) e ao Cu total. Considerando o coeficiente de determinação, o melhor ajuste verifica-se para o modelo relativo ao Cu total.

Tabela 7.5: Equações de RLM para estimar CME no caso de estudo.

Variáveis dependentes	R ²	R ² Ajustado	p	Erro Padrão Estimado	β ₀	Coeficientes de regressão						Equação
						β ₁	β ₂	β ₃	β ₄	β ₅	β ₆	
						Constante	Ln(PSA)	TE	Ln(hP)	Ln(IMaxP)	vVPSA	
Ln(Cond)	0,437	0,392	0,001	0,45181	4,861	0,330	-	-0,422	-	-	-	$Ln(Cond) = 4,861 + 0,330Ln(PSA) - 0,422Ln(hP)$
Ln(Cl)	0,277	0,248	0,005	0,95225	6,049	-	-0,021	-	-	-	-	$Ln(Cl) = 6,049 - 0,021 TE$
Dureza^{1,3}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ln(Turv)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SST^{1,3}	0,259	0,231	0,006	0,96031	5,437	-	-	-	0,878	-	-	$SST^{1/3} = 5,437 + 0,878 Ln(IMaxP)$
CQO^{1,3}	0,437	0,392	0,001	0,72637	2,974	0,426	-	-	-	-0,068	-	$CQO^{1/3} = 2,974 + 0,426Ln(PSA) - 0,068 vVPSA$
Ln(COT)	0,461	0,415	0,001	0,72339	1,698	0,407	-	-	-	-0,082	-	$Ln(COT) = 1,698 + 0,407 Ln(PSA) - 0,082 vVPSA$
Ln(Ptotal)	0,281	0,256	0,003	1,25125	-4,827	0,795	-	-	-	-	-	$Ln(Ptotal) = -4,827 + 0,795 Ln(PSA)$
Fetotal^{1,3}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ln(Zntotal)	0,254	0,228	0,004	0,44132	5,636	-	-	-	0,390	-	-	$Ln(Zntotal) = 5,636 + 0,390 Ln(IMaxP)$
Ln(Cutotal)	0,486	0,445	0,000	0,56810	-3,688	0,411	-	-	0,441	-	-	$Ln(Cutotal) = -3,688 + 0,411Ln(PSA) + 0,441Ln(IMaxP)$

Foi testada a modelação com a exclusão de *outliers*; contudo, de acordo com o que referia (Marôco, 2011), esta não apresentava modelos significativamente diferentes ao nível da RLM.

Como pode ser atestado no ANEXO IV os modelos não apresentaram problemas de colinearidade.

Na sequência do tratamento efetuado às variáveis verificou-se, de facto, uma distribuição normal dos resíduos das equações da RLM.

Assim, com a análise de variância (ANOVA) - significâncias, verificação de multicolinearidade, homocedasticidade, etc. - os resultados dos diferentes modelos são estatisticamente fiáveis, o que também decorre da preparação-seleção-transformação das variáveis dependentes e independentes que entraram na modelação.

Em todos os modelos o nível de confiança associado à constante foi sempre elevado, pelo que em nenhuma equação se obrigou a reta ou plano a interceptar a origem.

Testando a intercepção das equações na origem são obtidos R^2 muito elevados superiores a 0,9; contudo a validação matemática destes modelos é questionável.

Para a regressão através da origem, o R^2 mede a proporção da variabilidade da variável dependente sobre a origem, explicado por regressão. Isso não pode ser comparado com o R^2 para modelos que não incluem uma intercetação.

Este estudo de modelação RLM mais uma vez comprova a relevância do PSA a explicar os níveis de poluição associados às escorrências rodoviárias. O PSA entra em diversas equações, sendo diretamente proporcional às CME.

No presente estudo, a velocidade do vento parece ter uma relevância similar ao PSA, entrando igualmente em diversas equações. Este facto é interessante, não tendo sido encontradas referências na literatura à modelação de parâmetros analíticos de escorrências considerando como variável dependente a velocidade do vento. Este estudo parece demonstrar a sua pertinência.

Efetivamente, no caso de estudo a plataforma praticamente ao nível do mar, com área envolvente plana e praticamente sem edificações (*vd.* ponto 4.1), está muito exposta aos ventos.

A intensidade máxima de precipitação parece ter uma implicação relevante ao nível do material particulado, o que se constata na modelação do SST, Zn total e Cu total. Sendo os metais usualmente muito associados às partículas em suspensão (*vd.* ponto 2.5.2).

A TDS não foi assumida em nenhuma equação, o que poderá estar associado com a sua determinação não contínua, assumindo o modelo uma variação em degraus, de acordo com as medições aproximadamente mensais efetuadas (*vd.* Tabela 5.3).

É muito interessante nos resultados na RLM o estabelecimento de modelos de CME baseados em parâmetros medidos de modo expedito em contínuo em tempo real, o que amplifica a utilidade-aplicabilidade potencial do desenvolvimento matemático destas correlações. No ponto próximo ponto e no ponto 7.8 esta questão é desenvolvida.

7.6 Modelação do caso de estudo incluindo a correlação entre poluentes

À semelhança de outros estudos de escorrências rodoviárias (*vd.* ponto 2.5), os sólidos (em termos de SST e turvação), os metais pesados e a matéria orgânica constituem-se como os parâmetros de qualidade da água, em termos de carga poluente e CME, mais relevantes nas suas características e respetivos impactes no meio ambiente.

Neste estudo, este facto comprovou-se pelas análises efetuadas e respetivos resultados e pela ultrapassagem de alguns VLE patentes na legislação para a descarga pontual de águas residuais no meio recetor (*vd.* Tabela 5.10). A análise exploratória de dados demonstrou as inter-relações que se podem estabelecer entre os diversos parâmetros, tendo a RLM consubstanciado conclusões pertinentes.

Entre as diversas especificidades encontradas neste estudo, assinala-se concentração de matéria orgânica que apresentou valores um pouco mais elevados.

A RLM, quantitativamente, evidenciou a relação entre CME e parâmetros associados aos eventos de precipitação e condições climáticas. A este nível o PSA e a velocidade do vento no PSA vieram a revelar uma boa correlação com diversos parâmetros.

Esta análise permitiu evidenciar as variáveis independentes mais relevantes para a estimativa das CME através da RLM. Contudo, não se estabeleceram aí correlações diretas entre CME, podendo estas ampliar a utilidade desta modelação, elevando os coeficientes de determinação.

A este nível, a presente investigação demonstrou que a matéria orgânica em termos de CQO e COT tem uma correlação relevante com a condutividade. É também de assinalar a correlação da matéria orgânica com o Cu. Contrariamente a outros metais pesados, o Cu apresenta uma correlação muito mais forte com a condutividade do que com os SST ou a turvação, parecendo indiciar que ele se encontra nestas escorrências rodoviárias mais na sua forma dissolvida que particulada.

À semelhança de outros estudos (*vd.* ponto 2.5.1), os SST e a turvação apresentam uma correlação elevada com o Fe total e o Zn total, o que indicará a natureza preponderantemente particulada destes metais, sendo conhecida a afinidade destes pelas partículas mais reduzidas dos SST, que se encontram representadas na turvação.

Na Tabela 7.6, para os poluentes ou grupos de poluentes relevantes na caracterização de escorrências rodoviárias, que neste estudo assumem particular evidência, apresentam-se as correlações a estabelecer entre si ou entre estes e as características do evento de precipitação-climáticos.

Tabela 7.6: Corelações significativas entre os principais parâmetros de qualidade das escorrências rodoviárias e parâmetros de qualidade potencialmente medidos em tempo real e parâmetros climáticos.

Grupo	Poluente (CME)	Parâmetros de qualidade da água mensuráveis em contínuo		Parâmetros meteorológicos			Observação
		Cond	Turv	PSA	IMaxP	vVPSA	
Matéria orgânica	CQO	↑		↑		↓	
	COT	↑		↑		↓	Com correlações similares ao CQO mas, na generalidade, mais significativas.
Sólidos	SST		↑		↑		
Metais pesados	Zn total		↑	↑	↑		Como o Fe total muito associado aos sólidos.
	Fe total			↑	↑		Correlação muito significativa com a turvação.
	Cu total	↑		↑	↑	↓	Muito associado à matéria orgânica neste estudo, não sendo assim de estranhar a sua correlação com a condutividade.

↑= diretamente proporcional; ↓= inversamente proporcional.

Para as CME dos parâmetros relevantes foi decidido investigar a correlação combinada entre poluentes e parâmetros meteorológicos apresentadas na Tabela 7.6.

Primeiramente entre cada poluente e cada uma das variáveis apresentadas na Tabela 7.6 foi estimada a curva mais ajustada que os interrelaciona. Para além da regressão linear (que obteve os melhores resultados para alguns pares), foram testados modelos não lineares, através da aplicação de transformações exponenciais ou logarítmicas, entre outras.

A partir das melhores regressões entre pares, para cada variável dependente (CME), foram testadas as combinações destas regressões.

Para alguns poluentes veio-se a verificar que a modelação não linear ajustada com outro poluente - só por si - é aquela que permite o coeficiente de determinação mais elevado e o menor erro de previsão. A este nível, em consonância com outros estudos de modelação de escorrências rodoviárias, veio-se a verificar mais efetiva a modelação não linear do tipo:

$$\text{Ln}(Y) = \beta \text{Ln}(X) \quad \text{Eq. 7.5}$$

Esta ocorrência é patente nos poluentes direta ou indiretamente mais associados aos sólidos (SST, Fe total e Zn total).

Para os restantes poluentes, para estimar o peso dos coeficientes da transformação matemática de cada variável independente, foi aplicada então a RLM.

Foram assumidos os mesmos critérios de RLM referidos no ponto anterior, com duas exceções:

- Logo de entrada, na RLM foram selecionadas todas as variáveis independentes referidas na Tabela 7.6, com as respetivas transformações matemáticas que amplificavam a sua correlação com o poluente.
- Para a modelação de alguns poluentes não foram considerados os *outliers* e valores extremos - num máximo de 2 - identificados anteriormente (*vd.* Figura 6.3), quando estes diminuíam significativamente o coeficiente de determinação ou o erro de previsão da curva mais ajustada que interrelaciona os pares de poluentes.

Foram realizados os mesmos testes, como a análise de variância (ANOVA), significâncias, verificação de multicolinearidade e homocedasticidade.

Tendo em vista a modelação determinística da CME do CQO, apresentam-se, a título de exemplo na Figura 7.6, as regressões simples entre a CQO e outros parâmetros relevantes.

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 7.6, através do coeficiente de determinação das linhas de tendência, as correlações que melhor se ajustam entre a CQO e o PSA parecem ser a simples e a logarítmica, respetivamente com a condutividade e a velocidade média do vento.

Assim, foi investigada uma modelação do tipo:

$$CQO = \beta_0 + \beta_1 \text{Ln}(Cond) + \beta_2 PSA + \beta_3 \text{Ln}(vVPSA) \quad \text{Eq. 7.6}$$

A modelação com um coeficiente mais elevado foi a seguinte:

$$CQO = 21,314 + 15,088\ln(Cond) + 0,195PSA - 23,518\ln(vVPSA) \quad \text{Eq. 7.7}$$

$$R^2 = 0,602$$

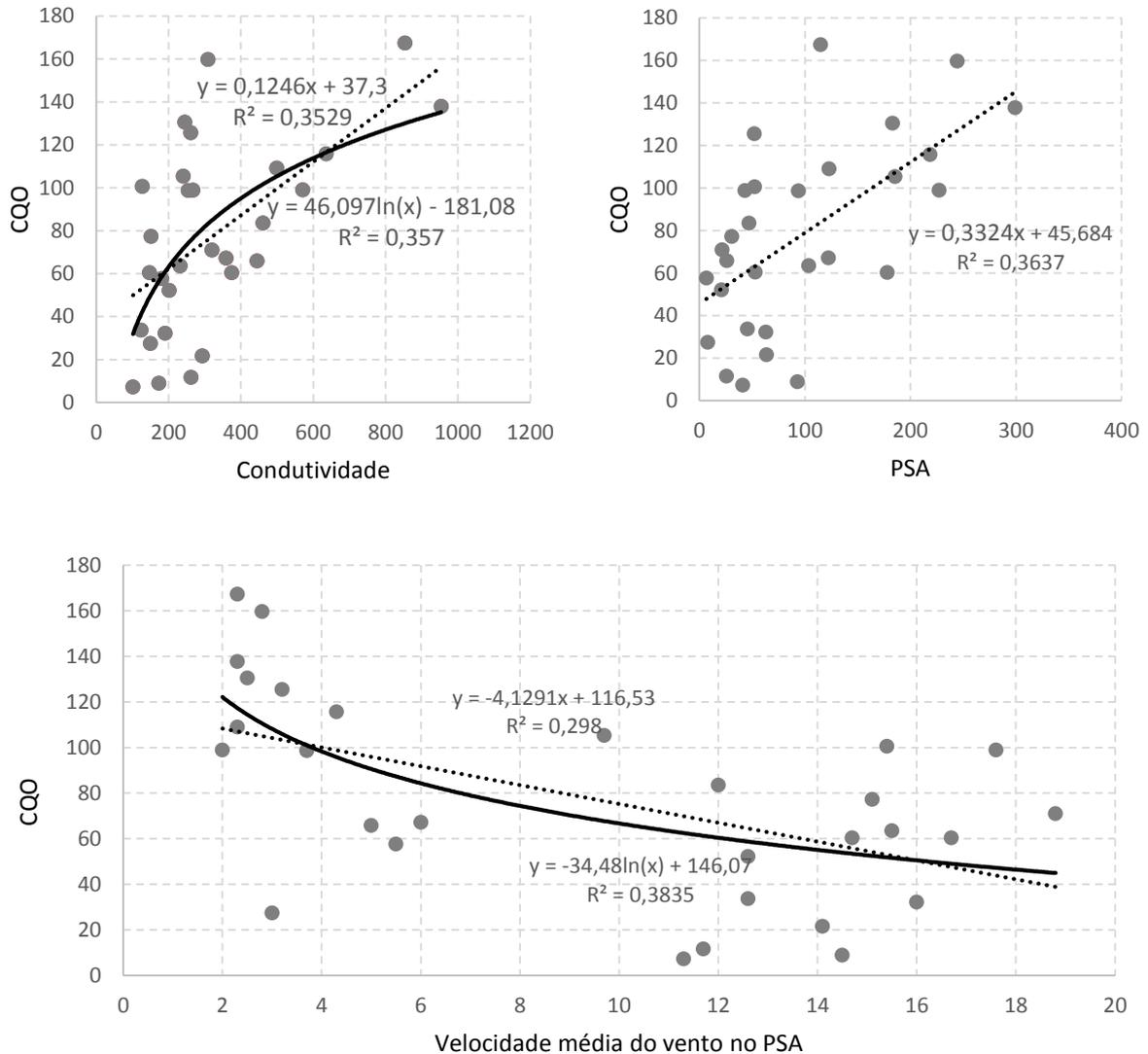


Figura 7.2: Linhas de tendência relevantes entre o CQO e a condutividade, PSA e velocidade média do evento no PSA.

Esta modelação apresenta um coeficiente de determinação superior ao encontrado pela modelação por RLM do primeiro passo ($R^2=0,437$).

Na modelação do CQO não foi considerado o valor extremo associado ao evento de precipitação C2E6.

Foi efetuado um procedimento idêntico para o COT.

A modelação obtida foi a seguinte:

$$COT = 10,042 + 0,050Cond + 0,057PSA - 5,843Ln[vVPSA] \quad \text{Eq. 7.8}$$

$$R^2 = 0,797$$

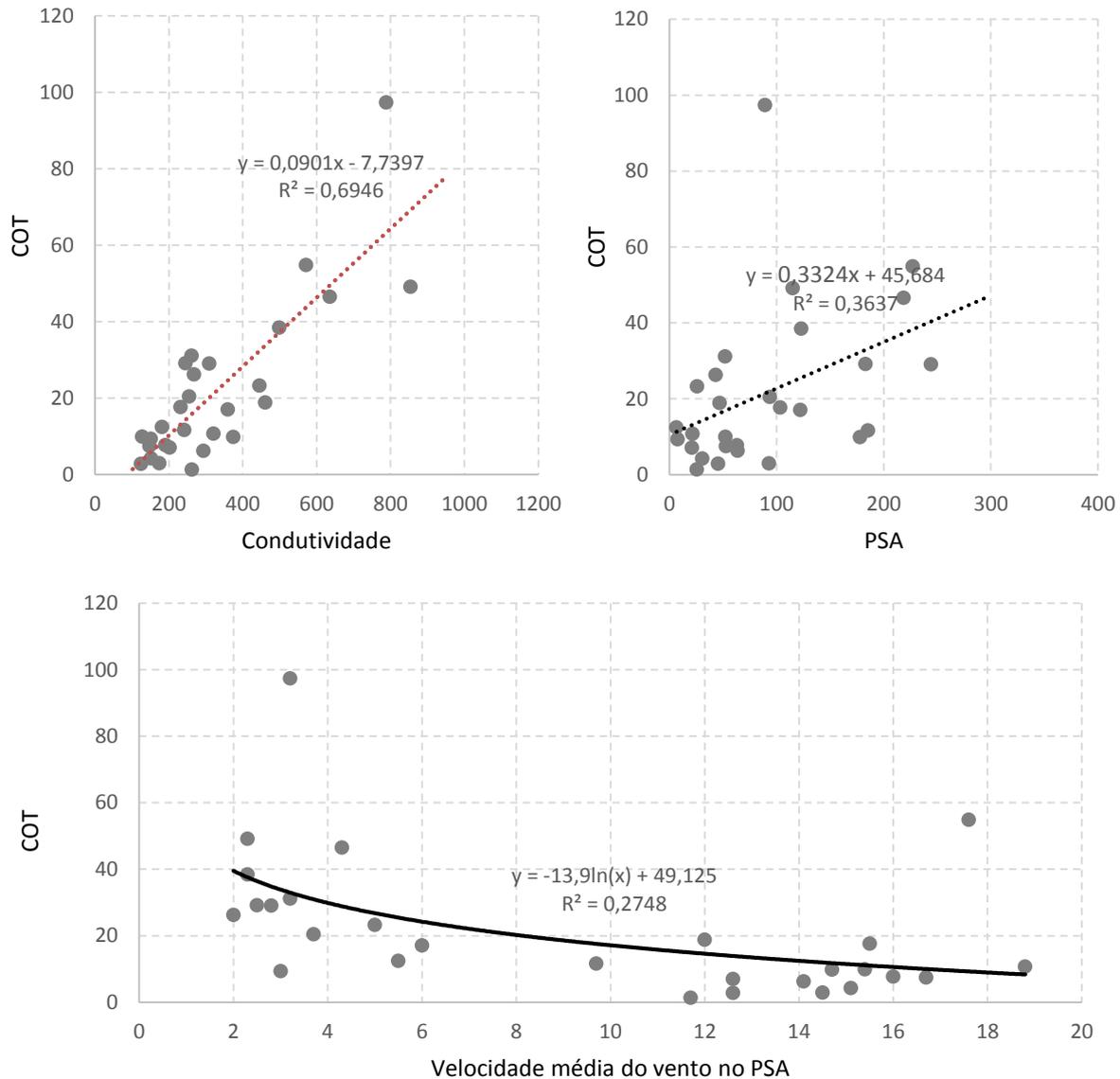


Figura 7.3: Gráficos de dispersão, apresentando linhas de tendência relevantes entre o COT e a condutividade, PSA e velocidade média do evento no PSA.

A equação anterior apresentou um coeficiente de determinação mais elevado e muito significativo para este tipo de modelação, considerando as especificidades das escorrências rodoviárias, muito dependentes de fatores aleatórios.

De facto, a condutividade já apresentava uma correlação linear “Forte positiva” com o COT ao nível dos coeficientes de correlação de Pearson (*vd.* Tabela 6.2).

Ao nível dos SST a modelação obtida foi a seguinte:

$$SST = -13,651 + 1,253Turv^{1,0568} + 157,922IPMax \quad \text{Eq. 7.9}$$

$$R^2 = 0,829$$

De acordo com a elevada correlação entre SST e turvação, a regressão não linear permitiu obter melhores resultados para a modelação dos SST, através da equação:

$$\ln(SST) = 1,167\ln(Turv) \quad \text{Eq. 7.10}$$

$$R^2 = 0,986$$

Neste segundo modelo, a CME de SST depende apenas da turvação, o que é interessante já que é um parâmetro mensurável em contínuo, de modo simplificado relativamente à determinação da IPMax.

Relativamente ao Fe total, foi testada a correlação entre o Fe total e a IMaxP, o que não se mostrou expressivo, obtendo-se contudo uma correlação significativa com a turvação, apresentada na equação seguinte:

$$\ln(Fetotal) = 2,197\ln(Turv) \quad \text{Eq. 7.11}$$

$$R^2 = 0,983$$

Ao nível do Zn total apenas se obteve uma modelação baseada na sua correlação significativa com a turvação.

$$\ln(Zntotal) = 1,465\ln(Turv) \quad \text{Eq. 7.12}$$

$$R^2 = 0,959$$

Os desenvolvimentos matemáticos das modelações não lineares ajustadas relativas aos SST, Fe total e Zn total encontram-se no ANEXO VI.

Assumindo os critérios deste segundo passo de modelação, para a Cu total não foi encontrada qualquer modelação significativa, mantendo-se a sua modelação conforme o primeiro passo, pese embora o seu coeficiente de determinação bem inferior comparativamente aos outros poluentes modelados.

Na Tabela 7.7 apresentam-se resumidamente as equações de previsão dos principais parâmetros de qualidade da água das escorrências, com base na metodologia desenvolvida.

Tabela 7.7: Equações de previsão dos principais parâmetros de qualidade da água das escorrências com inclusão de poluentes como variáveis independentes.

Poluente (CME)	R²	Equação
CQO	0,602	$CQO = 21,314 + 15,088Ln[Cond] + 0,195PSA - 23,518Ln[vVP SA]$
COT	0,797	$COT = 10,042 + 0,050Cond + 0,057PSA - 5,843Ln[vVP SA]$
SST	0,986	$Ln(SST) = 1,167Ln(Turv)$
Fe total	0,983	$Ln(Fetotal) = 2,197Ln(Turv)$
Zn total	0,959	$Ln(Zntotal) = 1,465Ln(Turv)$
Cu total	0,486	$Ln(Cutotal) = -3,688 + 0,411Ln(PSA) + 0,441Ln(IMaxP)$

No ANEXO VII apresentam-se, as metodologias, os desenvolvimentos matemáticos e respetivos testes, para os diversos modelos por RLM (CQO e COT) com apresentação resumida na Tabela 7.7.

7.7 Testes à modelação

Previamente à validação, foi efetuada uma verificação a todos os algoritmos e cálculos aplicados nas modelações ao nível das RLM, determinado se os modelos foram concebidos e construídos com precisão.

Para além de se efetuar a modelação variando as metodologias de RLM, entre outros procedimentos de verificação, foram testadas as múltiplas fórmulas e cálculos em EXCEL® e SPSS®, fizeram-se fluxogramas de forma a representar logicamente as ações dos modelos e respetivas consequências, foram examinados os resultados dos modelos em consequência da variação dos dados de entrada e foram executados os modelos passo a passo.

O SPSS® permite fazer automaticamente diversos testes para aferir o cumprimento dos critérios e exigências da modelação efetuada, o que foi verificado (*vd.* ANEXO IV e ANEXO VII):

- Verificação da normalidade das variáveis independentes, dependentes e resíduos através de gráfico de probabilidade normal.

- Análise de variância (ANOVA).
- Verificação de significâncias.
- Verificação do nível de confiança associado às constantes da equação da RLM.
- Verificação de multicolinearidade ou codependência, usando a tolerância e o fator de inflação da variância.
- Verificação da homocedasticidade dos resíduos da modelação.

No presente estudo, para as equações com mais de uma variável independente foi realizada uma análise de sensibilidade.

Uma análise de sensibilidade a um modelo permite medir a sensibilidade da previsão da variável dependente face às diferentes variáveis independentes.

Para estimativa da sensibilidade face à variação das variáveis independentes, foram determinadas as derivadas parciais, através da seguinte equação:

$$S_i = \frac{dY}{dX} = \frac{\bar{Y} - Y_i}{\bar{X} - X_i} \quad \text{Eq. 7.13}$$

Onde:

S_i - Sensibilidade da variável dependente Y face ao valor i da variável independente X ;

\bar{Y} - Valor médio da variável dependente no modelo de previsão, com entrada dos valores observados das variáveis independentes;

\bar{X} - Valor médio das variáveis independentes observadas.

As variáveis independentes foram individualmente variadas com os valores mínimos e máximos observados e com uma variação superior e inferior a 50% relativamente ao valor médio. As restantes variáveis independentes da equação assumem um valor base, considerando-se para o efeito o valor médio observado. Refira-se que, entrando as medianas dos valores observados como valor base das variáveis a que não se testava a sensibilidade, os resultados da análise de sensibilidade davam muito similares à entrada de valores médios.

Na Tabela 7.8 apresentam-se os resultados da análise de sensibilidade à modelação com inclusão de poluentes nas equações com mais de uma variável independente.

Sublinhando a relevância da vVPSA que se tinha observado noutras análises, a análise de sensibilidade comprova a relevância da velocidade média do vento anterior ao evento de precipitação para estimativa da matéria orgânica.

Tabela 7.8: Sensibilidade da previsão dos poluentes face a diferentes variações das variáveis independentes.

Poluente modelado	CQO			COT			Cu total	
	Cond	PSA	vVPSA	Cond	PSA	vVPSA	PSA	IMaxP
S min. ¹⁾	0,077	0,195	-4,980	0,050	0,057	-1,237	0,001	0,375
S -50% ²⁾	0,062	0,195	-3,539	0,050	0,057	-0,879	0,000	0,347
S 50% ³⁾	0,036	0,195	-2,070	0,050	0,057	-0,514	0,000	0,284
S max. ⁴⁾	0,025	0,195	-1,750	0,050	0,057	-0,435	0,000	0,199

1) Sensibilidade ao valor mínimo observado da variável independente; 2) sensibilidade a uma redução de 50% da média do valor observado da variável independente; 3) sensibilidade a um aumento de 50% da média do valor observado da variável independente; 4) sensibilidade ao valor máximo observado da variável independente.

Como se constata na Tabela 7.8, a sensibilidade da CQO e do COT à vVPSA é muito superior comparativamente às outras variáveis, sobretudo ao nível da CQO. Com base na modelação efetuada, e respetiva análise de sensibilidade, podemos concluir que a vVPSA explica grande parte da concentração da matéria orgânica.

Em termos de explicação da concentração da matéria orgânica, a condutividade acaba por não ter a relevância que lhe era dada, sendo a matéria orgânica mais sensível ao PSA.

O Cu total é claramente mais sensível à IMaxP do que ao PSA, de que é pouco sensível.

Nas restantes equações relativas aos SST, Fe total e Zn total a modelação já era explícita no que se refere à significativa sensibilidade destes poluentes à turvação.

A validação de um modelo de um sistema ou fenómeno é verificada pela precisão da representação do modelo relativamente ao sistema real. Sendo um teste à fiabilidade e precisão do modelo.

A validação permite assim avaliar a capacidade de generalização de um modelo, a partir de um conjunto de dados do sistema ou fenómeno em estudo.

Existem muitas abordagens que podem ser utilizadas para validar um modelo. As abordagens variam de comentários subjetivos a testes estatísticos objetivos.

A validação de um modelo pode ser efetuada em três planos:

1. Aparente, teste do modelo usando a amostra de dados que serviu o desenvolvimento do modelo.
2. Interna, aplicando técnicas matemáticas de manipulação/divisão dos dados da amostra, sendo uma parte usada para a previsão e outra para o teste.
3. Externa, usando no teste do modelo dados autónomos (do mesmo sistema ou num sistema distinto) aos utilizados no desenvolvimento do modelo.

A validação mais simples de um modelo é efetuada usando a mesma amostra de dados usada no seu desenvolvimento. Este método, fácil de aplicar, é uma abordagem que apresenta resultados demasiado otimistas.

Para os diversos poluentes modelados, foi efetuada uma análise entre os valores de CME estimados no estudo e o valor teórico da CME simulado pela respetiva equação na modelação.

Na Figura 7.4 são apresentados gráficos de dispersão relativamente aos SST e ao COT.

Para os parâmetros representados nos gráficos da Figura 7.4 o ajustamento é muito significativo, o que está de acordo com o respetivo coeficiente de determinação da equação obtida por modelação. Para outros poluentes o ajustamento não é tão significativo.

Na Tabela 7.9 apresentam-se os coeficientes de determinação para os diferentes poluentes modelados. Foi igualmente verificado este ajustamento, não incluindo os *outliers* e extremos das CME dos poluentes indicados no ponto 6.1.

Da análise da Tabela 7.9, constata-se que o ajustamento entre os CME observados e os CME previstos pelas equações é relativamente elevado para alguns poluentes, como os SST, o COT, o Fe total e o Zn total. Já em outros poluentes este ajustamento não é tão significativo.

Para alguns, como a CQO e o Cu total, a não inclusão dos *outliers* e extremos permite um melhor ajustamento. Contudo, não incluir os *outliers* no ajustamento nem sempre beneficia o respetivo coeficiente de determinação, isto acontece para os SST, o Zn total e o Fe total.

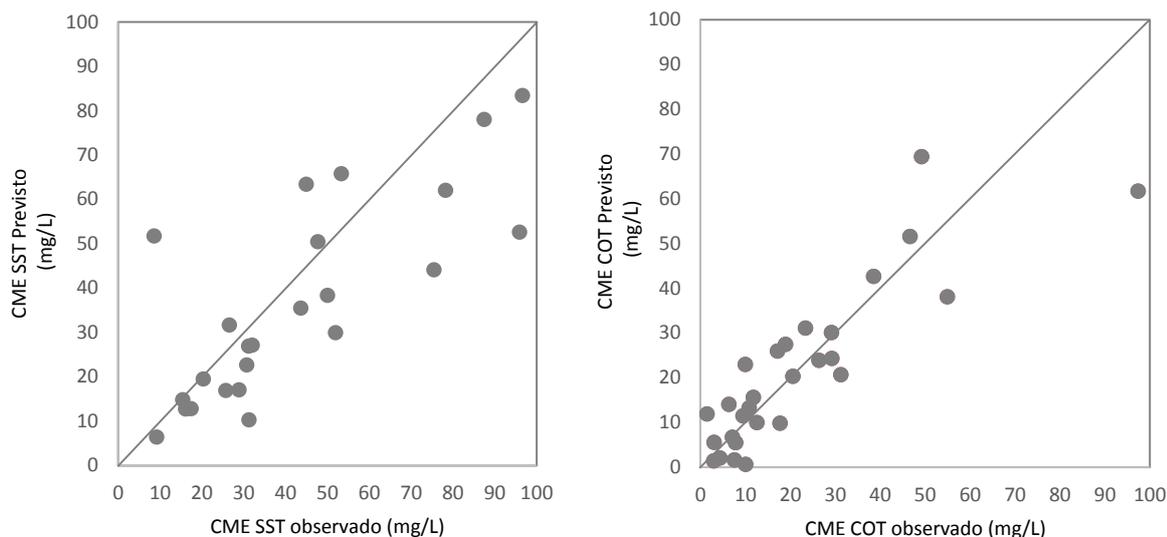


Figura 7.4: Gráficos de dispersão entre as CME (SST e COT) observadas e previstas pela modelação.

Tabela 7.9: Coeficientes de determinação relativos ao ajustamento entre os valores de CME observados e as CME previstas pelas equações da modelação.

Poluente (CME)	R² (original da equação do modelo)	R'² (ajustamento entre CME observada e prevista)
CQO	0,602	0,602
COT	0,797	0,797
SST	0,829	0,829
Ln Fe total	0,983	0,825
Ln Zn total	0,959	0,408
Ln Cu total	0,489	0,491

A validação cruzada ou *cross-validation* é uma técnica de validação interna, tendo por base a amostra que desenvolveu o modelo, que permite avaliar a capacidade de generalização de um modelo a partir de um conjunto de dados. Esta técnica é muito aplicada em problemas onde o objetivo da modelação é a previsão.

As técnicas de validação cruzada baseiam-se no particionamento do conjunto de dados em subconjuntos mutuamente exclusivos. Um subconjunto é usado para estimar as equações do modelo e o restante subconjunto é aplicado para a validação ou teste do modelo. Interactivamente, o processo repete-se com novos subconjuntos para previsão e teste.

Cada sub-modelação é testada com o subconjunto que não foi utilizado na construção do modelo. Para cada sub-modelação é determinado assim o erro de previsão. Sendo determinados os erros de previsão, no seu conjunto, considerando as várias sub-modelações realizadas.

No presente estudo, como metodologia para a realização da validação cruzada, para cada poluente, consideraram-se 3 subgrupos de variáveis dependentes (CME de poluentes), correspondentes às 3 campanhas de monitorização realizadas, cada uma com 10 eventos de monitorização.

Cada conjunto de CME de 2 campanhas de monitorização (mantendo um número de mínimo 20 eventos para concretização da modelação) foi utilizado para realizar o modelo de previsão. O terceiro subconjunto serviu para testar esta modelação. Na Figura 7.5 apresenta-se um esquema geral da metodologia de validação cruzada aplicada no presente estudo.

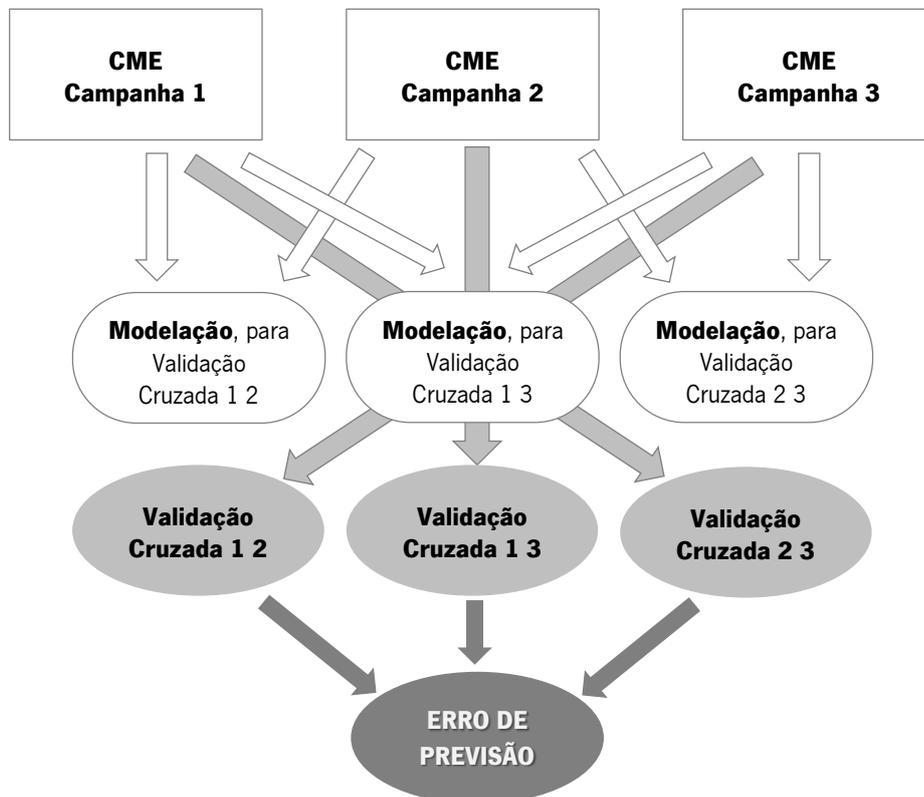


Figura 7.5: Esquema geral da validação cruzada efetuada para a presente modelação.

O erro de previsão foi medido através da Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio (RQEQM), sendo esta uma medida utilizada frequentemente para estimar a diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados no sistema, avaliando o poder de previsão do Modelo; sendo definida pela seguinte equação:

$$RQEQM = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \hat{y})^2}{n}} \quad \text{Eq. 7.14}$$

Onde:

y_j - Valor observado;

\hat{y} - Valor estimado pelo modelo;

n - Número de observações.

Os resultados da validação cruzada da modelação por RLM referente ao ponto 7.4 são apresentados no ANEXO VIII.

Na Tabela 7.10 apresentam-se os resultados obtidos para a validação cruzada da modelação incluindo os poluentes como variáveis independentes.

Os resultados da validação cruzada, na generalidade, demonstram a consistência e fiabilidade da modelação realizada.

Para a modelação de cada poluente verifica-se a coerência entre os resultados de cada sub-modelação. Este facto é patente nas ordens de grandeza similares dos erros de previsão e nos coeficientes das variáveis independentes.

Como exceção, a sub-modelação da CQO com a 1^a e 3^a campanha apresentou um valor muito díspar ao nível do erro de previsão, o que deverá justificar o menor coeficiente de determinação na modelação da CQO. Se o teste com os dados da 2^a campanha for realizado com a primeira ou segunda metade dos eventos de precipitação, já os erros de previsão não são reduzidos, não sendo igualmente muito divergentes face aos valores para as duas restantes sub-modelações.

Tabela 7.10: Dados relativos à validação aparente e validação interna (validação cruzada) da modelação realizada (RLM incluindo poluentes como variáveis independentes).

Variável	Campanhas Modeladas	R ² VC	Erro de previsão RQEQM	Desempenho da modelação				Coeficientes das variáveis					
				R ²	R ² ajustado	p	EPE ¹⁾	Constante	Ln(Cond)	Cond	PSA	Ln(vVPSA)	Ln(Turv)
CQO	Todas ¹⁾	0,602	26,965	0,602	0,554	0,000	29,0322	21,314	15,088	-	0,195	-23,518	-
	VC 12 ²⁾	0,685	104,479	0,573	9,487	0,004	31,0833	70,903	4,161	-	0,313	-19,437	-
	VC 23 ³⁾	0,515	65,673	0,444	0,332	0,280	29,2280	-38,254	14,065	-	0,219	0,625	-
	VC 13 ⁴⁾	0,062	74,264	0,781	0,739	0,000	23,2305	-3,688	22,500	-	0,151	-30,174	-
	VC med. ⁵⁾	0,421	81,472	0,599	3,519	0,095	27,847	9,654	13,575	-	0,228	-16,329	-
	VC global ⁶⁾	0,193	83,444	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
COT	Todas	0,797	6,603	0,797	0,770	0,000	7,1528	10,042	-	0,050	0,057	-5,843	-
	VC 12	0,642	3,129	0,895	0,875	0,000	5,0252	18,027	-	0,039	0,047	-8,094	-
	VC 23	0,845	7,268	0,658	0,579	0,002	7,9309	-6,457	-	0,058	0,059	-0,484	-
	VC 13	0,536	1,280	0,786	0,741	0,000	8,0761	10,353	-	0,054	0,047	-5,666	-
	VC med.	0,675	3,892	0,780	0,732	0,001	7,011	7,308	-	0,050	0,051	-4,748	-
	VC global	0,643	4,797	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ln SST	Todas	0,793	0,448	0,986	0,986	0,000	0,4450	-	-	-	-	-	1,167
	VC 12	0,739	0,027	0,986	0,985	0,000	0,4860	-	-	-	-	-	1,157
	VC 23	0,795	0,217	0,983	0,982	0,000	0,4900	-	-	-	-	-	1,200
	VC 13	0,739	0,052	0,990	0,990	0,000	0,3780	-	-	-	-	-	1,151
	VC med.	0,758	0,099	0,986	0,986	0,000	0,451	-	-	-	-	-	1,169
	VC global	0,776	0,130	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ln Fe total	Todas	0,825	0,927	0,983	0,983	0,000	0,9430	-	-	-	-	-	2,197
	VC 12	0,807	0,107	0,990	0,990	0,000	0,7500	-	-	-	-	-	2,158
	VC 23	0,674	0,026	0,983	0,982	0,000	0,9430	-	-	-	-	-	2,197
	VC 13	0,855	0,045	0,977	0,976	0,000	1,1160	-	-	-	-	-	2,183
	VC med.	0,779	0,059	0,983	0,983	0,000	0,936	-	-	-	-	-	2,179
	VC global	0,826	0,069	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ln Zn total	Todas	0,408	0,980	0,959	0,958	0,000	0,9970	-	-	-	-	-	1,465
	VC 12	0,598	1,509	0,986	0,985	0,000	0,6070	-	-	-	-	-	1,410
	VC 23	0,432	1,017	0,953	0,952	0,000	1,0570	-	-	-	-	-	1,558
	VC 13	0,722	0,425	0,942	0,939	0,000	1,1940	-	-	-	-	-	1,448
	VC med.	0,584	0,984	0,960	0,959	0,000	0,953	-	-	-	-	-	1,472
	VC global	0,388	1,079	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ln Cu total	Todas	0,491	0,608	0,489	0,451	0,000	0,6420	-3,237	-	-	-	-	-
	VC 12	0,470	0,046	0,501	0,442	0,003	0,6774	-3,051	-	-	-	-	-
	VC 23	0,421	0,182	0,573	0,523	0,001	0,7013	-3,536	-	-	-	-	-
	VC 13	0,574	0,302	0,380	0,307	0,017	0,5374	-3,606	-	-	-	-	-
	VC med.	0,488	0,177	0,485	0,424	0,007	0,639	-3,398	-	-	-	-	-
	VC global	0,329	0,205	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Notas da tabela:

- 1) Todas as campanhas de monitorização foram consideradas para a modelação.
- 2) VC 12 para a validação cruzada, na modelação foram consideradas a 1.^a e 2.^a campanha, sendo a 3.^a campanha de monitorização usada no teste ao modelo.
- 3) VC 23 para a validação cruzada, na modelação foram consideradas a 2.^a e 3.^a campanha, sendo a 1.^a campanha de monitorização usada no teste ao modelo.
- 4) VC 13 para a validação cruzada, na modelação foram consideradas a 1.^a e 3.^a campanha, sendo a 2.^a campanha de monitorização usada no teste ao modelo.
- 5) VC med. valores médios no âmbito da validação cruzada para cada poluente (ou sua transformação) considerado.
- 6) VC global R^2 e RQEQM para o conjunto de valores das 3 sub-modelações da validação cruzada.
- 7) Erro Padrão Estimado.

7.8 Conclusões da modelação do caso de estudo

A modelação realizada obteve equações com coeficientes de determinação muito significativos, face ao que é comum encontrar na modelação de escoamentos rodoviários.

São estimados os principais poluentes das escoamentos rodoviários, como a matéria orgânica, os SST e os metais pesados mais relevantes como o Fe total, o Zn total e o Cu total. Saliente-se que ao nível das escoamentos rodoviários em estudo, a sua principal especificidade está coberta pela medição direta de condutividade, parâmetro analítico que permite a extrapolação direta para a salinidade, permitindo ainda uma correlação com os cloretos, com coeficientes de determinação próximo de 0,95 a partir de diversas transformações matemáticas.

Por outro lado, na sequência do primeiro passo de RLM, é relevante a possibilidade de estimar os principais poluentes das escoamentos rodoviários tendo por base parâmetros medidos *in situ* de modo expedito, em contínuo e em tempo real, como a condutividade, a turvação e o PSA.

Na Figura 7.6 representa-se as principais interações entre parâmetros quantificáveis em tempo real e as CME.

A possibilidade de poder estimar com fiabilidade a CME de poluentes a partir de medições em tempo real de quatro parâmetros, levantada por este estudo é interessante e inovadora.

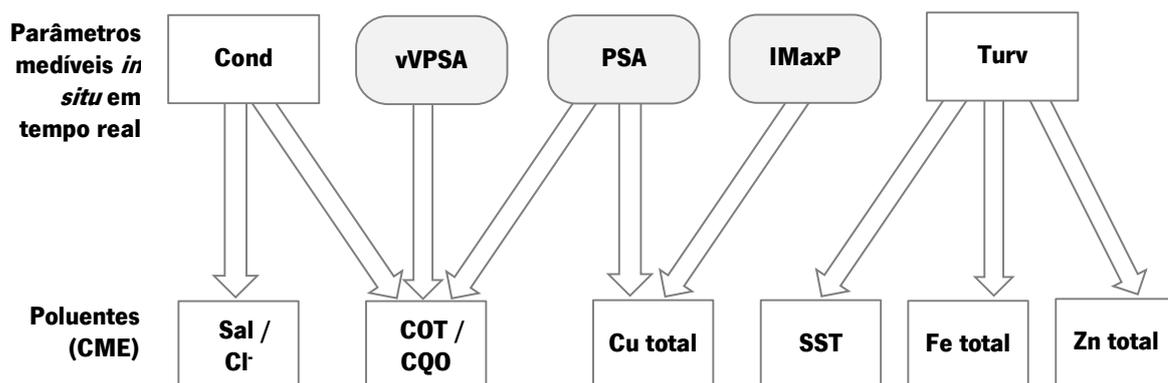


Figura 7.6: Correlações significativas entre as CME relevantes e entre estas e as características climáticas associadas ao evento de precipitação.

A medição da concentração e respetiva massa poluente em contínuo, para além de custos mais reduzidos face a análises físico-químicas tradicionais, apresentando resultados em tempo real, permitirá uma tomada de decisões imediata ou, inclusive, automatizada na gestão das escorrências rodoviárias, relativamente à necessidade de tratamento e ao impacte ambiental potencial. Diminuindo igualmente a logística de monitorização.

Relativamente ao primeiro passo de modelação RLM, a IMaxP estava incluída na modelação, i.e. ao nível dos SST, Zn total e Cu total; mantendo-se agora apenas na estimativa da concentração do Cu total, o que traz inconvenientes.

Para além do coeficiente de determinação relativamente reduzido na estimativa do Cu total, deve sublinhar-se que a inclusão da IMaxP na sua modelação, apesar de não obrigar a um sistema de monitorização mais complexo, obriga a que o conhecimento da concentração do Cu total, e a eventual tomada de decisões, só se realizem no final do evento de precipitação, contrariamente aos outros poluentes modelados.

Refira-se que a não inclusão do IMaxP na modelação do Cu total não permite a obtenção de modelos com um coeficiente de determinação significativo.

Não se enquadra no âmbito do presente estudo a conceção, projeto, montagem e teste de um sistema de monitorização automatizado para medição dos parâmetros em tempo real. Porém, na Tabela 7.11 são apresentados os equipamentos e dispositivos a operar integradamente que este sistema compacto deveria incluir.

Tabela 7.11: Equipamentos e dispositivos a integrar o sistema de monitorização automático.

Equipamentos	Função
Sonda de medição de condutividade	Medição da condutividade e salinidade.
Sonda de medição da turvação	Medição da turvação. Requer alguns cuidados de instalação e manutenção.
Udómetro	Medição (p.e. de 5 em 5min) da precipitação, incluindo intensidades, e do período seco antecedente.
Anemómetro	Medição da velocidade e direção do vento.
Medidor de caudal	Integrando borbulhador e descarregador. Opcional, já que em diversas bacias de drenagem, com base na sua área e nos dados da precipitação, considerando o coeficiente de escoamento, poderá ser estimado o caudal de escorrência que é relevante para estimativa da carga poluente.
Data logger	Registo dos diversos dados de medição.
Unidade central de processamento - CPU	Permite programar e gerir o sistema e os seus dispositivos. P.e. efetuando os cálculos da velocidade média do vento do PSA ou da intensidade máxima de precipitação; tomando decisões relativamente a eventuais
Bateria	Para fornecimento de eletricidade autonomamente.
Módulo de comunicações GSM	Opcional. Enviando <i>online</i> em contínuo, ou quando solicitado, os diversos dados da monitorização.
Dispositivos hidráulicos complementares	Conduto de descarga com condições que permita acesso e instalação/operação das sondas e medidor de caudal. Dispositivo hidráulico para conduzir ou não as escorrências rodoviárias para operações de tratamento ou retenção-equalização.
Estrutura portátil de abrigo	Caixa para abrigar os diversos equipamentos em condições operacionais e de segurança.

O desenvolvimento da modelação obtida com esta investigação deveria ser verificada-adaptada-validada noutras zonas costeiras. Esta poderia ser realizada em dois níveis:

1. Realizando medições associadas às variáveis independentes de cada modelo na secção de estrada estudada.
2. Testando a modelação em outros troços de estrada, sobretudo em zonas costeiras.

De acordo com as verbas disponíveis para o presente estudo e cronograma dos trabalhos realizados, não foi possível instalar na Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da

Autoestrada A25 os dispositivos inerentes às medições e realizar as respetivas análises às CME das variáveis dependentes (*vd.* Capítulo 8).

Ainda assim, esta instalação, que permite realizar medições em tempo real dos parâmetros associados às variáveis independentes, não é complexa. Independentemente do sistema de monitorização automatizado apresentado anteriormente.

A própria Estação de Monitorização de Escorrências Rodoviárias da Autoestrada A25 poderia alcançar este objetivo. Deveriam ser realizados, no mínimo, 10 eventos de precipitação, preferencialmente em diferentes condições meteorológicas e de tráfego. As análises da condutividade e da turvação seriam efetuadas nas amostras discretas recolhidas e não continuamente. Como no presente estudo, os dados da velocidade do vento seriam recolhidos na Estação Meteorológica da Universidade de Aveiro. A determinação dos poluentes considerados variáveis dependentes permitiria calibrar e validar a modelação para o troço de estrada.

Ao nível de outros estudos de monitorização de escorrências rodoviárias nacionais e internacionais, estes não disponibilizam dados de algumas das variáveis independentes que permitam aferir a presente modelação. É sobretudo escassa, ou inexistente, a disponibilização de dados relativos à velocidade do vento no período seco antecedente e à intensidade máxima de precipitação.

CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES FINAIS

8.1 Síntese e Conclusões

As escorrências rodoviárias podem originar impactes ambientais significativos. Nos pavimentos rodoviários acumulam-se poluentes - gerados por fontes móveis e estacionárias, decorrentes do tráfego rodoviário, dos materiais de construção e de equipamentos da estrada e da área envolvente - que nos eventos de precipitação são descarregados nos meios hídricos e solos recetores.

Nas últimas duas décadas, internacionalmente e em Portugal, têm sido desenvolvidos vários estudos científicos de investigação, sobretudo na área da monitorização e da natureza qualitativa das escorrências rodoviárias, havendo porém muitos aspetos a investigar, inclusive na área da caracterização físico-química e da sua variação ao longo dos eventos.

A monitorização de cada local obriga a uma prática intensiva de amostragem e realização de análises físico-químicas, inerentes à caracterização de diversos eventos de precipitação.

Este processo sistematizado, para além de exigente em recursos financeiros, tem uma duração extensa (e.g. muito dependente da aleatoriedade dos eventos de precipitação), o que, por exemplo, inviabiliza, em tempo útil, a sua aplicabilidade na gestão do controlo destas fontes de poluição.

Existe ainda uma limitação associada à “natureza específica” de cada local, não permitindo a extrapolação dos resultados obtidos para outros cenários.

Uma das características que pode alterar a natureza qualitativa das escorrências rodoviárias é a deposição salina em rodovias próximas do mar, o que ainda não foi investigado internacionalmente.

Em Portugal, com uma linha de costa que ultrapassa os 1200km no território continental, com elevada ocupação humana e densidade rodoviária em parte significativa da faixa costeira, o estudo deste efeito assume uma especial relevância.

Assim, a partir de um caso de estudo envolvendo a caracterização de um elevado número de eventos de precipitação, a presente tese pretendeu identificar a natureza específica destas escorrências rodoviárias.

A proximidade do mar e as condições topográficas e climáticas podem provocar a deposição de elevadas concentrações de sal transportado pelos aerossóis marinhos. Para além dos reflexos diretos desta salinidade elevada, as características destas escorrências rodoviárias apresentam mais especificidades.

Assim, para além da dependência, de modo muito estocástico, de processos associados à meteorologia e às características do troço de estrada e área envolvente, para as características das escorrências rodoviárias de zonas costeiras também contribui a interação com processos associados à deposição salina.

Para estudar este fenómeno, para além da recolha bibliográfica, a presente investigação incluiu a monitorização de um caso de estudo, a realização de análises físico-químicas, a análise estatística exploratória de dados e resultados e o desenvolvimento de estudos de modelação.

Foi realizada uma monitorização intensiva numa secção de um troço da autoestrada A25, próxima do mar. A monitorização decorreu sob diferentes condições meteorológicas, contando com 30 eventos de monitorização e 217 amostras, ao longo de 3 anos, de um modo sistematizado como nunca tinha sucedido em Portugal para uma secção de estrada e que também não é muito usual a nível internacional.

Para além dos procedimentos e equipamentos comuns na monitorização das escorrências rodoviárias, a monitorização contemplou análises físico-químicas a múltiplos parâmetros de qualidade da água e a recolha de mais dados do que é usual. Foi ainda desenvolvida uma metodologia para a determinação da taxa de deposição salina. Paralela e integradamente, nos mesmos períodos, foram recolhidos dados contínuos de diversos parâmetros meteorológicos na Estação Meteorológica da Universidade de Aveiro e dados da agitação marítima na costa junto a Aveiro, disponibilizados pelo IPMA.

A caracterização físico-química, com base em técnicas de tratamento de dados e resultados comuns nesta área, permitiu evidenciar especificidades deste tipo de escorrências rodoviárias e algumas conclusões pertinentes.

Confirmou-se a salinidade recorrentemente muito elevada, o mesmo sucedendo com os parâmetros associados e característicos da água do mar, como a condutividade, os cloretos e o valor de pH similar.

Já a dureza, apesar da sua presença significativa na água do mar, apresentou aqui características pouco correlacionáveis com a salinidade, o que parece estar associado à geologia e aos solos da região envolvente, para além de contribuições de outras origens, como a excreta de aves.

A associação da matéria orgânica e os parâmetros associados à salinidade parecem evidentes. Porém, apesar dos valores elevados, a matéria orgânica não assumiu valores médios tão significativos como os que transpareceram do primeiro estudo realizado neste troço de estrada.

O Cu total, com um valor um pouco superior a outros estudos nesta área, apresentou uma correlação relativamente significativa com a matéria orgânica e, inclusive, condutividade e salinidade, o que a presente investigação não conseguiu explicar. Podendo o Cu total ser uma das especificidades das escorrências rodoviárias em zonas costeiras.

O Zn total e o Fe total, já dentro de valores comuns a outros estudos, apresentaram valores relativamente elevados. O Fe total, à semelhança dos SST e CQO, apresentou, em diversos eventos, valores superiores aos VLE estabelecidos pela legislação para a descarga de águas residuais no meio hídrico e solo.

À semelhança de outros estudos nacionais e internacionais, outros metais pesados apresentaram concentrações muito reduzidas (muitos com concentrações não detetáveis), confirmando-se, por exemplo, a reduzida concentração de Pb.

O fenómeno do primeiro fluxo foi detetado mais notoriamente nas partículas sólidas, ao nível dos SST e poluentes correlacionados com estes, comparativamente aos poluentes dissolvidos, como os associados à salinidade.

As maiores concentrações de poluentes, de acordo com a presente investigação, tendem a ocorrer quando, após um PSA longo, os primeiros momentos do evento são de precipitação de elevada intensidade, promovendo o fenómeno do primeiro fluxo.

A salinidade e parâmetros associados (como a condutividade e os cloretos), de modo mais saliente que outros poluentes, parecem estar muito associados às condições anteriores ao evento.

A determinação da CML - que tipifica a concentração referência de um poluente para um determinado troço de estrada - baseia-se numa campanha de monitorização com a caracterização de um mínimo de dez eventos.

No presente estudo realizaram-se três campanhas de monitorização (cada uma das quais com dez eventos) para a generalidade dos poluentes, tendo as três CML obtidas apresentado uma variância relativamente significativa. Esta constatação sugere que para a estimativa de uma CML fiável será requerido um grande esforço de monitorização, superior àquele que é realizado habitualmente.

O presente estudo conseguiu aferir que a metodologia de determinação de TDS pelo método da Vela Húmida é fiável para a estimativa da deposição de salinidade na plataforma da estrada e, sendo simples, pode ser facilmente aplicado noutros locais monitorizados onde a deposição salina possa ser relevante.

Nos dois locais onde foi determinada, a TDS parece estar muito correlacionada como a velocidade e a direção do vento e, sobretudo, com a agitação marítima, sendo assim mais reduzida no verão, apesar da direção do vento mais favorável no caso de estudo. São também relevantes a distância ao mar, a topografia, os obstáculos no terreno e a altitude da plataforma da estrada. Estas condições da área envolvente do troço da A25 - muito exposta - eram propícias à deposição salina.

Para além da caracterização qualitativa das escorrências rodoviárias em zonas costeiras, o elevado número de eventos monitorizados permitiu a realização de uma análise estatística exploratória de dados e resultados, de modo a evidenciar/provar estatisticamente as correlações entre os diferentes parâmetros de qualidade da água. Foram investigadas três técnicas estatísticas e considerados quinze parâmetros de qualidade da água, com uma extensão sobre uma secção de estrada que não é encontrada na literatura internacional.

Confirmaram-se e quantificaram-se as correlações significativas específicas das escorrências rodoviárias investigadas, como aquelas que se verificam entre os parâmetros diretamente associados à salinidade (i.e. condutividade e cloretos), confirmando-se porém uma correlação bem inferior para a dureza.

Confirmou-se igualmente a correlação muito significativa entre a matéria orgânica e a salinidade, estando o Cu também muito correlacionado com a matéria orgânica, mas menos com a salinidade.

Outras correlações, como as que se observam entre os SST e a turvação e os metais, como o Fe e o Zn, foram semelhantes às que foram evidenciadas em outros estudos sobre escorrências rodoviárias.

Em paralelo com o processo de análise de dados e resultados anterior, foi aplicada a mesma metodologia estatística para avaliar a dependência dos parâmetros de qualidade da água relativamente aos parâmetros associados à meteorologia, ao troço de estrada e à deposição salina.

O PSA e a WPSA parecem estar muito correlacionados com determinados poluentes. O PSA parece ter reflexos sobretudo nos poluentes associados à matéria dissolvida ou coloidal. Já a WPSA deverá influenciar sobretudo a matéria orgânica. A IMaxP também se correlaciona significativamente com alguns poluentes, sobretudo aqueles que estão associados à matéria particulada.

Algumas técnicas estatísticas demonstraram ser mais relevantes que outras. A análise dos coeficientes de correlação de Pearson e a Análise de Clusters são técnicas expeditas e claras nas suas conclusões, sendo a primeira aquela que possibilita melhores resultados.

A intenção desta etapa exploratória de dados e resultados tinha como objetivo perspetivar relações matemáticas que facilitassem a estimação de parâmetros de qualidade da água fundamentais para a caracterização das escorrências rodoviárias, dando assim um valioso contributo para a conceção de estruturas que promovam a retenção e a remoção de poluentes.

Embora as etapas anteriores tenham, por um lado, identificado as correlações inter-eventos dos parâmetros de qualidade da água e, por outro, as correlações destes com os parâmetros associados à meteorologia, ao troço de estrada e à deposição salina, esta análise é limitada à natureza discreta das observações realizadas.

Sendo os eventos de precipitação fenómenos contínuos e cada um dos poluentes influenciados por diferentes variáveis, justificava-se um estudo de modelação dos principais parâmetros de qualidade da água (variáveis dependentes) com os parâmetros associados à meteorologia, troço de estrada e deposição salina variáveis (variáveis independentes).

Atendendo à variabilidade e à interação complexa entre os processos com implicação nas características qualitativas das escorrências rodoviárias, a modelação por simulação nas escorrências rodoviárias é muito difícil, apresentando resultados pouco fiáveis. Neste estudo, o envolvimento de fenómenos associados à deposição salina, amplificou as dificuldades, não tendo sido possível alcançar uma modelação de simulação com inclusão dos vários processos que contribuem para o fenómeno em estudo.

Foi realizada uma modelação estatística por RLM das CME dos principais parâmetros de qualidade da água, tendo como variáveis predictoras parâmetros associados à meteorologia, troço de estrada e deposição salina, o que, com exceção da deposição salina, tem vindo a acontecer internacionalmente em diversas investigações nos últimos anos.

Com base no trabalho desenvolvido, foram obtidas equações de previsão de vários parâmetros de qualidade da água fundamentais para caracterizar as escorrências rodoviárias (condutividade, cloretos, dureza, turvação, SST, CQO, COT, P total, Fe total, Zn total e Cu total), apresentando estas coeficientes de determinação reduzidos, mas de acordo com resultados constantes de estudos internacionais realizados.

Pese embora a relevância para o fenómeno em estudo, a TDS com a sua determinação semi-continua não possibilita matematicamente que esta entre fiavelmente na modelação.

Para alcançar coeficientes de determinação mais elevados e erros de previsão aceitáveis para os poluentes mais relevantes, tornando mais precisas as equações de previsão, num segundo passo de modelação foram também assumidas como variáveis predictoras CME de parâmetros de qualidade da água.

O resultado da presente investigação, para a autoestrada A25, permitiu a proposta de equações de previsão das CME dos principais parâmetros de qualidade da água que caracterizam a poluição das escorrências rodoviárias (CQO, COT, SST, Fe total, Zn total e Cu total), com base em variáveis que permitem a sua fácil medição em tempo real (cond, turv, PSA, vVPSA e IMaxP).

Esta medição-modelação em contínuo, para além de facilitar e diminuir os recursos de monitorização de escorrências rodoviárias, possibilita a tomada de decisões em tempo real ou automaticamente, relativamente à retenção, tratamento ou descarga de escorrências rodoviárias.

Não são conhecidas na literatura internacional equações de previsão desta natureza, uma vez que todas as que são encontradas não permitem a previsão dos parâmetros de qualidade da água em tempo real ao longo do evento.

Deve-se salientar que os resultados alcançados nesta investigação foram obtidos a partir dos resultados específicos do presente caso de estudo. Foram realizados diversos testes de verificação da modelação, análise de sensibilidade, e realizou-se igualmente uma validação interna aplicando uma validação cruzada, técnica inovadora nesta área.

Para além dos elevados recursos financeiros (sobretudo associados à monitorização), o cronograma dos trabalhos e a complexidade da presente investigação, incluindo etapas de recolha bibliográfica, monitorização, análises laboratoriais, tratamento de resultados, análise estatística exploratória de dados e resultados e modelação, não possibilitaram a realização de testes complementares de verificação no terreno e a validação externa dos resultados da modelação (*vd.* ponto seguinte).

A generalização desta metodologia de estimação dos parâmetros de qualidade da água e a sua calibração para diferentes cenários permite uma eficaz caracterização e controlo, em tempo real e de baixo custo, desta forma de poluição, constituindo assim um contributo significativo para o conhecimento da natureza qualitativa das escorrências rodoviárias ao longo dos eventos e o seu adequado controlo.

8.2 Desenvolvimentos Futuros

No mesmo local onde foi implementado o caso de estudo da presente investigação, importaria verificar, calibrar e validar a modelação realizada. A metodologia associada a este processo é relativamente simples, sendo necessário instalar os dispositivos para medição em tempo real dos dados associados às variáveis dependentes, conforme foi sugerido no ponto 7.6. Aferindo-se a sua previsão, com a realização de análises aos poluentes assumidos como variáveis dependentes, e estimando as respetivas CME.

A possibilidade que esta investigação traz de poder ter em tempo real estimativas fiáveis dos principais poluentes das escorrências rodoviárias é muito interessante. Diversas investigações podem ser realizadas para explorar essa hipótese.

Foram ainda desenvolvidos e sugeridos procedimentos de monitorização que poderão ser aplicados ou testados noutros estudos de monitorização de escorrências rodoviárias em zonas costeiras sob outras condições climáticas, associadas ao tráfego e à área envolvente.

O presente estudo não demonstrou claramente um nível anormalmente elevado de matéria orgânica nestas escorrências rodoviárias; ainda assim os valores são elevados e muito correlacionados com a salinidade. Será interessante aprofundar os efeitos da deposição salina nas escorrências rodoviárias ao nível da matéria orgânica.

Relativamente à matéria orgânica e aos sólidos suspensos, dever-se-á investigar os eventuais impactes da salinidade na estrutura da estrada, nomeadamente numa eventual microdegradação da camada de desgaste. Por exemplo, emergem algumas questões:

- Terá a salinidade efeitos na camada de desgaste, provocando uma maior degradação do material?
- Que processos estarão associados a esta maior degradação?
- A eventual cristalização dos sais em períodos de evaporação elevada terá reflexos numa maior microdegradação?
- A concentração de micropoluentes orgânicos que têm merecido muita atenção nos últimos anos, como os PAH (muito associados ao asfalto) será mais elevada nestas escorrências rodoviárias?

- Nos meses de verão, apesar de uma TDS mais reduzida, haverá cristalização da salinidade, atendendo à evaporação significativa, com reflexos nas características das escorrências rodoviárias?

Ainda relativamente à matéria orgânica, a sua concentração um pouco mais elevada poderá estar correlacionada com excreta de aves, o que não foi objeto de análise no presente estudo. A realização de análises complementares, sobretudo em períodos de maior presença destes animais (p.e. no verão, o que não aconteceu na presente investigação), nomeadamente ao nível dos fosfatos e ao nível bacteriológico, incluindo coliformes totais e fecais, poderia aprofundar esta questão.

A origem da dureza, complementar à deposição salina, porventura decorrente da geologia e dos solos da região envolvente, poderia ser mais investigada. A este nível a distinção da concentração de cálcio e magnésio poderia clarificar esta questão.

Este estudo não se debruçou intensivamente sobre os metais pesados; contudo a salinidade elevada deverá ter reflexos na sua partição, mobilidade, solubilidade, i.e. rácio de metais dissolvidos *vs.* formas particuladas de metais pesados. Atendendo à relevância que os metais pesados assumem nesta área, deveriam ser realizadas investigações a este nível.

A própria concentração de Cu total (mais elevada do que o normal) e a sua correlação com a matéria orgânica e condutividade não foi cabalmente explicada no presente estudo, sendo interessante aferir esta característica específica das escorrências rodoviárias em zonas costeiras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Administração do Porto de Aveiro, S.A. (2007). *Manual de Gestão Ambiental. Sistema de Gestão Ambiental NP EN ISO 14001*. Disponível em: http://www.portodeaveiro.pt/publishing/img/home_299/fotos/75344347711021105203.pdf
- Almeida, C., Mendonça, J. J. L., Silva, M. A. M., & Serra, A. (1999). *Síntese da Hidrogeologia das Bacias do Mondego, Vouga e Lis*. IV Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos de Língua Oficial Portuguesa (IV SILUSBA) [CD ROM]. Coimbra.
- Amini, B., & Tehrani, S. S. (2012). Simultaneous effects of salted water and water flow on asphalt concrete pavement deterioration under freeze-thaw cycles. *International Journal of Pavement Engineering*, 15(5), 383-391.
- Andrade, C. F., & Freitas, M. C. (2002). Coastal Zones. In F. D. Santos, K. Forbes & D. Moita (Eds.), *Climate Change in Portugal - Scenarios, Impacts and Adaptation Measures. SIAM Project* (pp. 173-219). Lisboa: Gradiva.
- Antunes P., & Barbosa, A. (2005). *Highway Runoff Characteristics in Coastal Areas - A Case Study in Aveiro, Portugal*. Paper presented at the 10th International Conference on Urban Drainage, Copenhagen, Denmark.
- Antunes, P., & Ramísio, P. (2012). Road runoff characteristics on coastal zones - Exploratory Data Analysis based on a pilot case study. In S. Rauch & G. M. Morrison (Eds.), *Urban Environment - Proceedings of the 10th Urban Environment Symposium* (pp. 275-284). Dordrecht: Springer.
- Antunes, P. A., & Ramísio, P. J. (2011). *Road runoff characteristics on coastal zones - Exploratory Data Analysis and Modeling based on a pilot case study*. Paper presented at the 12th International Conference on Urban Drainage, Porto Alegre, Brazil.
- Antunes, P. A., Figueiredo, E. M., Silva, P. L., & Rodrigues, N. F. (2010). *Implementação da Monitorização de Águas de Escorrência de Estradas e Afins*. Comunicação apresentada no 14.º Encontro Nacional de Saneamento Básico, Porto, Portugal: APESB.
- Antunes, P. B., & Barbosa, A. E. (2010). Effects of atmospheric salt deposition on highway runoff characteristics - A pilot case study. In S. Rauch, G. M. Morrison & A. Monzón (Eds.), *Highway and Urban Environment - Proceedings of the 9th Highway and Urban Environment Symposium* (pp. 225-233). Dordrecht: Springer.
- Antunes, P. B., & Fernandes, J. N. (2011). Monitorização de águas de escorrência de estradas. In A. E. Barbosa (Ed.), *Directrizes para a Gestão Integrada das Águas de Escorrência de Estradas em Portugal* (pp. 39-50). Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Antweiler, R. C., & Taylor, H. C. (2008). Evaluation of statistical treatments of left-censored environmental data using coincident uncensored data sets: I. Summary statistics. *Environmental Science & Technology*, 42(10), 3732-3738.
- APHA - American Public Health Association (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th ed.). Washington, D.C.: American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation.

- ARH Centro - Administração da Região Hidrográfica do Centro (2012). *Relatório sobre as atividades desenvolvidas no âmbito da Ria de Aveiro, 2011*. Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- ASCE - American Society of Civil Engineers & EPA - Environmental Protection Agency (2002). *Urban Stormwater BMP Performance Monitoring, A Guidance Manual for Meeting the National Stormwater BMP Database Requirements*. Washington, D.C.: ASCE & EPA.
- ASTM - American Society for Testing and Materials (1993). *Standard test method for open-channel flow measurement of water with thin-plate weirs*. ASTM D5242. ASTM International, West Conshohocken, PA, EUA.
- ASTM - American Society for Testing and Materials (1996). *Standard test method for determining atmospheric chloride deposition rate by wet candle method*. ASTM G140. ASTM International, West Conshohocken, PA, EUA.
- ASTM - American Society for Testing and Materials (2002). *Standard test method for determining atmospheric chloride deposition rate by wet candle method*. ASTM G140-02. ASTM International, West Conshohocken, PA, EUA.
- Atiyah, P., Pendleton, L., Vaughn R., & Lessem, N. (2013). Measuring the effects of stormwater mitigation on beach attendance. *Marine Pollution Bulletin*, 72(1), 87-93.
- Bäckström, M., Karlsson, S., Bäckman L., Folkesson L., & Lind, B. (2004). Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research*, 38(3), 720-732.
- Baekstroem, M., Nilsson, U., Håkansson, K., Allard, B., & Karlsson, S. (2003). Speciation of heavy metals in road runoff and roadside total deposition. *Water, Air & Soil Pollution*, 147(1-4), 343-366.
- Barbosa, A. E. (1999). *Highway Runoff Pollution and Design of Infiltration Ponds for Pollutant Retention in Semi-Arid Climates*. (Tese de doutoramento). Ph.D. Dissertation Series. Aalborg University, Denmark.
- Barbosa, A. E. (2002). *Gestão Ambiental das Escorrências Pluviais de Estradas em Portugal – Presente e Futuro*. Comunicação apresentada no 10.º Encontro Nacional de Saneamento Básico e Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Braga, Portugal: APESB e APRH.
- Barbosa, A. E. (2007). Establishing a procedure to predict highway runoff quality in Portugal. In G. M. Morrison & S. Rauch (Eds.), *Highway and Urban Environment - Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment Symposium* (pp. 371-383). Dordrecht: Springer.
- Barbosa, A. E., & Antunes, P. B. (2004). *Águas de Escorrência de Estradas. Sistemas para Minimização de Impactes*. 2.º Relatório. Relatório 128/04-NRE/DHA. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Barbosa, A. E., Antunes, P. B., & Ramísio, P. (2008a). *Directrizes para a gestão integrada da poluição das escorrências de estradas em Portugal: G-Terra*. Comunicação apresentada no 13.º Encontro Nacional de Saneamento Básico, Covilhã, Portugal: APESB.

- Barbosa, A. E., & Fernandes, J. (2009). Assessment of Treatment Systems for Highway Runoff Pollution Control in Portugal. *Water Science and Technology*, 59(9), 1733-1742.
- Barbosa, A. E., & Hvitved-Jacobsen, T. (1996). *Impactes das Estradas nos Recursos Hídricos - Redução da Poluição através de Sistemas de Detenção. Um Caso de Estudo no Norte de Portugal*. Comunicação apresentada no 3.º Congresso da Água, Lisboa, Portugal.
- Barbosa, A. E., & Hvitved-Jacobsen, T. (1999). Highway runoff and potential for removal of heavy metals in an infiltration pond in Portugal. *Science of the Total Environment*, 235(1-3), 151-159.
- Barbosa, A. E., & Withehead, M. (2011). Introdução. In A. E. Barbosa (Ed.), *Directrizes para a Gestão Integrada das Águas de Escorrência de Estradas em Portugal* (pp. 39-50). Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Barbosa, A. E., Fernandes, J. N., & David, L. M. (2012). Key issues for sustainable urban stormwater management. *Water Research*, 46(20), 6787-6798.
- Barbosa, A. E., Fernandes, J. N., & Telhado, A. (2011). Avaliação dos impactes de escorrências rodoviárias. In A. E. Barbosa (Ed.), *Directrizes para a Gestão Integrada das Águas de Escorrência de Estradas em Portugal* (pp. 29-38). Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Barbosa, A. E., Henriques M. J., & Fernandes, J. (2006). *Quality of highway runoff in coastal areas: special cases?*. Paper presented at the 8th Highway and Urban Environment Symposium, Nicósia, Chipre.
- Barbosa, A. E., Saraiva J., & Leitão, T. (2007). Evaluation of the runoff water quality from a tunnel washing. In M. G. Morrison & S. Rauch (Eds.), *Highway and Urban Environment - Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment Symposium* (pp. 345-358). Dordrecht: Springer.
- Barbosa, A. E., Escarameia, M., Fernandes, J., & Carvalho, C. (2009). *Águas de Escorrência de Estradas. Sistemas para Minimização de Impactes*. Relatório Síntese. Relatório 330/2009.
- Barbosa, A. E., Ramísio, P. J., Antunes, P. B., & Vieira, J. (2008b). *Guidelines for integrated road runoff pollution management in Portugal (G-TERRA)*. Poster presented at the 9th Highway and Urban Environment Symposium, Madrid, Spain.
- Barco, J., Papiri, S., & Stenstrom, M. K. (2008). First flush in a combined sewer system. *Chemosphere*, 71(5), 827-833.
- Barrett, M. E., Malina Jr., J. F., & Charbeneau, R. J. (1995a). *Characterization of highway runoff in the Austin, Texas area*. Austin: University of Texas, Center for Research in Water Resources, Bureau of Engineering Research.
- Barrett, M. E., Irish Jr., L. B., Malina Jr., J. F., & Charbeneau, R. J. (1998). Characterization of highway runoff in Austin, Texas, area. *Journal of Environmental Engineering*, 124(2), 131-137.
- Barrett, M. E., Zuber, R. D., Collins, E. R. Malina Jr., J. F., Charbeneau, R. J., & Ward, G. H. (1995b). *A Review and Evaluation of Literature Pertaining to the Quantity and Control of Pollution from Highway Runoff and Construction* (2nd. ed.). Austin: University of Texas, Center for Research in Water Resources, Bureau of Engineering Research.

- 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), 2341-2356.
- Boonyatumanond, R., Murakami, M., Wattayakorn, G., Togo, A., & Takada, H. (2007). Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand. *Science of the Total Environment*, 384(1-3), 420-432.
- Boxall, A. B. A., & Maltby, L. (1995). The characterization and toxicity of sediment contaminated with road runoff. *Water Research*, 29(9), 2043-2050.
- Brezonik, P. L. & Stadelmann, T. H. (2002). Analysis and predictive models of stormwater runoff volumes, loads, and pollutant concentrations from watersheds in the Twin Cities metropolitan area, Minnesota, USA. *Water Research*, 36, 1743-1757.
- Brix, K. V., Keithley, J., Santore, R. C., DeForest, D. K., & Tobiasson, S. (2010). Ecological risk assessment of zinc from stormwater runoff to an aquatic ecosystem. *The Science of the Total Environment*, 408(8), 1824-1832.
- Bruen, M., Johnson, P., Quinn, M. K., Mesfin, D., Higgins, N., Bradley, C., & Burns, S. (2006). *Impact assessment of highway drainage on surface water quality*. Synthesis Report. Dublin: University College Dublin, Centre for Water Resources Research. Wexford: Environmental Protection Agency.
- Caltrans (2003). *Caltrans Comprehensive Protocols Guidance Manual*. California Department of Transportation. EUA.
- Carmichael, L. M., Christman, R. F., & Pfaender, F. K. (1997). Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soils. *Environmental Science & Technology*, 31(1), 126-132.
- Castro, L. M., Pio, C. A., & Cerqueira, M. A. (1999). *Formação secundária de compostos particulados numa atmosfera marinha*. Comunicação apresentada na 6.^a Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Lisboa, Portugal.
- Cavaillès, M. O., Criscione, S., Gignoux, M., Hurtevent, J., Servier, A., & Valin, M. (2007). *Guide technique. Pollution d'origine routière. Conception des ouvrages de traitement des eaux*. Service d'Etudes techniques des routes et autoroutes. Bagneux: SETRA.
- Chen, Y., Zhao, J., & Yang, X. (2011). Pollution characteristics of urban road runoff in Xi'an, China. In *Proceedings of Water Resource and Environmental Protection (ISWREP)*, 2011 International Symposium. Xi'an, China.
- Chui, T. W., Mar, B. W., & Horner, R. R. (1982). Pollutant Loading Model for Highway Runoff. *Journal of Environmental Engineering Division*, 108(6), 1193-1210.
- Cole, I. S., & Paterson, D. A. (2004). Holistic model for atmospheric corrosion Part 5 - Factors controlling deposition of salt aerosol on candles, plates and buildings. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 39(2), 125-30.

- Cole, I. S., Paterson, D. A., & Ganther, W. D. (2003). Holistic model for atmospheric corrosion Part 1 - Theoretical framework for production, transportation and deposition of marine salts. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 38(2), 129-34.
- Copeland, C. (2010). *Clean Water Act: A Summary of the Law*. Congressional Research Service Report for Congress. Disponível em: http://www.in.gov/idem/files/rules_erb_20130213_cwa_summary.pdf
- Cornelissen, G., & Van Noort, P. C. M. (1998). Rapidly desorbing fraction of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent bioremediation, *Environmental Science & Technology*, 32(7), 966-970.
- Costa, C. (1994). *Final Report of Sub-Project "A Wind Wave Climatology of the Portuguese Coast"*. Report PO-Waves 6/94. Lisboa: Instituto Hidrográfico, Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Costa, M., Silva, R., & Vitorino, J. (2001). *Contribuição para o estudo do clima de agitação marítima na costa portuguesa*. Comunicação apresentada nas 2.^{as} Jornadas Portuguesas de Engenharia Costeira e Portuária, AIPCN/PIANC, Secção Portugal, Instituto Hidrográfico.
- Crabtree, B., Dempsey, P., Johnson, I., & Whitehead, M. (2008a). The development of a risk-based approach to managing the ecological impact of pollutants in highway runoff. *Water Science and Technology*, 57(10), 1595-1600.
- Crabtree, B., Dempsey, P., Moy, F., Brown, C., & Song, M. (2008b). *Improved Determination of Pollutants in Highway Runoff - Phase 2*. Final Report. Report No. UC7697. Highways Agency.
- Crabtree, B., Moy, F., Roe, A., & Whitehead, M. (2004). *Long term monitoring of pollutants in highway runoff*. Paper presented at the Novatech 2004: 5th international conference on sustainable techniques and strategies in urban water management, Lyon, France.
- Crabtree, B., Moy, F., Whitehead, M., & Roe, A. (2006). Monitoring pollutants in highway runoff. *Water and Environment Journal*, 20(4), 287-294.
- Cunningham, M. A., Snyder, E., Yonkin, D., Ross, M., & Elsen, T. (2008). Accumulation of Deicing Salts in Soils in an Urban Environment. *Urban Ecosystems*, 11(1), 17-31.
- Davis, B., & Birsh, G. (2010). Comparison of heavy metal loads in stormwater runoff from major and minor urban roads using pollutant yield rating curves. *Environmental Pollution*, 158(8), 2541-2545.
- Decisão n.º 2455/2001/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho de 20 de Novembro de 2001, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 15/12/2001, pp L 331/1 - L 331/5.
- Decreto Regulamentar n.º 23/95, Diário da República n.º 194, Série I-B, 1995/08/23, pp. 5284-5319.
- Decreto-Lei n.º 151-B/2013, Diário da República n.º 211, Série I, 31/10/2013, pp. 6328-6328.
- Decreto-Lei n.º 186/90, Diário da República n.º 130, Série I, 23/08/1995, pp. 2462-2465.
- Decreto-Lei n.º 236/98, Diário da República n.º 176, Série I-A, 01/08/1998, pp. 3676-3722.
- Decreto-Lei n.º 77/2006, Diário da República n.º 64, Série I-A, 30/03/2006, pp. 2331-2354.
- Deletic, A. (1998). The first flush load of urban surface runoff. *Water Research*, 32(8), 2462-2470.

- Desbordes, M. M., Bachoc, A., Tabuchi, J. P., Chebbo, G., & Philippe, J. P. (1994). La pollution des rejets urbains par temps de pluie: quantité, origine et nature. *La Houille Blanche*, 1-2, 21-33.
- Desta, M. B., Bruen, M., Higgins, N., & Johnston, P. (2007). Highway runoff quality in Ireland. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(4), 366-371.
- Dias, J. M. (2009). Hidro/morfologia da Ria de Aveiro: alterações de origem antropogénica e natural. *Debater a Europa*, 1, 99-123. Disponível em: <http://www.europe-direct-aveiro.aeva.eu/debatereuropa/images/joaodias.pdf>
- Dickson, A. G., & Goyet, C. (Eds.). (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 2*. EUA: U. S. Department of Energy.
- Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro de 2000, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 23/10/2000, pp L 327/1 - L 327/64.
- Diretiva 79/409/CEE do Conselho de 2 de Abril de 1979, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 25/04/1979, pp L 103/1 - L 103/18.
- Dorchin, A., & Shanas, U. (2010). Assessment of pollution in road runoff using a *Bufo viridis* biological assay. *Environmental Pollution*, 158(12), 3626-3633.
- Dorman, M. E., Hartigan, J., Johnson, F., & Maestri, B. (1988). *Retention, Detention, and Overland Flow for Pollutant Removal from Highway Stormwater Runoff: Interim Guidelines for Management Measures*. Final report. FHWA/RD-87/056. U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration.
- Driscoll, E. D., Shelley, P. E., & Strecker, E. W. (1990a). *Pollutant loadings and impacts from highway stormwater runoff. Vol. I: Design procedure*. Final Report No. FHWA-RD-88-006. U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration.
- Driscoll, E. D., Shelley, P. E., & Strecker, E. W. (1990b). *Pollutant loadings and impacts from highway stormwater runoff. Vol. II: Users guide for interactive computer implementation of design procedure*. Final Report No. FHWA-RD-88-007. U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration.
- Driscoll, E. D., Shelley, P. E., & Strecker, E. W. (1990c). *Pollutant loadings and impacts from highway stormwater runoff. Vol. III: Analytical investigation and research report*. Final Report No. FHWA-RD-88-008. U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration.
- Driver, N. E., & Tasker G. D. (1990). *Techniques for Estimation of Storm-runoff Loads, Volumes, and Selected Constituent Concentrations in Urban Watersheds in the United States*. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2363. Washington: United States Government Printing Office.
- Dunkerley, D. (2008). Identifying individual rain events from pluviograph records: a review with analysis of data from an Australian dryland site. *Hydrological Processes*, 22(26), 5024-5036.
- DWW Dienst Weg- en Waterbouwkunde (1995). *Micro Contamination along Highways: an Evaluation*. Delft, W-DWW-95-734. Ministry of Transport: Public Works and Water Management, Directorate-General for Public Works and Water Management. Road and Hydraulic Engineering Division.

- East-West Gateway Coordinating Council (2000). *Highway Runoff and Water Quality Impacts*. St. Louis, EUA: East-West Gateway Coordinating Council.
- Ellis, B., & Hvitved-Jacobsen, T. (1996). Urban drainage impacts on receiving waters. *Journal of Hydraulic Research*, 34(6), 771-783.
- Ellis, B., & Mitchell, G. (2006). Urban diffuse pollution: key data information approaches for the Water Framework Directive. *Water and Environment Journal*, 20(1), 19-26.
- EP - Estradas de Portugal & APA - Agência Portuguesa do Ambiente (2009). *Guia Técnico para a Elaboração de Estudos no Âmbito da Avaliação de Impacte Ambiental de Infra-estruturas Rodoviárias*. Lisboa: Instituto Superior Técnico.
- Erickson, A. J., Gulliver, J. S., & Weiss, P. T. (2012). Capturing phosphates with iron enhanced sand filtration. *Water Research*, 46(9), 3032-3042.
- Farnham, I. M., Klaus, J. S., Ashok, K. S., & Johannesson, K. H. (2000). Deciphering groundwater flow systems in Oasis Valley, Nevada, using trace element chemistry, multivariate statistics, and geographical information system. *Mathematical Geology*, 32(8), 943-968.
- Faure, P., Landais, P., Schlepp, L., & Michels, R. (2000). Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles. *Environmental Science & Technology*, 34(7), 1174-1181.
- Feliu, S., Morcillo, M., & Chico, B. (1999). Effect of distance from sea on atmospheric corrosion rate. *Corrosion*, 55(9), 883-891.
- Fenter, F. F., Caloz, F., & Rossi, M. J. (1994). Kinetics of nitric acid uptake by salt. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(39), 9801-9810.
- Ferreira, I., Martins, F., & Coelho, C. (2000). *A Gestão Integrada dos Campos Agrícolas do Baixo Vouga Lagunar no contexto do projecto*. Comunicação apresentada no Seminário Perspectivas de Gestão Integrada de Ambientes Costeiros, Coimbra, Portugal: Associação EUROCOAST - Portugal.
- FHWA - Federal Highway Administration (1986). *Evaluation and Management of Highway Runoff Water Quality*. Publication No. FHWA-PD-96-032. Washington: U.S. Department of Transportation.
- FHWA - Federal Highway Administration (1988). *Evaluation of pollutant impacts from highway stormwater runoff. Volume I: Design procedure*. Publication No. FHWA/RD-88/006. U.S. Department of Transportation, Washington & Woodward-Clyde Consultants. Washington: U.S. Department of Transportation.
- FHWA - Federal Highway Administration (1996). *Evaluation and management of highway runoff water quality*. Publication No. FHWA-PD-96-032. Washington: U.S. Department of Transportation.
- FHWA - Federal Highway Administration (2001). *Guidance Manual for Monitoring Highway Runoff Water Quality*. Publication No. FHWA-EP-01-022. Washington: U.S. Department of Transportation.
- Figueiredo, E. (2011). *Pontos críticos na caracterização físico-química de escorrências de estrada - Estudo do caso Projeto G-terra*. (Tese de mestrado). Instituto Politécnico de Viseu, Portugal.
- Fitzgerald, J. W. (1991). Marine aerosols: a review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(3-4), 533-45.

- Flint, K. R., & Davis, A. P. (2007). Pollutant mass flushing characterization of highway stormwater runoff from an ultra-urban area. *Journal of Environmental Engineering*, 133(6), 616-626.
- Furumai, H., Balmer, H., & Boller, M. (2002). Dynamic behavior of suspended pollutants and particle size distribution in highway runoff. *Water Science and Technology*, 46(11-12), 413-418.
- Gan, H., Zhuo, M., Li, D., & Zhou, Y. (2008). Quality characterization and impact assessment of highway runoff in urban and rural area of Guangzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 140(1-3), 147-159.
- Gardner, C. B., Gray, J. R., Smith, K. P., & Glysson, G. D. (2000). *A Synopsis of Technical Issues for Monitoring Sediment in Highway and Urban Runoff*. U.S. Geological Survey Open-File Report 00-497.
- Geetha, P., Shenthi, K., Jaganathan, R., & Balasubramanian, S. (1999). Modeling seasonal fluctuation of aquatic fauna with reference to the environment factors in a high altitude lake of peninsular index (The Ootacamund Lake). In S. R. Mishra (Ed.), *Limnological Research in India* (pp. 225-240). New Delhi: Daya Publishing House.
- Geiger, W. (1987). Flushing effects in combined sewer systems. In: *Proceedings of the 4th International Conference Urban Drainage* (pp. 40-46). Lausanne, Switzerland.
- Gjessing, E., Lygren, E., Anderson, S., Berglind, L., Carlberg, G., Efraimsen, H., Kallqvist, T., & Marinsen, K. (1984). Acute Toxicity and Chemical Characteristics of Moderately Polluted Runoff from Highways. *Science of the Total Environment*, 15(33).
- Grant, D. M., & Dawson, B. D. (1995). *Isco Open Channel Flow Measurement Handbook* (4th ed.). EUA: ISCO.
- Güler, C., Thyne, G. D., McCray, J. E., & Turner, K. A. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*, 10, 455-474.
- Gulliver, J. S., Erickson, A. J., & Weiss, P. T. (Eds.). (2010). *Stormwater Treatment: Assessment and Maintenance*. University of Minnesota: St. Anthony Falls Laboratory. Minneapolis, MN. Disponível em <http://stormwaterbook.safl.umn.edu/>
- Gupta, K., & Saul, A. J. (1996). Specific relationships for the first flush load in combined sewer flows. *Water Research*, 30(5), 1244-1252.
- Gustafsson, M. E. R., & Franzen, L. G. (1996). Dry deposition and concentration of marine aerosols in a coastal area, SW Sweden. *Atmospheric Environment*, 30(6), 977-89.
- Gustafsson, M. E. R., & Larsson, E. H. (2000). Spatial and temporal patterns of chloride deposition in southern Sweden. *Water, Air, & Soil Pollution*, 124(3-4), 345-369.
- Hallberg, M., Renman, G., & Lundbom, T. (2007). Seasonal variations of ten metals in highway runoff and their partition between dissolved and particulate matter. *Water, Air, & Soil Pollution*, 181(1-4), 183-191.
- Hamilton, R. S., & Harrison, R. M. (Eds.). (1991). *Highway Pollution* (Studies in Environmental Science 44). Amsterdam: Elsevier.

- Helsel, D. R. (1990). Less than obvious: statistical treatment of data below the detection limit. *Environmental Science & Technology*, 24(12), 1766-1774.
- Helsel, D. R., & Cohn, T. A. (1988). Estimation of descriptive statistics for multiply censored water quality data. *Water Resources Research*, 24(12), 1997-2004.
- Hossain, K. M. A., & Easa, S. M. (2011). Spatial distribution of marine salts in coastal region using wet candle sensors. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 7(3), 228-232.
- Howard, K. W. F., & Haynes, J. (1993). Groundwater contamination due to road de-icing chemicals – Salt balance implications. *Geoscience Canada*, 20(1), 1-8.
- Hvitved-Jacobsen, T., & Vollertsen, J. (2003). Pollutants from road runoff. In A. E. Barbosa, T. L. Leitão, T. Hvitved-Jacobsen & F. Bank (Eds.), *Curso sobre características de águas de escorrência de estradas em Portugal e minimização dos seus impactes* (pp. 1-22). Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Hvitved-Jacobsen, T., & Vollertsen, J. (2005). *Urban Storm Drainage. Pollution - Concepts and Engineering*. Ph.D. Course: Process Engineering of Urban and Highway Runoff. Aalborg University, Denmark.
- Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., & Nielsen, A. H. (2010). *Urban and Highway Stormwater Pollution: Concepts and Engineering*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Hvitved-Jacobsen, T., & Yousef, Y. A. (1991). Highway runoff quality, environmental impacts and control. In R. S. Hamilton & R. M. Harrison (Eds.), *Highway Pollution* (Studies in Environmental Science 44). (pp. 165-208). Amsterdam: Elsevier.
- Hvitved-Jacobsen, T., Johansens, N. B., & Yousef, Y. A. (1994). Treatment systems for urban and highway run-off in Denmark. *Science of the Total Environment*, 146/147, 499-506.
- Hwang, H.-M., & Foster, G. D. (2006). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River. Washington, DC, USA. *Environmental Pollution*, 140(3), 416-426.
- Ichiki A., Yamada, K., & Ohnishi, T. (1996). Prediction of runoff pollutant load considering characteristics of river basin. *Water Science and Technology*, 33(4-5), 117-126.
- IEP - Instituto das Estradas de Portugal (2001). *Manual de drenagem superficial em vias de comunicação*. Almada: IEP.
- INE - Instituto Nacional de Estatística (2012). *Censos 2011. XV Recenseamento Geral da População. V Recenseamento Geral da Habitação. Resultados Definitivos - Portugal*. Lisboa: INE.
- INIR - Instituto de Infra-Estruturas Rodoviárias (2009). *Relatório de Tráfego na Rede Nacional de Autoestradas*. Lisboa: INIR.
- INIR - Instituto de Infra-Estruturas Rodoviárias (2010). *Relatório de Tráfego na Rede Nacional de Autoestradas*. Lisboa: INIR.
- INIR - Instituto de Infra-Estruturas Rodoviárias (2011). *Relatório de Tráfego na Rede Nacional de Autoestradas*. Lisboa: INIR.

- Irish Jr., L. B., Barrett, M. E., Malina Jr., J. F., & Charbeneau, R. J. (1998). Use of Regression Models for Analyzing Highway Storm-Water Loads. *Journal of Environmental Engineering*, 124(10), 987-993.
- ISCO (1996). *Instruction manual - 6700 Portable samplers*. Lincoln, Nebraska: ISCO.
- ISCO (2001). *Stormwater Monitoring Guide*. Washington: ISCO.
- ISO - International Organization for Standardization (1980). *Water flow measurement in open channels using weirs and Venturi flumes - Part 1: Thin-plate weirs*. ISO 1438/1-1980(E).
- James, L. D., & Burges, S. J. (1982). Precipitation-Runoff Modeling: Future Directions. In V. P. Singh (Ed.), *Applied Modeling in Catchment Hydrology* (pp. 291-312). Littleton, Colo: Water Resources Publications.
- Jongedyk, H., & Bank, F. (1999). *Is Highway runoff a serious problem?*. FHWA Environmental Technology Brief. FHWA-RD-98-079. U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration. Disponível em: <http://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/structures/98079/runoff.cfm>
- Kayhanian, M. (2012). Trend and concentrations of legacy lead (Pb) in highway runoff. *Environmental Pollution*, 160(1), 169-177.
- Kayhanian, M., & Paytan, A. (2011). *Isotopic fingerprinting approach for nutrient source identification*. Paper at the 10th Annual StormCon Conference, Anaheim, USA.
- Kayhanian, M., & Stenstrom, M. K. (2005). Mass loading of first flush pollutants with treatment strategy simulations. *Transportation Research Record*, 1904, 133-143.
- Kayhanian, M., & Stenstrom, M. K. (2008). First flush highway runoff characterization: for stormwater runoff treatment. *Stormwater*, 9(2), 32-45.
- Kayhanian, M., Singh, A., & Meyer, S. (2002). Impact of non-detects in water quality data on estimation of constituent mass loading. *Water Science and Technology*, 45(9), 219-225.
- Kayhanian, M., Singh, A., Suverkropp, C., & Borroum, S. (2003). Impact of Annual Average Daily Traffic on Highway Runoff Pollutant Concentrations. *Journal of Environmental Engineering*, 129(11), 975-990.
- Kayhanian, M., Rasa, E., Vichare, A., & Leatherbarrow, J. E. (2008a). Utility of suspended solid measurements for storm-water runoff treatment. *Journal of Environmental Engineering*, 134(9), 712-721.
- Kayhanian, M., Suverkropp, C., Ruby, A., & Tsay, K. (2007). Characterization and prediction of highway runoff constituent event mean concentration. *Journal of Environmental Management*, 85(2), 279-295.
- Kayhanian, M., Stransky, C., Bay S., Laud S. L., & Stenstrom, M. K. (2008b). Toxicity of urban highway runoff with respect to storm duration. *Science of the Total Environment*, 389, 386-406.
- Kayhanian, M., Fruchtmann, B. D., Gulliver, J. S., Montanaro, C., Ranieri, E., & Wuertz, S. (2012). Review of highway runoff characteristics: Comparative analysis and universal implications. *Water Research*, 46(20), 6609-6624.

- Keene, W. C., Pszenny, A. A. P., Jacob, D. J., Duce, R. A., Galloway, J. N., Schultz-Tokos, J. J. ... Boatman, J. F. (1990). The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(4), 407-430.
- Kerri, K. D., Howell, R. B., & Racine, J. A. (1985). Forecasting Pollutant Loads from Highway Runoff, *Transportation Research Record*, 1017, 39-46.
- Khan, S., Lau, S., Kayhanian, M., & Stenstrom, M. K. (2006). Oil and grease measurement in highway runoff – Sampling time and event mean concentrations. *Journal of Environmental Engineering*, 132(3), 415-422.
- Kim, L.-H., Kayhanian, M., Zoh, K. D., & Stenstrom, M. K. (2005). Modeling of highway stormwater runoff. *Science of the Total Environment*, 348(1-3), 1-18.
- Kim, R. H., Lee, S., Kim, Y. M., Lee, J. H., Kim, S. K., & Kim, S. G. (2005). Pollutants in rainwater runoff in Korea: their impacts on rainwater utilization. *Environmental Technology*, 26(4), 411-420.
- Klimaszewska, K., Polkowska, Z., & Namiesnik, J. (2007). Influence of Mobile sources on pollution of runoff waters from roads with high traffic intensity. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(6), 889-897.
- Kose, T., Yamamoto, T., Anegawa, A., Mohri, S., & Ono, Y. (2008). Source analysis for polycyclic aromatic hydrocarbon in road dust and urban runoff using marker compounds. *Desalination*, 226(1-3), 151-159.
- Laux, J. M., Hemminger, J. C., & Finlayson-Pitts, B. J. (1994). X-Ray photoelectron spectroscopic studies of the heterogeneous reaction of gaseous nitric acid with sodium chloride: Kinetics and contribution to the chemistry of the marine troposphere. *Geophysical Research Letters*, 21(15), 1623-1626.
- Legret, M., & Pagotto, C. (1999). Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Science of the Total Environment*, 235(1-3), 143-150.
- Lei n.º 58/2005, Diário da República n.º 249, Série I-A, 29/12/2005, pp. 7280-7310.
- Leitão, T. E., Barbosa, A. E., Henriques, M. J., Ikävalko, V., & Menezes, J. T. M. (2005). *Avaliação e Gestão Ambiental das Águas de Escorrência de Estradas*. Relatório Final. Relatório 109/05 - NAS. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil., Abril de 2005 (Também publicado pelo INAG: Leitão, T. E., Barbosa, A. E., Henriques, M. J., Ikävalko, V., & Menezes, J. T. M. (2006). *Avaliação e gestão ambiental das águas de escorrência de estradas*. Relatório Final. Lisboa: INAG).
- Leitão, T. E., Barbosa, A. E., Ikävalko, V., Menezes, J. T. M., & Zakharova, T. V. (2002). *Avaliação e gestão ambiental das águas de escorrências de estradas*. 2.º Relatório. Proc. 0607/1/14666. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Departamento de Hidráulica - Grupo de Investigação de Águas Subterrâneas.
- Leitão, T. E., Barbosa, A. E., Diamantino, C., Oliveira, M. M., Lobo Ferreira, J. P., & Moinante, M. J. (2004). *Avaliação e gestão ambiental de águas de escorrências de estradas*. 3.º Relatório. Proc. 0607/1/14666. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Departamento de Hidráulica - Grupo de Investigação de Águas Subterrâneas.

- Lencastre, A., & Franco, F. M. (1992). *Lições de Hidrologia* (2.^a ed.). Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Lewis, E. R., & Schwartz, S. E. (2004). *Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements and Models - A Critical Review* (Geophysical Monograph Series, Vol. 152). Washington: American Geophysical Union.
- Lindgren, A. (1996). Asphalt wear and pollution transport. *Science of the Total Environment*, 189/190, 281-286.
- Livingston, F. E., & Finlayson-Pitts, B. J. (1991). The reaction of gaseous N₂O₅ with solid NaCl at 298 K: Estimated lower limit to the reaction probability and its potential role in tropospheric and stratospheric chemistry. *Geophysical Research Letters*, 18(1), 17-20.
- LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil (2010). *Diretrizes para a Gestão Integrada das Águas de Escorrência de Estradas em Portugal*. Relatório das Atividades do LNEC em 2008 e 2009. Proc. 605/14/16561. Lisboa: LNEC, Departamento de Hidráulica e Ambiente - Núcleo de Recursos Hídricos e Estruturas Hidráulicas.
- Lopes, D. A., & Pio, C. A. (1999). *Mecanismo de interação entre o hno₃ e os aerossóis marinhos, durante os períodos de brisa*. Comunicação apresentada na 6.^a Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Lisboa, Portugal.
- Lopes, T. J., & Dionne, S. G. (1998). *A Review of Semivolatile and Volatile Organic Compounds in Highway Runoff and Urban Stormwater*. Open-File Report 98-409. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- Luca, S. J., Castro, C. B., & Ide, C. N. (1990). Contaminação da chuva da drenagem pluvial. *Ambiente: revista CETESB de tecnologia*, 4(1), 49-53.
- Luker, M., & Montague, K. (1994). *Control of pollution from highway drainage discharges*. CIRIA Report. London: Construction Industry Research & Information Association.
- Machado, M. G., & Moita, G. C. (1998). Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, 21(4), 467-469.
- Malmqvist, P.-A. (1983). *Urban stormwater pollutant sources. An analysis of inflows and outflows of nitrogen, phosphorous, lead, zinc, and copper in urban areas*. (Tese de doutoramento). Chalmers University of Technology, Sweden.
- Malmqvist, P.-A. (1986). Field studies of urban runoff quality. In H. C. Torno, J. Marsalek & M. Desbordes (Eds.), *Urban Runoff Pollution* (pp. 89-102). Berlin: Springer.
- Maltby, L., Forrow, D. M., Boxall, A., Calow, P., & Bretton, C. (1995). The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 1. Field study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(6), 1079-1092.
- Mamane, Y., & Gottlieb, J. (1992). Nitrate formation on sea-salt and mineral particles – a single particle approach. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(9), 1763-1769.
- Mangani, G., Berloni, A., Bellucci, F., Tatano, F., & Maione, M. (2005). Evaluation of the pollutant content in road runoff first flush waters. *Water, Air, & Soil Pollution*, 160(1-4), 213-228.

- Maniquiz, M.C., Lee, S., & Kim, L., (2010). Multiple linear regression models of urban runoff pollutant load and event mean concentration considering rainfall variables. *Journal of Environmental Sciences*, 22(6), 946-952.
- Marôco, J. (2011). *Análise Estatística com Utilização do SPSS* (5.^a ed.). Lisboa: Edições Sílabo.
- Marsalek, J., Rochfort, Q., Brownlee, B., Mayer, T., & Servos M. (1999). An exploratory study of urban runoff toxicity. *Water Science and Technology*, 39(12), 33-39.
- Meira, G. R. (2004). *Chloride aggressiveness in marine atmosphere zone connected with corrosion problems in reinforced concrete structures*. (Tese de doutoramento). Federal University of Santa Catarina, Brasil.
- Meira, G. R., Andrade, C., Alonso, C., Padaratz, I. J., & Borba, J. C. (2008). Modelling sea-salt transport and deposition in marine atmosphere zone – A tool for corrosion studies. *Corrosion Science*, 50(9), 2724-2731.
- Meira, G. R., Andrade, C., Padaratz, I. J., Alonso, C., & Borba Jr., J. C. (2006). Measurements and modeling of marine salt transportation and deposition in a tropical region in Brazil. *Atmospheric Environment*, 40(29), 5596-5607.
- Merrikhpour, H., & Jalali, M. (2013). The effects of road salt application on the accumulation and speciation of cations and anions in an urban environment. *Water and Environment Journal*, 27(4), 524-534.
- Mesoplano, Ecosystema, Naturibérica (1994). *IP5 En. 109-7 Pirâmides-Barra, Estudo de Impacte Ambiental*. Lisboa: Mesoplano, Ecosystema, Naturibérica.
- Metcalf & Eddy. Revised by Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (2002). *Wastewater engineering: Treatment and reuse* (4th ed.). Boston: McGraw-Hill.
- Mills, W. B., Porcella, D. B., Unga, M. J., Gherini, S. A., Summers, K. V., Mok, L. ... Haith, D. A. (1985). *Water Quality Assessment: A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Ground Water*. Parts I and II. EPA/600/6-85/002a&b. United States Environment Protection Agency.
- Mondril, N. C. (2007). *Relatórios de acidente no transporte de mercadorias perigosas elaborados pelos conselheiros de segurança em 2001-2006*, Carnaxide: Autoridade Nacional de Protecção Civil.
- Morcillo, M., Chico, B., Mariaca, L., & Otero, E. (2000). Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site. *Corrosion Science*, 42(1), 91-104.
- Moy, F., Crabtree, R. & Simms, T. (2003). *Long term Monitoring of Pollution from Highway Runoff*. Environment Agency R&D Report No. P2-038. 2003. Reino Unido: Environment Agency.
- Muschack, W. (1990). Pollution of street runoff by traffic and local conditions. *Science of the Total Environment*, 93, 419-431.
- Mustafa, M. A., & Yusof, K. M. (1994). Atmospheric chloride penetration into concrete in semi-tropical marine environment. *Cement and Concrete Research*, 24(4), 661-670.
- Neilson, A. H. (Ed.). (1998). *PAHs and Related Compounds Biology* (The Handbook of Environmental Chemistry 3-J) (pp. 312-350). Berlin: Springer.

- Nelson, S. S., Yonge, D. R., & Barber, M. E. (2009). Effects of road salts on heavy metal mobility in two eastern Washington soils. *Journal of Environmental Engineering*, 135(7), 505-510.
- Newberry, G. P., & Yong, D. R. (1996). *The retardation of heavy metals in stormwater runoff by highway grass strips*. Washington: Washington State University, Washington State Transportation Center.
- Opher, T., & Friedler, E. (2010). Factors affecting highway runoff quality. *Urban Water Journal*, 7(3), 155-172.
- Opher, T., Ostfeld, A., & Friedler, E. (2009). Modeling highway runoff pollutant levels using a data driven model. *Water Science and Technology*, 60(1), 19-28.
- Pagotto, C., Legret, M., & Le Cloirec, P. (2000). Comparison of the hydraulic behaviour and the quality of highway runoff water according to the type of pavement. *Water Research*, 34(18), 4446-4454.
- Peel, M. C., Finlayson, B. L., & McMahon, T. A. (2007). Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences*, 11, 1633-1644. Doi: 10.5194/hess-11-1633-2007
- Pengchai, P., Nakajima, N., & Furumai, H. (2002). PAH profiles of vehicle exhaust, tires and road materials and their contributions to PAHs in road dusts. *Environmental Science*, 15(6), 433-442.
- Pereira, M., Lillebø, A., Pato, P., Válega, M., Coelho, J., Lopes, C. ... Duarte, A. (2009). Mercury pollution in Ria de Aveiro (Portugal): a review of the system assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 155(1-4), 39-49.
- Petelski, T., & Chomka, M. (2000). Sea salt emission from the coastal zone. *Oceanologia*, 42(4), 399-410.
- Piazzola, J., & Despiau, S. (1997). Contribution of marine aerosols in the particle size distributions observed in Mediterranean coastal zone. *Atmospheric Environment*, 31(18), 2991-3009. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00088-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00088-5).
- Pio, C. A., Castro, L. M., Cerqueira, M. A., Santos, I. M., Belchior, F., & Salgueiro, M. L. (1996). Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest European coast. *Atmospheric Environment*, 30(19), 3309-3320.
- POLMIT (2002). *Pollution of groundwater and soil by road and traffic sources: dispersal mechanisms, pathways and mitigation measures*. Final Report and Handbook, Transport Research Laboratory (UK), Directorate General for Public Works and Water Management (NL), Danish Road Institute - Institute for the Water Environment (DK), Swedish National Road, Transport Research Institute - Linköping University, Swedish Geotechnical Institute (SW), Technical Research Institute of Finland (FL), Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (FR), Laboratório Nacional de Engenharia Civil (PT).
- Putaud, J-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüeggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S. ... Wiedensohler, A. A. (2004). European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579-2595.

- Raes, F., Bates, T., McGovern, F., & Van Liedekerke, M. (2000). The 2nd Aerosol Characterisation Experiment (ACE-2): general overview and main results. *Tellus*, 52B, 111-125.
- Ramísio, P. (2007). *Retenção de Metais Pesados de Escorrências Rodoviárias por Filtração Reactiva*. (Tese de Doutoramento). Universidade do Minho, Portugal.
- Ramísio, P. J., & Vieira, J. M. P. (2007). Heavy metal removal efficiency in a kaolinite-sand media filtration pilot-scale installation. In G. Morrison & S. Rauch (Eds.), *Highway and Urban Environment - Proceedings of the 8th Highway and Urban Environment Symposium* (pp. 319-329). Dordrecht: Springer.
- Ramísio, P. J., & Vieira, J. M. P. (2009). Evaluation of Zn, Cu and Pb Sorption-desorption Phenomena in Kaolinite-Sand Media Filtration Pilot Scale installation. In S. Rauch, G. M. Morrison, & A. Monzón (Eds.), *Highway and Urban Environment - Proceedings of the 9th Highway and Urban Environment Symposium* (pp. 319-327). Dordrecht: Springer.
- Ramísio, P. J., & Vieira, J. M. P. (2011). Characterization of road runoff: A case study on the A3 Portuguese Highway. In S. Rauch & G. M. Morrison & (Eds.), *Urban Environment - Proceedings of the 10th Urban Environment Symposium* (pp. 285-295). Dordrecht: Springer.
- Ramísio, P., Telhado, A., & Caliço, J. (2011). Sistemas de controlo e tratamento. In A. E. Barbosa (Ed.), *Directrizes para a Gestão Integrada das Águas de Escorrência de Estradas em Portugal* (pp. 51-73). Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Ramos, C. (2005). *Drenagem em infra-estruturas de transportes e hidráulica de pontes*. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Rodrigues, M. F. (2004). *Aveiro, cidade de água, sal, argila e luz*. Aveiro: Câmara Municipal de Aveiro.
- Rosenberg, A., Hansson C. M., & Andrade, C. (1989). Mechanisms of corrosion of steel in concrete. In J. Skalny (Ed.), *Materials Science of Concrete I* (pp. 285-313). Westerville: The American Ceramic Society.
- Ryan, M. (Ed.). (2011). *The Clean Water Act Handbook* (3rd ed.). American Bar Association.
- Saassouh, B., & Lounis, Z. (2012). Probabilistic modeling of chloride-induced corrosion in concrete structures using first- and second-order reliability methods. *Cement and Concrete Composites*, 34(9), 1082-1093.
- Saget, A., Chebbo, G., & Bertrand-Krajewski, J.-L. (1996). The first flush in sewer systems. *Water Science and Technology*, 33(9), 101-108.
- Sansalone, J. J., & Buchberger, S. G. (1996). Characterization of metals and solids in urban highway winter snow and spring rainfall-runoff. *Transportation Research Record*, 1523, 147-159.
- Sansalone, J. J., & Buchberger, S. G. (1997). Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. *Journal of Environmental Engineering*, 123(2), 134-143.
- Santos, C. (2007). *Estatística descritiva: manual de auto-aprendizagem*. Lisboa: Edições Sílabo.
- Santos, D., & Aguilera, A. (2004). *Monitorização da Qualidade da Água na A22 - Via do Infante*. Loulé: Euroscut, Sociedade Concessionária da SCUT do Algarve.

- Schiff, K. C., Morton, J., & Weisberg, S. B. (2003). Retrospective evaluation of shoreline water quality along Santa Monica Bay beaches. *Marine Environmental Research*, 56(1-2), 245-253.
- Schueler, T. R. (1987). *Controlling Urban Runoff: A Practical Manual for Planning and Designing Urban BMPs*. Washington: Metropolitan Washington Council of Governments.
- Shoemaker L., Lahlou, M., Bryer, M., Kumar, D., & Kratt, K. (1997). *Compendium of tools for watershed assessment and TMDL development*. EPA841-B-97-006. Washington: U.S. Environmental Protection Agency.
- Shumway, R. H., Azari, R. S., & Kayhanian, M. (2002). Statistical approaches to estimating mean water quality concentrations with detection limits. *Environmental Science & Technology*, 36(15), 3345-3353.
- Sievering, H., Boatman, J., Galloway, J., Keene, W., Kim, Y., Luria, M., & Ray, J. (1991). Heterogeneous sulphur conversion in sea-salt particles: the role of aerosol water content and size distribution. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(8), 1479-1487.
- Silva, M. S. B. (2007). *O Salgado de Aveiro: Importância conservacionista e perspectivas de uso futuro*. (Tese de mestrado). Universidade de Aveiro, Portugal.
- Smullen, J., & Cave, K. (1998). *Updating the U.S. Nationwide Urban Runoff Quality Database*. Paper presented at the 3rd International Conference on Diffuse Pollution, Edinburgh, Scotland.
- Smullen, J. T., Shallcross, A. L., & Cave, K. A. (1999). Updating the U.S. Nationwide urban runoff quality data base. *Water Science and Technology*, 39(12), 9-16.
- Soroka, I., & Carmel, D. (1987). *Durability of External Renderings in a Marine Environment - Durability of Building Materials*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- SPI - Sociedade Portuguesa de Inovação (2009). *Plano Estratégico do Concelho de Aveiro*. Relatório intermédio. Aveiro: Câmara Municipal de Aveiro.
- Spiel D. E., & De Leeuw, G. (1996). Formation and production of sea spray aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 27(1), S65-S66. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502\(96\)00105-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502(96)00105-X).
- Stenstrom, M. K., & Kayhanian, M. (2005). *First Flush Phenomenon Characterization*. CTSW-RT-05-73-02.6. California: California Department of Transportation, Division of Environmental Analysis.
- Stotz, G. (1987). Investigations of the properties of the surface water run-off from federal highways in the FRG. *Science of the Total Environment*, 59, 329-337.
- Stotz, G., & Krauth, K. (1994). The Pollution of effluents from pervious pavements of an experimental highway section: First results. *Science of the Total Environment*, 146/147, 465-470.
- Takada H., Onda, T., & Ogura, T. (1990). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by gas chromatography. *Environmental Science & Technology*, 24(8), 1179-1186.
- Tasker, G. D., & Driver, N. E. (1988). Nationwide regression models for predicting urban runoff water quality at unmonitored sites. *Water Resources Bulletin*, 24(5), 1091-1101.

- Tasker, G. D., & Granato, G. E. (2000). *Statistical approaches to interpretation of local, regional, and national highway-runoff and urban-stormwater data*. U.S. Geological Survey Open-File Report 00-491. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- Ten Brink, H. M. (1998). Reactive uptake of HNO₃ and H₂SO₄ in sea-salt (NaCl) particles, *Journal of Aerosol Science*, 29(1-2), 57-64.
- Ten Brink, H. M., Kruisz, C., Kos, G. P. A., & Berner, A. (1997). Composition/size of the light-scattering aerosol in the Netherlands. *Atmospheric Environment*, 31(23), 3955-3962.
- Terstriep, M. L. (1986). Design of data collection systems. In H. C. Torno, J. Marsalek & M. Desbordes (Eds.), *Urban Runoff Pollution* (pp 127-145). Berlin: Springer.
- Thomson, N. R., Mc Bean, E. A., & Mostrenko, I. B. (1996). *Prediction and characterization of highway stormwater runoff quality*. Ontario: Ministry of Transportation, Research and Development Branch. Canada.
- Thomson, N. R., McBean, E. A., Snodgrass, W., & Mostrenko, I. B. (1997). Highway stormwater runoff quality: development of surrogate parameter relationships. *Water, Air, & Soil Pollution*, 94 (3-4), 307-347.
- TMUA - Torre Meteorológica da Universidade de Aveiro. (2014). *O Clima de Aveiro*. Disponível em: <http://torre.fis.ua.pt/Aveiroclimate.asp>
- Troiano, J., Johnson, B. R., & Powell, S. (1994). Use of cluster and principal component analyses to profile areas in California where ground water has been contaminated by pesticides. *Environmental Monitoring and Assessment*, 32(3), 269-288.
- UA - Universidade de Aveiro. (2014). *A UA apresenta-se*. Disponível em: <https://www.ua.pt/PageText.aspx?id=151>
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency (1983). *Results of the Nationwide Urban Runoff Program. Volume 1 - Final Report*. Washington: Water Planning Division, USEPA.
- Vieira, J., Baguinho, R., Almeida, L. V., & Telhado, A. (2011). Enquadramento legal e recomendações de descarga. In A. E. Barbosa (Ed.), *Directrizes para a Gestão Integrada das Águas de Escorrência de Estradas em Portugal* (pp. 9-18). Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Vieira, R., Fernandes, J. N., & Barbosa, A. E. (2013). Evaluation of the impacts of road runoff in a Mediterranean reservoir in Portugal. *Environmental Monitoring Assessment*, 185(9), 7659-7673.
- Vitorino, J., Oliveira, A., Jouanneau, J. M., & Drago, T. (2002). Winter dynamics on the northern Portuguese shelf. Part 1: physical processes. *Progress in Oceanography*, 52(2-4), 129-153.
- Vogt, R., Crutzen, P. J., & Sander, R. (1996). A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer. *Nature*, 383, 327-330.
- Waller, D. H., & Hart, W. C. (1986). Solids, nutrients, and chlorides in urban runoff. In H.C. Torno, J. Marsalek & M. Desbordes (Eds.), *Urban Runoff Pollution* (pp. 59-85). Berlin: Springer.

- Wang, L., Wei, J., Huang, Y., Wang, G., & Magsood, I. (2007). Urban nonpoint source pollution buildup and washoff models for simulating storm runoff quality in the Los Angeles County. *Environmental Pollution*, 159(7), 1932-1940.
- Wanielista, M. P., & Yousef, Y. A. (1993). *Stormwater management*. New York: John Wiley and Sons.
- Warneck, P. (1999). *Chemistry of the Natural Atmosphere* (2nd ed.). San Diego: Academic Press.
- Westerlund, C., & Viklander, M. (2006). Particles and associated metals in road runoff during snowmelt and rainfall. *Science of the Total Environment*, 362(1-3), 143-156.
- White, J. C., & Alexander, M. (1996). Reduced biodegradability of desorption-resistant fractions of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and aquifer solids. *Environmental Toxicology Chemistry*, 15(11), 1973-1978.
- White, K. D. (2003). Culverts, drainage, and bridge replacement. In R. L. Brockenbrough & K. J. Boedecker (Eds.), *Highway Engineering Handbook: Building and Rehabilitating the Infrastructure* (Chap. 5). New York: McGraw-Hill.
- Winkler, M. (2005). *The Characterization of Highway Runoff Water Quality*. Austria: Institute of Urban Water Management and Landscape Water Engineering.
- Woodbridge M. S., Obika, B., Freer-Hewish, R., & Newill, D. (1994). Salt damage to bituminous surfacings: results from road trials in Botswana. In *Proceedings of the 6th Conference on Asphalt Pavements for Southern Africa* (Vol. 1, pp. 149-162). Cape Town, South Africa.
- Wright Water Engineers & Geosyntec Consultants (2009). *Urban Stormwater BMP Performance Monitoring Manual*. USEPA, WERF, FHA e EWRI/ASCE.
- Wu, J. S., Allan, C. J., Saunders, W. L., & Evett, J. B. (1998). Characterization and pollutant loading estimation for highway. *Journal of Environmental Engineering*, 124(7), 584-592.
- Yamartino, R. J. (1984). A comparison of several "single-pass" estimators of the standard deviation of wind direction. *Journal of Applied Meteorology*, 23(9), 1362-1366.
- Young, G. K., Stein, S., Cole, P., Kammer, T., Graziano, F., & Bank, F. (1996). *Evaluation and Management of Highway Runoff Water Quality*. Publication No. FHWA-PD-96-032. U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration.
- Yufen, R., Xiaoke, W., Zhiyun, O., Hua, Z., Xiaonan, D., & Hong, M. (2008). Stormwater runoff quality from different surfaces in an urban catchment in Beijing, China. *Water Environment Research*, 80(8), 719-724.
- Zeza, F., & Macri, F. (1995). Marine aerosol and stone decay. *Science of the Total Environment*, 167(1-3), 123-143.

ANEXO I Características da precipitação e da qualidade da água da ria de Aveiro

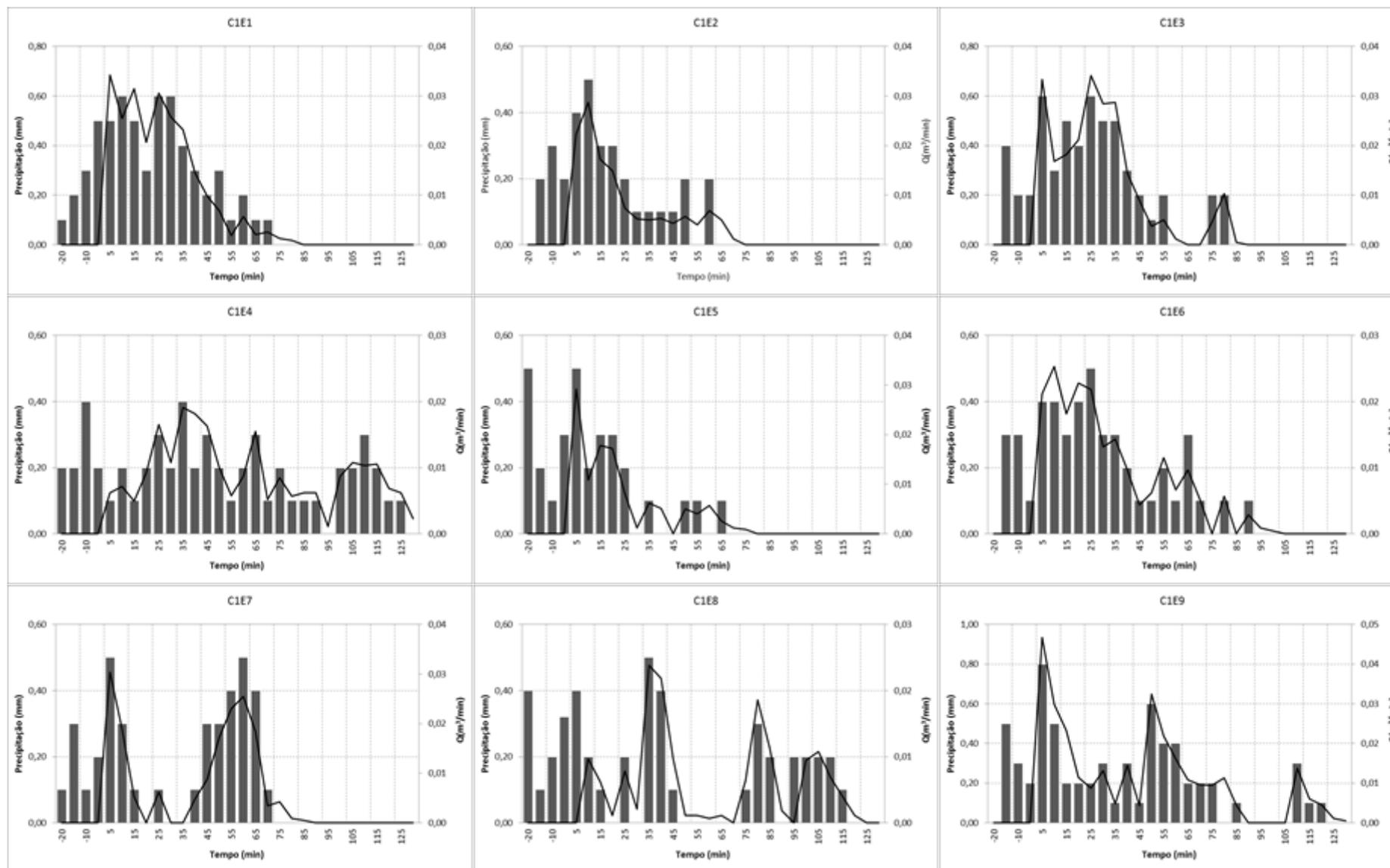
Tabela A 1: Dados relativos às análises realizadas às águas de precipitação na área de estudo num trabalho realizado por Antunes e Barbosa (2005).

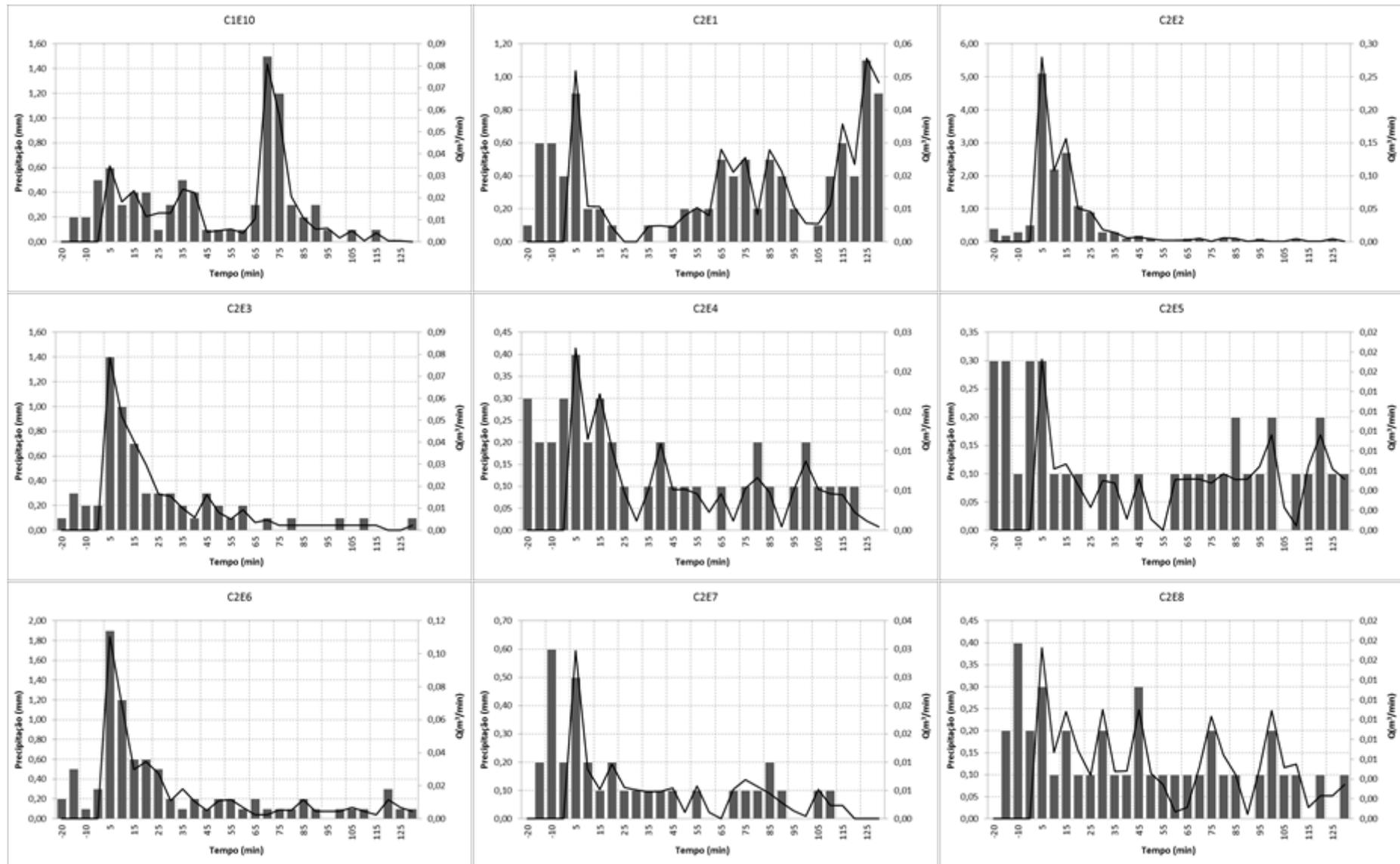
Parâmetro	Unidades	Pontos de amostragem		
		P1	P2	P3
Temp	°C	16,5	17,9	17,7
pH	Escala Sørensen	6,66	6,86	6,76
Cond	µS/cm	81,6	34,9	37,9
Sal	mg/L	43	19	20
Turv	FNU	1,2	0,6	0,8
SST	mg/L	<5,0	ND	ND
Cloretos	mg/L	ND	ND	ND
Dureza	mg/L (CaCO ₃)	ND	ND	ND
P total	mg/L	ND	ND	ND
CQO	mg/L	ND	ND	ND
Fe total	mg/L	ND	ND	ND
Zn total	mg/L	<0,051	ND	<0,051
Cu total	µg/L	ND	ND	ND
Pb total	µg/L	ND	ND	ND
Cd total	µg/L	ND	ND	ND
Cr total	µg/L	<6,000	ND	<6,000

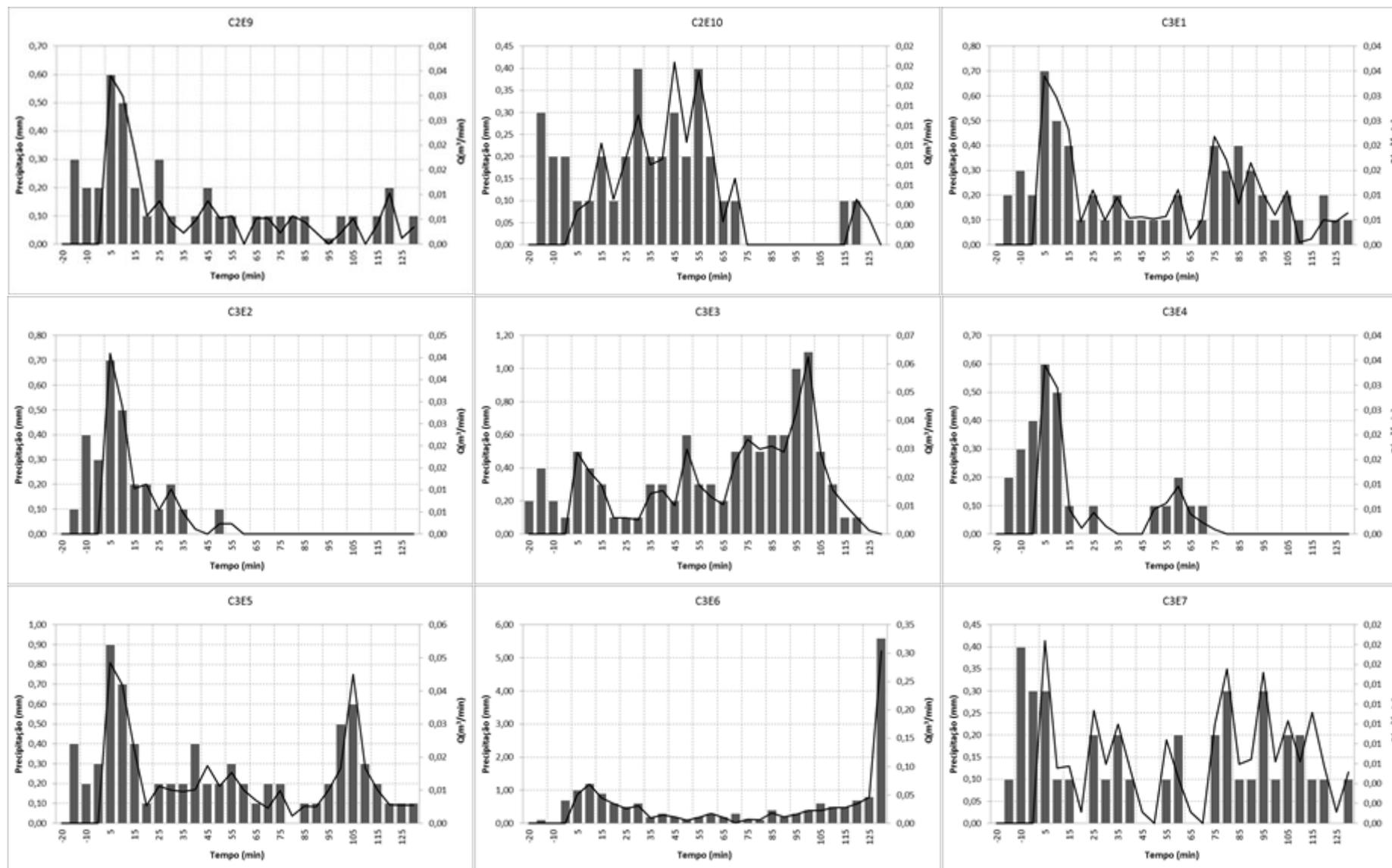
Tabela A 2: Dados relativos às análises realizadas às amostras recolhidas na ria de Aveiro no estudo realizado por Antunes e Barbosa (2005),

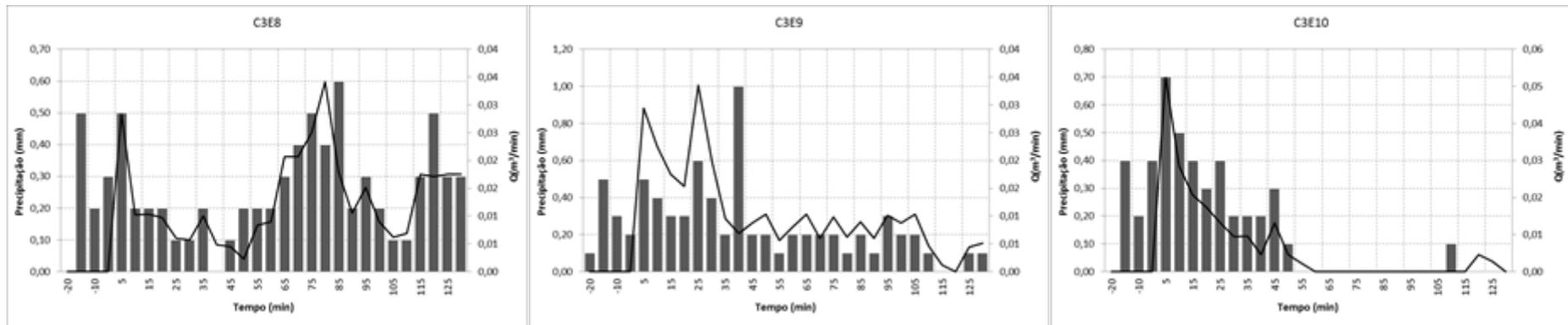
Parâmetro	Unidades	Pontos de amostragem		
		R1	R2	R3
Temp	°C	17,7	17,5	17,3
pH	Escala Sørensen	8,10	7,96	7,98
Pot Redox	E, °V	-55	-47	-48
Cond	µS/cm	39000,0	40000,0	40700,0
Sal	mg/L	23400	23900	24500
Turv	FNU	3,3	2,3	4,8
SST	mg/L	110,0	73,0	91,5
Dureza	mg/L (CaCO ₃)	4980,0	5000,0	5040,0
Cloretos	mg/L	3773,3	3626,3	3185,3
NH₄	mg/L	ND	0,4	0,3
NO₃	mg/L	ND	ND	ND
P total	mg/L	2,00	1,64	1,50
Fe total	mg/L	ND	ND	ND
Zn total	mg/L	0,149	0,119	0,091
Cu total	µg/L	23,2	ND	18,6
Pb total	µg/L	<6,0	<6,0	6,1
Cd total	µg/L	6,450	7,732	8,060
Cr total	µg/L	11,5	8,5	9,9
Ni total	µg/L	13,2	10,1	16,5

ANEXO II Hietogramas e hidrogramas dos eventos de precipitação









ANEXO III Concentrações dos poluentes nos eventos monitorizados

Evento	Temp	pH	Cond	Sal	Turv	SST	Dureza	Cloretos	P total	CQO	COT	O&G	CBO ₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total	Cd total	Cr total
	°C	Escala Sørensen	µS/cm	g/L	FNU	mg/L	mg/L (CaCO ₃)	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
C1E1	8,4	7,2	506,0	0,3	24,5	33,0	150,0	121,3	0,25	118,0	41,0	1,5	20	0,932	0,177	0,067	27,550	ND	ND
C1E1	7,8	7,3	505,0	0,3	25,4	25,0	144,0	115,0	<0,16	113,0	38,0	-	ND	2,412	0,132	0,062	28,430	ND	ND
C1E1	7,8	7,3	496,0	0,3	24,8	27,0	130,0	127,9	<0,16	105,5	39,0	-	ND	0,975	0,125	0,064	29,790	ND	ND
C1E1	7,9	7,3	495,0	0,3	24,7	25,0	140,0	134,9	<0,16	105,5	38,0	-	ND	0,829	0,127	0,063	26,780	ND	ND
C1E1	8,6	7,3	489,0	0,3	25,2	23,0	148,0	121,3	0,24	103,0	34,0	-	ND	0,946	0,366	0,063	33,210	ND	ND
C1E1	8,7	7,3	488,0	0,3	24,2	23,0	140,0	121,3	<0,16	113,0	36,0	-	ND	0,823	0,138	0,060	31,950	ND	ND
C1E1	8,9	7,3	478,0	0,3	23,7	18,0	124,0	115,0	0,20	103,0	34,0	0,6	ND	0,969	0,214	0,068	31,450	<0,586	ND
C1E1	8,9	7,3	424,0	0,2	24,6	41,0	120,0	88,1	<0,16	93,0	29,0	-	ND	0,975	0,174	0,049	28,960	ND	ND
C1E2	10,4	7,2	448,0	0,2	75,8	196,0	108,0	121,3	ND	143,0	37,0	1,9	30	3,698	0,392	0,090	108,800	ND	0,008
C1E2	10,4	7,4	257,0	0,1	60,2	118,0	92,0	44,1	ND	123,0	32,0	-	10	3,501	0,285	0,092	51,760	ND	0,008
C1E2	10,4	7,5	210,0	0,1	55,0	85,0	80,0	32,1	ND	83,0	20,0	-	10	2,713	0,170	0,067	50,540	ND	0,005
C1E2	11,0	7,6	208,0	0,1	21,3	25,0	64,0	27,3	ND	48,0	16,0	-	ND	0,958	0,111	0,039	28,410	ND	0,006
C1E3	12,3	6,9	916,0	0,5	44,7	46,0	208,0	269,5	0,93	375,0	91,0	7,3	90	1,965	0,244	0,130	46,210	ND	0,007
C1E3	12,2	7,3	257,0	0,1	63,6	78,0	108,0	51,8	0,63	220,0	21,0	-	30	3,072	0,247	0,069	40,030	ND	0,007
C1E3	12,1	7,3	178,0	0,1	44,4	43,0	76,0	33,8	0,57	110,0	15,0	0,7	ND	2,132	0,167	0,049	33,880	ND	0,007
C1E3	12,1	7,1	207,0	0,1	22,2	45,0	52,0	37,6	0,51	95,0	20,0	-	20	1,003	<0,081	0,034	31,270	ND	0,004
C1E3	11,6	7,0	216,0	0,1	17,5	35,0	48,0	37,6	0,65	85,0	25,0	2,1	ND	0,831	0,113	0,032	26,250	ND	0,005
C1E3	11,6	6,9	232,0	0,1	14,5	23,0	44,0	41,8	0,72	92,5	25,0	-	ND	0,850	0,093	0,039	32,660	ND	ND
C1E3	11,8	6,8	234,0	0,1	13,0	24,0	44,0	41,8	0,71	85,0	26,0	6,9	ND	0,725	ND	0,045	32,480	ND	0,004
C1E3	11,7	6,7	239,0	0,1	12,8	27,0	44,0	41,8	0,81	105,0	26,0	-	20	0,914	ND	0,036	26,280	ND	0,007
C1E4	15,6	7,6	432,0	0,2	25,1	52,0	128,0	79,2	0,30	67,0	23,0	0,3	10	0,881	ND	0,032	35,330	ND	0,004
C1E4	15,4	7,7	442,0	0,2	20,2	52,0	124,0	75,1	0,32	64,5	21,0	0,5	20	0,972	ND	0,036	32,890	ND	ND
C1E4	15,6	7,7	446,0	0,2	18,7	5,0	120,0	75,1	0,28	67,0	26,0	-	20	0,856	ND	0,034	31,560	ND	ND
C1E4	15,1	7,6	458,0	0,2	18,8	9,0	124,0	75,1	0,28	67,0	23,0	-	30	0,777	ND	0,043	37,220	ND	0,005
C1E5	17,4	7,3	970,0	0,5	30,5	48,0	188,0	370,9	0,37	178,6	58,0	ND	30	1,786	<0,081	0,090	41,620	ND	0,005
C1E5	17,0	7,0	900,0	0,5	30,9	48,0	166,0	284,2	0,38	178,6	49,0	-	30	1,889	<0,081	0,078	42,760	ND	ND
C1E5	17,0	7,3	796,0	0,4	30,2	45,0	180,0	255,5	0,38	163,7	45,0	3,4	20	2,354	0,084	0,091	50,130	ND	0,004
C1E5	17,3	7,3	758,0	0,4	27,2	39,0	150,0	229,7	0,42	151,3	46,0	-	20	1,814	ND	0,068	38,620	<0,586	ND
C1E5	17,2	7,3	742,0	0,4	25,7	29,0	150,0	229,7	0,26	148,8	43,0	ND	20	1,496	ND	0,093	38,640	ND	ND
C1E5	17,0	7,3	735,0	0,4	22,8	25,0	140,0	229,7	0,53	136,4	43,0	-	30	1,349	<0,081	0,075	40,130	ND	0,004
C1E5	17,0	7,1	742,0	0,4	20,2	27,0	142,0	217,8	0,22	133,9	46,0	ND	30	1,379	ND	0,076	41,030	ND	ND
C1E5	17,1	7,3	734,0	0,4	20,1	26,0	136,0	217,8	0,17	133,9	44,0	-	30	1,318	<0,081	0,068	39,150	ND	ND
C1E6	11,7	7,4	420,0	0,2	92,5	175,0	108,0	121,3	0,28	188,5	41,0	0,8	ND	4,834	0,191	0,108	46,350	<0,586	0,009
C1E6	11,8	7,5	303,0	0,2	76,1	118,0	96,0	75,1	0,32	173,6	49,0	-	ND	4,857	0,203	0,097	47,540	ND	0,007
C1E6	11,7	7,7	223,0	0,1	74,4	102,0	60,0	51,8	0,26	124,0	27,0	ND	ND	3,630	0,116	0,074	39,360	ND	0,005
C1E6	11,6	7,7	234,0	0,1	53,8	49,0	59,2	46,5	0,29	81,8	22,0	-	ND	2,326	<0,081	0,058	37,870	ND	0,007
C1E6	12,0	7,7	218,0	0,1	62,2	67,0	60,0	41,8	0,26	84,3	23,0	0,7	ND	3,300	0,104	0,060	40,330	ND	0,004

Evento	Temp	pH	Cond	Sal	Turv	SST	Dureza	Cloretos	P total	CQO	COT	O&G	CBO ₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total	Cd total	Cr total
	°C	Escala Sørensen	µS/cm	g/L	FNU	mg/L	mg/L (CaCO ₃)	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
C1E6	12,0	7,7	198,0	0,1	67,0	73,0	60,0	32,1	0,27	81,8	17,0	-	ND	3,010	0,104	0,057	38,720	ND	ND
C1E6	12,0	7,6	216,0	0,1	56,2	49,0	62,0	33,8	0,33	69,4	17,0	1,1	ND	2,817	<0,081	0,050	38,580	ND	ND
C1E6	12,0	7,7	218,0	0,1	55,5	49,0	62,0	33,8	0,21	67,0	16,0	-	ND	2,428	<0,081	0,041	35,450	ND	ND
C1E7	17,6	7,5	759,0	0,4	86,0	240,0	92,0	316,2	5,92	125,0	56,0	2,2	40	7,214	0,421	0,203	75,010	ND	0,017
C1E7	17,4	7,6	900,0	0,4	87,5	150,0	88,0	316,2	6,22	117,5	59,0	-	40	6,868	0,427	0,199	76,730	<0,586	0,009
C1E7	17,3	7,5	727,0	0,4	72,6	150,0	88,0	316,2	6,04	112,5	69,0	1,1	40	6,592	0,430	0,189	74,840	ND	0,008
C1E7	17,1	7,6	726,0	0,4	87,3	150,0	84,0	316,2	7,38	110,0	56,0	-	30	6,534	0,391	0,212	75,500	<0,586	0,006
C1E7	17,4	7,3	460,0	0,2	58,2	130,0	52,0	206,5	6,16	115,0	32,0	2,7	30	8,060	0,405	0,142	63,030	ND	0,006
C1E7	17,4	7,3	434,0	0,2	94,6	200,0	46,0	166,9	6,80	105,0	49,0	-	30	6,634	0,329	0,140	57,470	ND	0,006
C1E7	17,5	7,2	431,0	0,2	48,3	140,0	48,0	166,9	3,95	107,5	28,0	1,1	20	4,551	0,212	0,093	38,300	ND	0,007
C1E7	17,6	7,4	433,0	0,2	79,8	40,0	48,0	150,1	3,09	100,0	32,0	-	20	4,365	0,189	0,094	35,620	ND	0,006
C1E8	16,9	6,9	391,0	0,2	26,5	140,2	70,0	206,5	0,86	130,0	27,0	1,0	ND	4,737	0,192	0,087	31,930	ND	0,009
C1E8	16,9	7,0	263,0	0,1	16,2	47,5	50,0	98,0	0,85	72,5	22,0	-	ND	2,129	<0,081	0,063	19,250	ND	0,006
C1E8	16,7	7,0	239,0	0,1	7,8	14,4	40,0	83,6	0,91	77,5	-	-	ND	1,335	ND	0,042	16,690	ND	ND
C1E8	16,7	7,0	246,0	0,1	7,1	10,0	38,0	83,6	3,03	67,5	21,0	-	ND	0,955	ND	0,042	18,150	ND	ND
C1E8	17,0	7,1	207,0	0,1	6,0	5,0	38,0	60,7	2,95	62,5	18,0	0,8	ND	1,143	ND	0,039	12,940	ND	0,008
C1E8	18,0	7,2	213,0	0,1	5,8	6,0	36,0	57,6	2,70	132,5	18,0	-	ND	0,884	ND	0,034	19,680	ND	ND
C1E8	18,0	7,2	217,0	0,1	6,7	14,3	38,0	57,6	1,87	122,5	25,0	3,9	ND	1,000	ND	0,037	16,890	ND	0,004
C1E8	18,4	7,2	215,0	0,1	7,3	7,4	36,0	54,6	1,02	57,5	18,0	-	ND	0,934	ND	0,035	14,850	ND	ND
C1E9	7,9	7,3	582,0	0,3	118,0	200,0	120,0	157,7	0,27	327,5	80,0	0,5	60	8,896	0,435	0,175	55,720	2,795	0,011
C1E9	8,1	7,9	174,0	0,1	116,0	250,0	54,0	30,3	<0,16	162,5	19,0	-	20	9,416	0,403	0,141	57,770	2,130	0,017
C1E9	8,3	7,7	153,0	0,1	74,5	87,0	56,0	22,4	0,30	87,5	21,0	ND	ND	3,277	<0,081	0,048	46,270	1,820	0,006
C1E9	8,6	7,7	173,0	0,1	47,6	46,0	48,0	24,8	0,99	75,0	18,0	-	20	2,351	<0,081	0,044	41,410	1,780	ND
C1E9	8,6	7,6	203,0	0,1	39,8	33,0	46,0	28,8	1,12	62,5	19,0	ND	ND	2,641	<0,081	0,047	42,160	1,565	0,006
C1E9	8,6	7,5	247,0	0,1	47,8	30,0	54,0	35,2	1,07	72,5	26,0	-	ND	2,008	<0,081	0,053	43,660	1,485	ND
C1E9	8,6	7,7	138,0	0,1	87,8	100,0	46,0	17,5	0,47	117,5	17,0	0,4	ND	6,186	0,241	0,091	61,640	1,480	0,007
C1E9	8,6	7,7	151,0	0,1	51,8	43,0	44,0	16,6	0,54	72,5	23,0	-	20	3,217	<0,081	0,054	59,540	1,620	0,006
C1E10	10,5	7,4	440,0	0,2	81,0	151,0	88,0	91,0	0,61	135,0	35,0	ND	20	4,637	0,166	0,080	72,890	1,665	0,006
C1E10	11,7	7,7	222,0	0,1	79,6	148,0	56,0	43,0	0,30	105,0	17,0	-	20	3,888	0,137	0,058	64,140	1,870	0,006
C1E10	11,8	7,7	184,0	0,1	56,4	68,0	44,0	58,0	0,49	57,5	15,0	0,9	ND	2,330	<0,081	0,038	65,150	1,970	ND
C1E10	11,8	7,6	203,0	0,1	30,5	28,0	50,0	33,5	0,77	55,0	16,0	-	10	2,157	<0,081	0,035	65,470	1,680	0,004
C1E10	11,8	8,1	113,0	0,1	59,1	110,0	36,0	17,5	0,46	50,0	7,4	ND	ND	3,053	<0,081	0,036	63,040	1,560	0,005
C1E10	11,9	7,8	133,0	0,1	23,9	31,0	38,0	15,8	0,60	25,0	5,5	-	ND	1,633	ND	0,023	69,500	1,915	0,006
C1E10	11,9	7,7	147,0	0,1	29,1	28,0	44,0	17,5	0,74	25,0	10,0	ND	ND	1,415	ND	0,022	67,150	1,700	ND
C1E10	11,9	7,7	166,0	0,1	24,7	27,0	48,0	21,3	0,86	32,5	6,6	-	10	1,356	ND	0,024	68,180	1,600	ND
C2E1	17,0	6,1	225,0	0,1	107,0	642,0	100,2	85,0	0,91	303,1	25,0	2,9	<5	9,903	0,531	0,178	48,828	0,049	ND
C2E1	17,0	6,6	147,3	0,1	66,1	112,0	63,4	45,7	0,29	91,5	12,0	-	ND	4,196	0,205	0,047	22,448	0,022	ND
C2E1	17,0	6,9	66,8	0,1	20,9	34,0	40,9	11,7	<0,16	46,7	2,2	<1,0	ND	1,275	<0,081	0,035	<0,018	<0,586	<0,004
C2E1	16,8	6,9	87,1	0,1	14,3	16,0	38,9	11,6	<0,16	34,4	3,1	-	ND	0,652	<0,081	0,019	ND	ND	ND
C2E1	16,8	7,0	130,2	0,1	20,8	17,5	49,1	32,4	<0,16	30,0	3,8	1,3	ND	0,939	<0,081	0,024	<0,018	<0,586	ND

Evento	Temp	pH	Cond	Sal	Turv	SST	Dureza	Cloretos	P total	CQO	COT	O&G	CBO ₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total	Cd total	Cr total
	°C	Escala Sørensen	µS/cm	g/L	FNU	mg/L	mg/L (CaCO ₃)	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
C2E1	16,9	7,0	95,4	0,1	36,4	45,5	49,1	16,7	<0,16	31,0	6,3	-	ND	1,184	0,082	0,032	<0,018	<0,586	ND
C2E1	16,8	7,2	121,4	0,1	19,8	11,5	49,1	18,2	<0,16	19,4	6,8	<1,0	ND	0,664	<0,081	0,018	ND	ND	ND
C2E1	16,8	7,1	170,7	0,1	14,5	8,5	73,6	21,8	<0,16	19,4	4,3	-	ND	0,525	<0,081	<0,015	<0,018	<0,586	ND
C2E2	8,7	7,1	240,0	0,1	82,1	470,0	65,4	103,3	ND	169,4	6,7	1,2	-	11,658	0,514	0,201	63,928	0,064	<0,004
C2E2	8,0	7,3	58,6	0,1	10,1	54,0	34,8	14,0	ND	22,3	1,7	-	-	0,901	0,097	0,024	<0,018	<0,586	ND
C2E2	8,2	7,1	122,5	0,1	6,9	43,5	34,8	26,5	ND	17,4	3,8	ND	-	0,395	<0,081	<0,015	ND	ND	ND
C2E2	8,4	7,1	185,0	0,1	7,1	14,5	57,3	52,5	ND	19,4	4,6	-	-	<0,395	<0,081	<0,015	ND	ND	ND
C2E2	8,1	7,1	207,0	0,1	4,3	22,0	61,4	63,7	1,00	19,4	7,6	ND	-	<0,395	<0,081	<0,015	ND	ND	ND
C2E2	7,9	7,1	204,0	0,1	4,3	10,5	82,8	60,7	2,00	14,5	4,0	-	-	<0,395	<0,081	<0,015	<0,018	<0,586	ND
C2E2	7,7	7,1	198,0	0,1	3,7	<5,0	74,6	56,8	3,00	12,6	5,7	-	-	ND	<0,081	<0,015	ND	ND	ND
C2E3	14,5	6,1	175,3	0,1	96,8	500,0	79,0	27,4	0,27	240,0	19,0	2,5	17	10,148	0,584	0,210	49,918	0,050	ND
C2E3	14,3	6,6	79,7	0,1	24,7	35,0	54,1	12,6	<0,16	60,0	9,1	-	ND	0,893	0,105	0,049	<0,018	<0,586	<0,004
C2E3	14,1	6,5	110,3	0,1	18,2	14,5	56,2	14,2	<0,16	60,0	5,6	<1,0	ND	0,519	<0,081	0,022	ND	ND	ND
C2E3	14,1	6,6	129,2	0,1	21,3	14,0	68,6	18,0	<0,16	55,0	5,7	-	7	0,619	0,092	0,024	ND	ND	ND
C2E3	14,1	6,7	156,7	0,1	21,0	9,0	87,4	18,9	<0,16	40,0	6,0	<1,0	ND	ND	<0,081	<0,015	ND	ND	ND
C2E3	14,1	6,7	166,7	0,1	19,7	8,5	93,6	19,1	0,19	30,0	5,8	-	13	0,481	<0,081	0,019	ND	ND	ND
C2E3	14,1	6,7	174,1	0,1	18,0	<5,0	85,3	19,0	0,18	35,0	6,2	ND	7	ND	<0,081	<0,015	ND	ND	ND
C2E3	14,1	6,8	178,9	0,1	17,0	<5,0	77,0	18,9	0,18	45,0	6,6	-	13	<0,395	0,084	0,015	ND	ND	ND
C2E4	12,9	6,8	216,0	0,1	17,9	36,0	143,5	33,7	<0,16	60,0	7,8	<1,0	ND	1,053	0,092	0,039	<0,018	<0,586	ND
C2E4	12,9	6,8	216,0	0,1	17,9	36,0	143,5	33,7	<0,16	60,0	7,0	-	ND	0,884	<0,081	0,035	<0,018	<0,586	ND
C2E4	12,8	6,7	213,0	0,1	16,9	27,0	81,1	33,5	<0,16	50,0	7,7	<1,0	7	0,800	<0,081	0,027	<0,018	<0,586	ND
C2E4	12,8	6,7	213,0	0,1	16,9	27,0	81,1	33,5	<0,16	50,0	5,7	-	7	0,771	<0,081	0,032	<0,018	<0,586	ND
C2E4	12,9	6,6	191,0	0,1	14,9	17,0	70,7	29,8	<0,16	50,0	11,0	<1,0	ND	0,835	<0,081	0,026	<0,018	<0,586	ND
C2E4	12,9	6,6	191,0	0,1	14,9	17,0	70,7	29,8	<0,16	50,0	8,2	-	ND	0,567	<0,081	0,050	<0,018	<0,586	ND
C2E4	12,9	6,6	191,0	0,1	14,9	17,0	70,7	29,8	<0,16	50,0	4,8	<1,0	ND	0,399	<0,081	0,021	ND	ND	ND
C2E4	13,0	6,1	121,4	0,1	11,6	11,0	54,1	18,5	<0,16	30,0	6,6	-	7	0,502	<0,081	0,015	ND	ND	ND
C2E5	14,0	6,7	182,3	0,1	14,0	21,0	91,5	14,1	<0,16	39,7	12,0	<1,0	-	0,611	<0,081	0,021	<0,018	<0,586	ND
C2E5	14,0	6,8	177,2	0,1	12,5	8,0	106,1	16,0	<0,16	34,7	12,0	-	-	0,474	<0,081	0,019	ND	ND	ND
C2E5	14,0	6,9	170,3	0,1	15,3	15,0	108,2	15,3	<0,16	29,8	9,6	<1,0	-	0,506	<0,081	0,021	<0,018	<0,586	ND
C2E5	14,0	7,1	176,0	0,1	10,6	8,0	99,8	15,8	<0,16	14,9	8,7	-	-	0,420	<0,081	0,016	ND	ND	ND
C2E5	14,0	7,1	151,3	0,1	17,4	23,0	79,0	18,0	<0,16	34,7	6,1	<1,0	-	0,969	<0,081	0,027	<0,018	<0,586	ND
C2E5	13,8	7,2	132,4	0,1	20,0	31,0	70,7	17,9	<0,16	19,8	12,0	-	-	1,355	0,086	0,035	<0,018	<0,586	ND
C2E5	13,9	7,2	126,3	0,1	15,2	10,0	81,1	18,0	<0,16	24,8	7,7	-	-	0,755	<0,081	0,019	ND	ND	ND
C2E6	14,1	8,9	753,0	0,4	32,0	126,0	40,0	45,6	1,18	287,7	95,0	ND	25	1,268	0,177	0,584	42,964	0,043	ND
C2E6	13,5	8,9	839,0	0,4	27,8	60,0	44,0	44,9	1,32	342,2	98,0	-	30	1,725	0,635	0,747	50,014	0,050	ND
C2E6	13,4	8,9	816,0	0,4	26,1	88,0	40,0	44,7	1,21	317,4	108,0	<1,0	25	1,212	0,159	0,708	47,434	0,047	ND
C2E6	13,3	8,9	786,0	0,4	27,8	68,0	34,0	41,3	1,23	302,6	79,0	-	25	1,020	0,145	0,708	45,494	0,045	ND
C2E6	13,3	8,8	776,0	0,4	25,6	72,0	36,0	41,8	1,25	292,6	116,0	<1,0	20	1,128	0,152	0,418	47,114	0,047	ND
C2E6	13,5	8,8	757,0	0,4	27,6	84,0	34,0	38,3	1,07	272,8	96,0	-	25	1,060	0,159	0,562	45,824	0,046	ND
C2E6	13,5	8,7	745,0	0,4	26,2	84,0	36,0	36,5	1,27	272,8	88,0	<1,0	20	1,173	0,176	0,709	42,084	0,042	ND

Evento	Temp	pH	Cond	Sal	Turv	SST	Dureza	Cloretos	P total	CQO	COT	O&G	CBO ₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total	Cd total	Cr total
	°C	Escala Sørensen	µS/cm	g/L	FNU	mg/L	mg/L (CaCO ₃)	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
C2E6	13,8	8,7	748,0	0,4	21,4	80,0	34,0	36,2	1,10	267,8	99,0	-	25	1,153	0,167	0,641	46,584	0,047	ND
C2E7	9,3	6,1	380,0	0,2	25,6	39,0	100,4	49,9	0,27	83,6	19,0	1,6	ND	1,447	0,141	0,056	<0,018	<0,586	ND
C2E7	9,3	6,1	381,0	0,2	22,6	31,0	100,8	43,1	0,24	64,0	15,0	-	<5	1,235	0,123	0,052	<0,018	<0,586	ND
C2E7	9,3	6,2	389,0	0,2	24,7	31,0	80,0	42,6	0,25	64,0	14,0	1,1	10	1,137	0,137	0,049	<0,018	<0,586	ND
C2E7	9,3	6,3	359,0	0,2	21,1	35,0	84,0	48,2	0,22	68,9	15,0	-	<5	1,147	0,137	0,046	<0,018	<0,586	ND
C2E7	9,3	6,4	342,0	0,2	19,7	28,0	84,0	40,2	0,22	59,0	21,0	<1,0	<5	1,554	0,106	0,041	<0,018	<0,586	ND
C2E7	9,4	6,5	320,0	0,2	19,1	25,0	76,0	32,5	0,23	59,0	20,0	-	<5	1,048	0,113	0,042	<0,018	<0,586	ND
C2E7	9,5	6,6	313,0	0,2	18,6	22,0	74,0	31,4	0,18	59,0	15,0	<1,0	20	0,992	0,099	0,040	<0,018	<0,586	ND
C2E7	9,5	6,6	295,0	0,1	13,8	15,0	58,0	30,5	0,17	39,4	12,0	-	15	0,632	0,103	0,036	<0,018	<0,586	<0,004
C2E8	10,4	6,3	259,0	0,1	11,5	22,0	60,0	23,3	<0,16	19,7	4,5	<1,0	-	0,799	0,089	0,023	<0,018	<0,586	ND
C2E8	10,2	6,4	261,0	0,1	10,0	9,0	60,0	24,1	<0,16	14,8	3,8	-	-	0,418	<0,081	<0,015	ND	ND	ND
C2E8	10,2	6,4	261,0	0,1	10,0	9,0	60,0	24,1	<0,16	14,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2E8	10,2	6,4	261,0	0,1	10,0	9,0	60,0	24,1	<0,16	14,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2E8	10,8	6,6	264,0	0,1	8,9	6,0	60,4	21,6	<0,16	<10,0	2,9	ND	-	<0,395	<0,081	<0,015	ND	ND	ND
C2E8	10,8	6,6	264,0	0,1	8,9	6,0	60,4	21,6	<0,16	<10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2E8	10,8	6,6	264,0	0,1	8,9	6,0	60,4	21,6	<0,16	<10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2E8	10,2	6,7	264,0	0,1	9,3	7,0	60,0	19,1	<0,16	<10,0	4,7	-	-	0,533	<0,081	0,050	ND	ND	-
C2E9	6,8	7,1	525,0	0,2	56,1	65,5	92,0	61,5	<0,16	118,1	13,0	<1,0	-	2,601	0,168	0,052	21,921	0,022	ND
C2E9	7,3	7,2	508,0	0,2	54,8	57,0	88,0	66,2	<0,16	113,2	25,0	-	-	2,684	0,185	0,051	21,791	0,022	0,010
C2E9	8,0	7,3	475,0	0,2	58,7	48,5	84,0	59,8	<0,16	73,8	12,0	<1,0	-	2,671	0,152	0,047	20,971	0,021	<0,004
C2E9	8,1	7,3	482,0	0,2	55,3	65,0	86,0	60,4	<0,16	64,0	28,0	-	-	2,328	0,139	0,045	18,721	0,019	ND
C2E9	7,6	7,3	519,0	0,2	49,6	46,0	98,0	59,1	0,17	59,0	26,0	<1,0	-	2,343	0,154	0,046	19,551	0,020	ND
C2E9	7,7	7,4	415,0	0,2	43,5	39,0	84,0	52,5	<0,16	49,8	11,0	-	-	1,690	0,123	0,071	<0,018	<0,586	ND
C2E9	7,7	7,5	264,0	0,1	45,7	35,0	60,0	51,6	<0,16	44,9	16,0	<1,0	-	2,316	0,122	0,045	<0,018	<0,586	ND
C2E9	7,7	7,5	253,0	0,1	35,3	39,0	56,0	50,4	<0,16	40,0	12,0	-	-	1,756	0,098	0,038	<0,018	<0,586	ND
C2E10	9,1	7,3	286,0	0,1	7,0	13,0	90,0	-	0,17	10,7	8,6	ND	-	0,466	<0,081	<0,015	ND	ND	ND
C2E10	8,9	7,2	287,0	0,1	10,0	15,0	88,0	-	<0,16	<10,0	7,7	-	-	0,558	0,106	0,022	<0,018	<0,586	ND
C2E10	8,9	7,2	299,0	0,1	9,8	10,0	86,0	-	<0,16	ND	6,1	<1,0	-	0,468	<0,081	0,018	<0,018	<0,586	ND
C2E10	8,9	7,3	301,0	0,1	21,0	23,0	82,0	-	<0,16	30,3	8,8	-	-	0,875	0,090	0,022	<0,018	<0,586	ND
C2E10	8,9	7,3	284,0	0,1	21,1	17,0	78,0	-	<0,16	30,3	3,2	<1,0	-	0,712	0,086	0,021	<0,018	<0,586	ND
C2E10	9,1	7,3	285,0	0,1	20,2	18,0	68,0	-	<0,16	25,4	5,3	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C2E10	8,9	7,3	299,0	0,1	14,8	16,0	70,0	-	<0,16	15,6	9,5	ND	-	0,433	<0,081	0,018	ND	ND	ND
C2E10	9,1	7,3	282,0	0,1	20,8	19,0	68,0	-	<0,16	25,4	4,0	-	-	0,799	0,091	0,029	<0,018	<0,586	ND
C3E1	15,3	7,4	1288,0	0,6	18,0	97,0	68,4	324,1	1,65	240,0	81,6	<1,0	75	0,967	0,177	0,329	33,000	0,033	0,005
C3E1	16,9	7,4	1140,0	0,5	15,3	45,0	41,8	254,9	1,25	222,5	160,3	-	75	0,879	0,143	0,501	28,000	0,028	0,006
C3E1	16,5	7,5	576,0	0,3	10,2	18,0	22,8	89,4	0,40	110,0	53,3	<1,0	30	0,533	0,122	0,324	<0,018	<0,586	<0,004
C3E1	16,6	7,5	381,0	0,2	8,7	14,0	6,5	58,0	0,31	55,0	29,3	-	10	<0,395	0,098	0,205	<0,018	<0,586	<0,004
C3E1	17,3	7,5	145,9	0,1	7,3	14,0	6,5	21,8	0,26	42,5	8,8	ND	ND	0,525	0,107	0,084	ND	ND	<0,004
C3E1	17,0	7,6	203,0	0,1	11,7	12,0	6,5	26,1	0,28	15,0	9,8	-	ND	0,600	0,091	0,067	ND	ND	<0,004
C3E1	17,6	7,7	186,3	0,1	13,9	16,0	6,5	22,8	0,22	12,5	8,6	ND	ND	0,841	0,149	0,041	ND	ND	<0,004

Evento	Temp	pH	Cond	Sal	Turv	SST	Dureza	Cloretos	P total	CQO	COT	O&G	CBO ₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total	Cd total	Cr total
	°C	Escala Sørensen	µS/cm	g/L	FNU	mg/L	mg/L (CaCO ₃)	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
C3E1	17,8	7,8	237,0	0,1	15,3	12,0	6,5	29,4	0,21	20,0	22,7	-	<5	0,727	<0,081	0,039	ND	ND	<0,004
C3E2	14,7	7,0	389,0	0,2	28,4	100,0	26,6	131,9	ND	101,4	15,9	ND	-	2,197	0,174	0,099	<0,018	<0,586	<0,004
C3E2	14,0	7,3	365,0	0,2	20,1	43,0	22,8	88,5	ND	86,6	9,4	-	-	1,250	0,123	0,083	<0,018	<0,586	<0,004
C3E2	13,8	7,5	183,1	0,1	9,9	11,0	13,3	63,6	1,00	22,6	6,6	ND	-	0,500	<0,081	0,027	ND	ND	<0,004
C3E2	13,8	7,5	234,0	0,1	5,7	<5,0	6,5	57,1	2,00	17,7	7,3	-	-	ND	<0,081	0,021	ND	ND	ND
C3E2	14,0	7,6	252,0	0,1	3,9	<5,0	6,5	44,0	3,00	22,6	6,5	ND	-	ND	<0,081	0,033	ND	ND	ND
C3E2	14,1	7,6	269,0	0,1	2,8	<5,0	6,5	22,7	4,00	12,8	5,8	-	-	ND	<0,081	0,024	ND	ND	ND
C3E2	13,8	7,6	280,0	0,1	2,1	ND	6,5	19,1	5,00	12,8	5,8	ND	-	ND	<0,081	0,019	ND	ND	<0,004
C3E2	13,7	7,7	298,0	0,1	20,7	ND	6,5	16,7	4,00	12,8	8,6	-	-	ND	<0,081	0,023	ND	ND	ND
C3E3	17,4	7,6	764,0	0,4	15,5	28,0	87,6	140,6	1,01	204,2	57,3	<1,0	-	0,655	0,118	0,197	<0,018	<0,586	<0,004
C3E3	17,1	7,7	498,0	0,2	11,9	16,0	86,5	84,1	0,93	143,8	43,7	-	-	<0,395	0,085	0,176	<0,018	<0,586	<0,004
C3E3	17,0	7,8	178,8	0,1	7,8	12,0	71,4	18,1	0,37	37,1	10,1	ND	-	ND	<0,081	0,059	ND	ND	<0,004
C3E3	16,9	7,6	311,0	0,2	7,4	10,0	73,3	32,8	0,25	55,7	17,9	-	-	0,967	<0,081	0,068	ND	ND	ND
C3E3	16,9	7,6	396,0	0,2	23,1	25,0	84,6	51,8	0,18	97,4	23,5	ND	-	1,362	0,094	0,128	<0,018	<0,586	<0,004
C3E3	16,9	7,9	125,9	0,1	20,3	48,0	99,6	6,2	<0,16	41,8	8,4	-	-	1,270	0,091	0,063	ND	ND	0,006
C3E3	16,7	7,9	55,6	ND	15,9	41,0	101,5	<4,3	<0,16	27,8	10,6	<1,0	-	0,683	0,134	0,037	ND	ND	<0,004
C3E3	16,6	7,9	107,6	0,1	16,5	20,0	101,5	5,2	<0,16	37,1	4,6	-	-	0,683	<0,081	0,038	ND	ND	<0,004
C3E4	15,6	6,3	238,0	0,1	9,9	17,0	62,0	19,5	0,39	32,5	7,7	ND	ND	0,496	<0,081	0,062	ND	ND	ND
C3E4	15,2	6,5	208,0	0,1	18,5	26,0	71,4	21,4	0,32	46,4	8,8	-	ND	1,182	0,104	0,077	<0,018	<0,586	<0,004
C3E4	15,2	6,7	93,9	ND	9,6	27,0	47,0	8,6	0,19	23,2	4,3	ND	ND	0,716	<0,081	0,034	ND	ND	<0,004
C3E4	15,4	6,9	115,2	0,1	13,8	38,0	47,0	9,0	<0,16	32,5	22,6	-	ND	1,496	<0,081	0,058	ND	ND	<0,004
C3E4	15,4	7,0	138,5	0,1	9,9	11,0	56,4	9,5	<0,16	13,9	4,1	ND	<5	0,446	ND	0,031	ND	ND	ND
C3E4	15,4	7,0	158,0	0,1	8,4	9,0	48,9	9,5	<0,16	<10,0	4,5	-	ND	<0,395	ND	0,020	ND	ND	ND
C3E4	15,4	7,0	172,7	0,1	7,1	7,0	69,6	8,6	<0,16	<10,0	4,2	ND	ND	ND	0,140	0,017	ND	ND	ND
C3E4	15,4	7,1	183,1	0,1	5,4	11,0	71,4	10,5	<0,16	13,9	3,7	-	<5	ND	0,330	0,018	ND	ND	ND
C3E5	14,3	6,1	390,0	0,2	29,1	52,0	86,5	63,7	0,25	118,6	7,7	<1,0	ND	1,579	0,140	0,044	<0,018	<0,586	<0,004
C3E5	14,3	6,6	396,0	0,2	49,4	170,0	105,3	62,7	0,22	150,5	16,8	-	ND	4,644	0,330	0,041	19,000	0,019	0,004
C3E5	14,4	6,8	440,0	0,2	37,8	70,0	84,6	72,2	<0,16	104,9	18,7	ND	ND	2,395	0,191	0,086	<0,018	<0,586	<0,004
C3E5	14,4	7,0	243,0	0,1	14,9	25,0	94,0	26,1	<0,16	22,8	6,2	-	ND	0,583	0,115	0,771	ND	ND	ND
C3E5	14,3	7,1	286,0	0,1	13,7	20,0	152,3	37,5	<0,16	18,2	5,5	ND	ND	<0,395	<0,081	0,028	ND	ND	ND
C3E5	14,5	7,1	387,0	0,2	9,4	10,0	171,1	46,6	<0,16	27,4	7,6	-	ND	ND	<0,081	0,027	<0,018	<0,586	ND
C3E5	14,4	7,2	412,0	0,2	6,4	6,0	206,8	51,3	<0,16	13,7	8,4	ND	ND	ND	<0,081	0,024	ND	ND	ND
C3E5	14,4	7,4	451,0	0,2	2,4	<5,0	208,7	52,7	<0,16	ND	7,6	-	ND	ND	<0,081	0,023	<0,018	<0,586	ND
C3E6	14,0	6,8	227,0	0,1	29,6	54,0	165,4	27,6	0,24	18,2	10,1	ND	-	3,024	0,209	0,083	<0,018	<0,586	<0,004
C3E6	14,1	6,9	150,9	0,1	5,1	13,0	126,0	11,4	<0,16	18,2	4,0	-	-	ND	<0,081	0,111	ND	ND	<0,004
C3E6	14,1	6,8	68,2	ND	2,1	<5,0	122,2	10,0	<0,16	<10,0	2,6	ND	-	ND	ND	0,022	ND	ND	ND
C3E6	14,2	6,9	222,0	0,1	2,5	<5,0	118,4	<4,3	<0,16	ND	1,7	-	-	ND	ND	<0,015	ND	ND	ND
C3E7	17,1	7,1	97,1	0,1	3,6	ND	30,1	<4,3	<0,16	36,5	-	-	-	ND	0,084	<0,015	ND	ND	ND
C3E7	17,2	7,2	86,0	ND	3,4	<5,0	22,6	<4,3	<0,16	<10,0	-	-	-	ND	ND	0,017	ND	ND	<0,004
C3E7	17,2	7,2	78,1	ND	2,4	<5,0	15,0	<4,3	<0,16	<10,0	-	-	-	ND	ND	<0,015	ND	ND	ND

Evento	Temp	pH	Cond	Sal	Turv	SST	Dureza	Cloretos	P total	CQO	COT	O&G	CBO ₅	Fe total	Zn total	Cu total	Pb total	Cd total	Cr total
	°C	Escala Sørensen	µS/cm	g/L	FNU	mg/L	mg/L (CaCO ₃)	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg O ₂ /L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
C3E7	17,2	7,3	106,7	0,1	1,3	ND	13,2	<4,3	<0,16	ND	-	-	-	ND	ND	<0,015	ND	ND	ND
C3E8	14,1	6,7	254,0	0,1	22,2	26,0	45,1	32,8	0,23	36,5	8,0	<1,0	-	0,514	<0,081	0,028	<0,018	<0,586	ND
C3E8	14,1	6,9	234,0	0,1	10,4	10,0	35,7	26,1	<0,16	27,4	7,2	-	-	<0,395	<0,081	0,023	<0,018	<0,586	<0,004
C3E8	14,2	6,9	90,3	ND	6,9	16,0	26,3	ND	<0,16	22,8	2,3	<1,0	-	ND	ND	<0,015	ND	ND	ND
C3E8	14,2	7,0	105,3	ND	5,1	6,0	20,7	<4,3	<0,16	27,4	2,7	-	-	ND	ND	<0,015	ND	ND	ND
C3E8	14,2	7,0	80,1	ND	4,3	<5,0	11,3	<4,3	<0,16	18,2	1,6	ND	-	ND	ND	<0,015	ND	ND	ND
C3E8	14,2	7,0	130,6	0,1	5,4	<5,0	22,6	<4,3	<0,16	<10,0	1,8	-	-	ND	ND	<0,015	ND	ND	<0,004
C3E8	14,2	7,1	96,9	ND	20,3	32,0	18,8	10,0	<0,16	68,4	2,5	-	-	1,248	<0,081	0,063	<0,018	<0,586	0,006
C3E9	9,0	7,3	346,0	0,2	76,1	124,0	77,1	51,8	1,74	144,5	17,2	1,0	25	4,824	0,343	0,123	19,000	0,019	0,007
C3E9	9,2	7,8	295,0	0,1	71,4	52,0	75,2	48,0	1,29	123,8	16,1	-	15	3,609	0,237	0,104	<0,018	<0,586	0,006
C3E9	9,4	8,2	266,0	0,1	58,3	40,0	73,3	30,4	1,19	129,0	13,1	1,2	<5	3,007	0,205	0,092	<0,018	<0,586	0,006
C3E9	9,4	8,2	214,0	0,1	49,4	50,0	56,4	20,4	0,69	113,5	11,1	-	<5	1,930	0,128	0,070	<0,018	<0,586	0,004
C3E9	9,6	8,2	187,1	0,1	39,9	24,0	48,9	15,2	0,28	61,9	8,2	<1,0	ND	1,261	0,089	0,053	<0,018	<0,586	<0,004
C3E9	9,6	8,2	188,4	0,1	33,3	24,0	50,8	14,7	0,19	72,2	7,5	-	ND	0,915	<0,081	0,048	<0,018	<0,586	0,004
C3E9	9,5	8,2	175,9	0,1	35,8	18,0	45,1	14,3	<0,16	77,4	7,8	<1,0	ND	1,118	<0,081	0,053	<0,018	<0,586	0,007
C3E9	9,5	8,4	185,6	0,1	29,1	22,0	50,8	14,3	<0,16	56,8	8,3	-	ND	0,777	<0,081	0,038	<0,018	<0,586	0,005
C3E10	14,9	6,7	938,0	0,4	43,9	134,0	124,1	204,0	1,24	160,0	-	ND	-	2,785	0,168	0,109	26,000	0,026	<0,004
C3E10	14,9	6,9	960,0	0,5	26,4	52,0	116,6	205,5	0,80	129,0	-	-	-	1,487	0,094	0,1	21,0	0,021	<0,004

ANEXO IV Metodologias, desenvolvimentos matemáticos e respetivos testes, para os diversos modelos por RLM do caso de estudo

Nota: Conforme ficheiro de saída de resultados do IBM SPSS Statistics® (versão 21).

Índice do Anexo IV

A. IV.1	Modelação RLM Condutividade	282
A. IV.2	Modelação RLM Cloretos	285
A. IV.3	Modelação RLM SST	288
A. IV.4	Modelação RLM CQO	290
A. IV.5	Modelação RLM COT	293
A. IV.6	Modelação RLM P total	296
A. IV.7	Modelação RLM Zn total	299
A. IV.8	Modelação RLM Cu total	301

A. IV.1 Modelação RLM Condutividade

Variáveis Inseridas/Removidas^a

Modelo	Variáveis inseridas	Variáveis removidas	Método
1	LnPSA	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)
2	LnhP	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)

a. Variável Dependente: LnCond

Resumo do modelo^c

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
1	,522 ^a	,273	,245	,50351
2	,661 ^b	,437	,392	,45181

a. Preditores: (Constante), LnPSA; b. Preditores: (Constante), LnPSA, LnhP; c. Variável Dependente: LnCond

ANOVA^a

Modelo	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
1	Regressão	2,470	1	2,470	9,744 ,004 ^b
	Resíduo	6,592	26	,254	
	Total	9,062	27		
2	Regressão	3,959	2	1,979	9,696 ,001 ^c
	Resíduo	5,103	25	,204	
	Total	9,062	27		

a. Variável Dependente: LnCond; b. Preditores: (Constante), LnPSA; c. Preditores: (Constante), LnPSA, LnhP

Coefficientes^a

Modelo		Coefficientes não padronizados		Coefficientes padronizados	t	Sig.
		B	Erro Padrão	Beta		
1	(Constante)	4,339	,416		10,434	,000
	LnPSA	,304	,098	,522	3,121	,004
2	(Constante)	4,861	,420		11,567	,000
	LnPSA	,330	,088	,567	3,752	,001
	LnhP	-,422	,156	-,408	-2,700	,012

Coefficientes^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância	VIF
1	(Constante)		
	LnPSA	1,000	1,000
2	(Constante)		
	LnPSA	,988	1,012
	LnhP	,988	1,012

a. Variável Dependente: LnCond

Variáveis excluídas^a

Modelo		Beta In	t	Sig.	Correlação parcial	Estatísticas de colinearidade	
						Tolerância	VIF
1	LnhP	-,408 ^b	-2,700	,012	-,475	,988	1,012
	vVPSA	-,315 ^b	-1,969	,060	-,366	,987	1,013
	TDS	,308 ^b	1,710	,100	,324	,805	1,242
	TE	-,404 ^b	-2,589	,016	-,460	,942	1,061
2	vVPSA	-,206 ^c	-1,308	,203	-,258	,887	1,128
	TDS	,297 ^c	1,864	,075	,356	,805	1,242
	TE	-,239 ^c	-1,248	,224	-,247	,600	1,668

Variáveis excluídas^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância mínima	
1	LnhP	,988	
	vVPSA	,987	
	TDS	,805	
	TE	,942	
2	vVPSA	,887	
	TDS	,796	
	TE	,600	

a. Variável Dependente: LnCond; b. Preditores no Modelo: (Constante), LnPSA; c. Preditores no Modelo: (Constante), LnPSA, LnhP

Diagnóstico de colinearidade^a

Modelo	Dimensão	Autovalor	Índice de condição	Proporções de variância		
				(Constante)	LnPSA	LnhP
1	1	1,973	1,000	,01	,01	
	2	,027	8,625	,99	,99	
2	1	2,889	1,000	,00	,01	,01
	2	,086	5,808	,04	,16	,91
	3	,025	10,749	,96	,84	,08

a. Variável Dependente: LnCond

Estatísticas de resíduos^a

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor previsto	4,6396	6,2283	5,6025	,38291	28
Resíduo	-,97959	,79589	,00000	,43475	28
Valor Previsto Padrão	-2,515	1,634	,000	1,000	28
Resíduo Padronizado	-2,168	1,762	,000	,962	28

a. Variável Dependente: LnCond

Histograma

Variável Dependente: LnCond

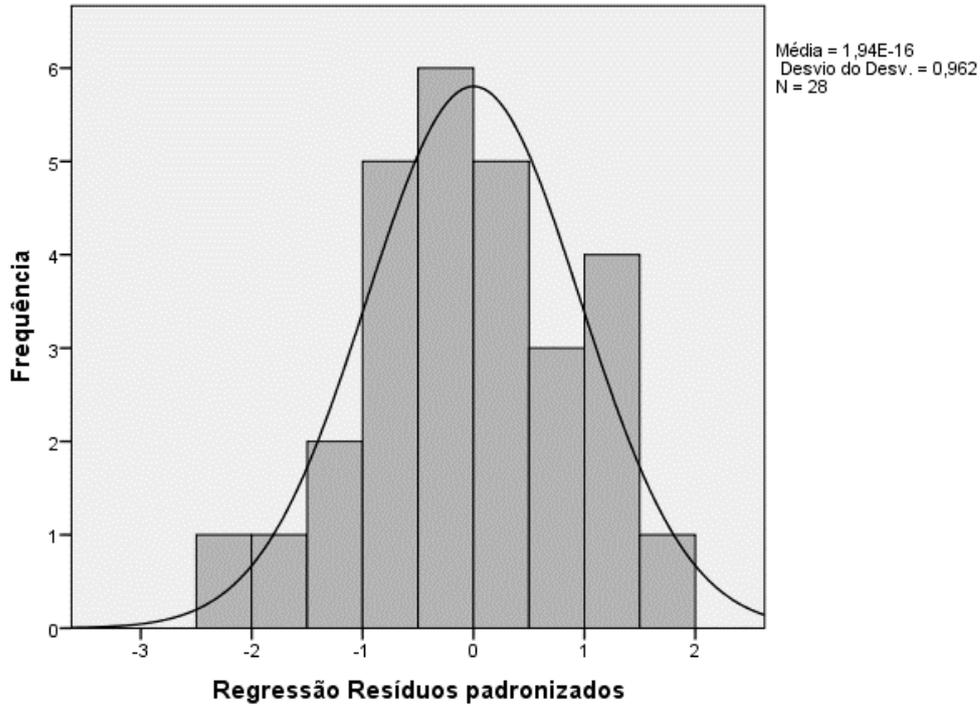
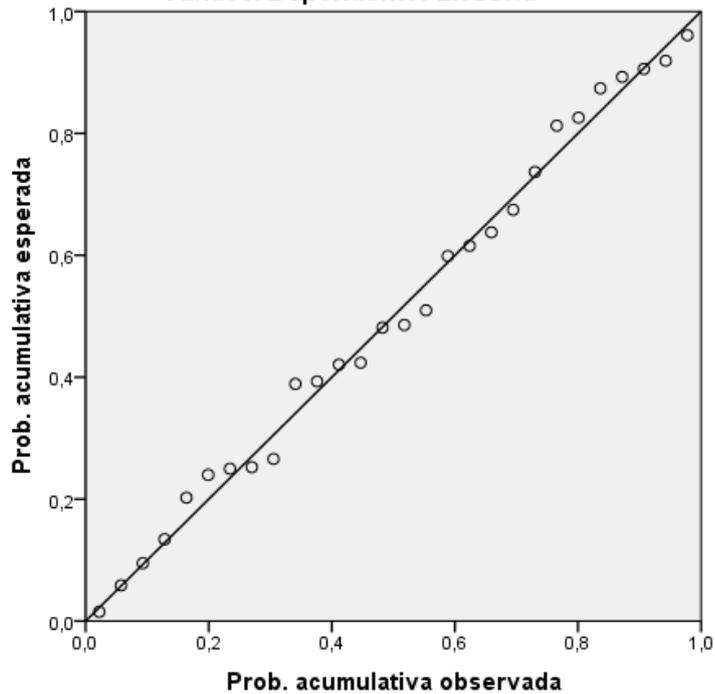
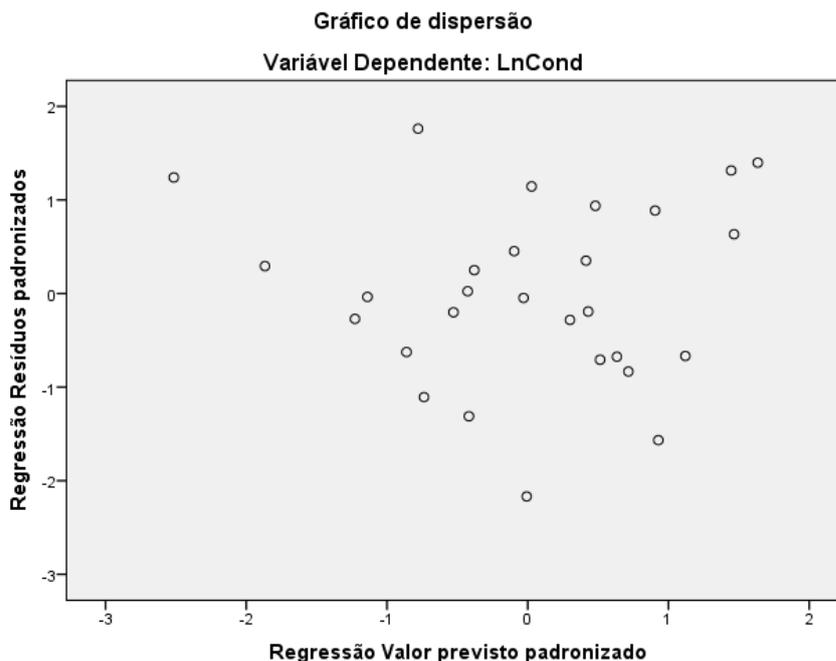


Gráfico P-P Normal de Regressão Resíduos padronizados

Variável Dependente: LnCond





A. IV.2 Modelação RLM Cloretos

Variáveis Inseridas/Removidas^a

Modelo	Variáveis inseridas	Variáveis removidas	Método
1	TE	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)

a. Variável Dependente: LnCloretos

Resumo do modelo^b

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
1	,526 ^a	,277	,248	,95225

a. Preditores: (Constante), TE; b. Variável Dependente: LnCloretos

ANOVA^a

Modelo	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.	
1	Regressão	8,691	1	8,691	9,584	,005 ^b
	Resíduo	22,669	25	,907		
	Total	31,360	26			

a. Variável Dependente: LnCloretos; b. Preditores: (Constante), TE

Coefficientes^a

Modelo	Coefficients não padronizados		Coefficients padronizados	t	Sig.	
	B	Erro Padrão	Beta			
1	(Constante)	6,049	,762		7,939	,000
	TE	-,021	,007		-,526	,005

Coefficientes^a

Modelo	Estatísticas de colinearidade	
	Tolerância	VIF
1	(Constante)	
	TE	1,000

a. Variável Dependente: LnCloretos

Variáveis excluídas^a

Modelo	Beta In	t	Sig.	Correlação parcial	Estatísticas de colinearidade	
					Tolerância	VIF
1 LnPSA	,284 ^b	1,675	,107	,323	,937	1,068
LnHP	,025 ^b	,119	,906	,024	,703	1,422
TDS	,232 ^b	1,276	,214	,252	,853	1,172

Variáveis excluídas^a

Modelo	Estatísticas de colinearidade	
	Tolerância mínima	
1 LnPSA	,937	
LnHP	,703	
TDS	,853	

a. Variável Dependente: LnCloretos; b. Preditores no Modelo: (Constante), TE

Diagnóstico de colinearidade^a

Modelo	Dimensão	Autovalor	Índice de condição	Proporções de variância	
				(Constante)	TE
1	1	1,971	1,000	,01	,01
	2	,029	8,194	,99	,99

a. Variável Dependente: LnCloretos

Estatísticas de resíduos^a

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor previsto	3,3479	5,0103	3,7456	,56234	29
Resíduo	-2,57786	1,42214	,01340	,90306	29
Valor Previsto Padrão	-,712	2,163	-,024	,973	29
Resíduo Padronizado	-2,707	1,493	,014	,948	29

a. Variável Dependente: LnCloretos

Histograma

Variável Dependente: LnCloretos

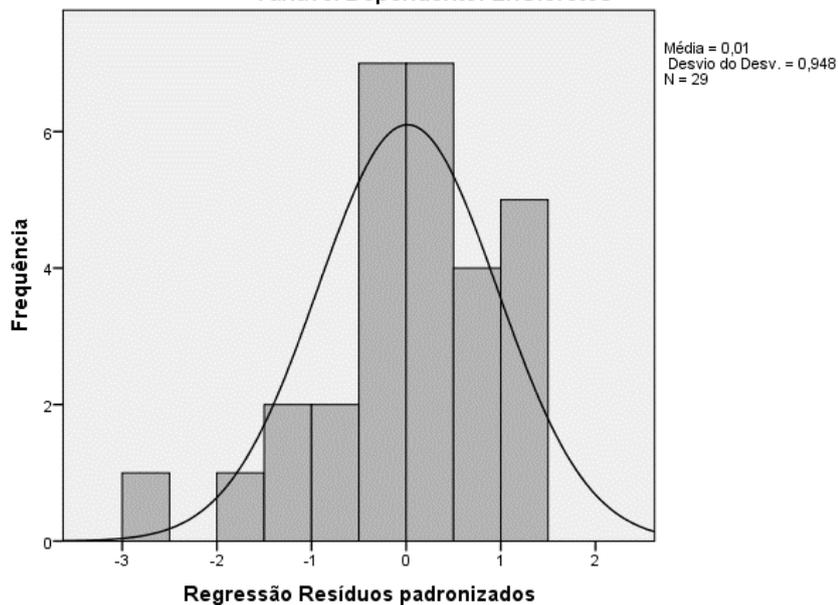


Gráfico P-P Normal de Regressão Resíduos padronizados

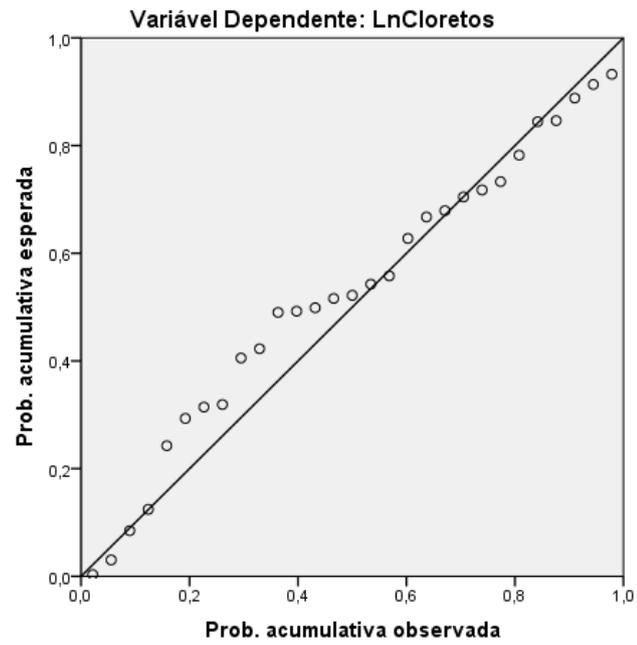
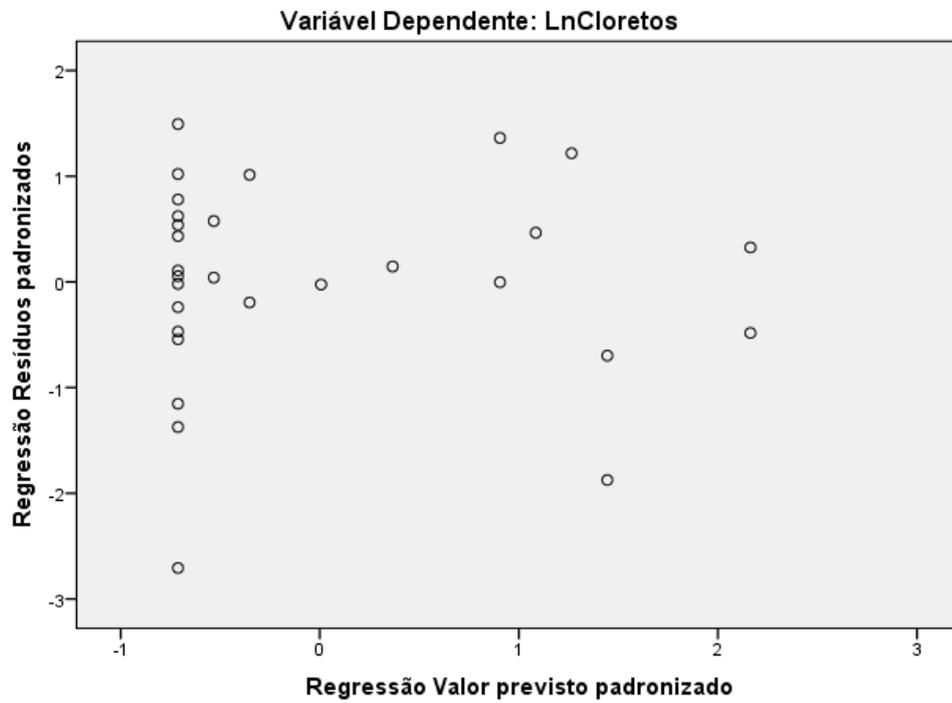


Gráfico de dispersão



A. IV.3 Modelação RLM SST

Variáveis Inseridas/Removidas^a

Modelo	Variáveis inseridas	Variáveis removidas	Método
1	LnIMaxP	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)

a. Variável Dependente: SST13

Resumo do modelo^b

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
1	,509 ^a	,259	,231	,96031

a. Preditores: (Constante), LnIMaxP; b. Variável Dependente: SST13

ANOVA^a

Modelo		Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
1	Regressão	8,388	1	8,388	9,096	,006 ^b
	Resíduo	23,977	26	,922		
	Total	32,365	27			

a. Variável Dependente: SST13; b. Preditores: (Constante), LnIMaxP

Coeficientes^a

Modelo		Coeficientes não padronizados		Coeficientes padronizados	t	Sig.
		B	Erro Padrão	Beta		
1	(Constante)	5,437	,647		8,403	,000
	LnIMaxP	,878	,291	,509	3,016	,006

Coeficientes^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância	VIF
1	(Constante)		
	LnIMaxP	1,000	1,000

a. Variável Dependente: SST13

Variáveis excluídas^a

Modelo	Beta In	t	Sig.	Correlação parcial	Estatísticas de colinearidade		
					Tolerância	VIF	
1	LnHP	-,304 ^b	-1,345	,191	-,260	,543	1,843

Variáveis excluídas^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância mínima	
1	LnHP	,543	

a. Variável Dependente: SST13; b. Preditores no Modelo: (Constante), LnIMaxP

Diagnóstico de colinearidade^a

Modelo	Dimensão	Autovalor	Índice de condição	Proporções de variância	
				(Constante)	LnIMaxP
1	1	1,960	1,000	,02	,02
	2	,040	6,987	,98	,98

a. Variável Dependente: SST13

Estatísticas de resíduos^a

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor previsto	2,7493	5,4544	3,5931	,57015	30
Resíduo	-2,53493	2,00318	-,01372	,91092	30
Valor Previsto Padrão	-1,461	3,392	,052	1,023	30
Resíduo Padronizado	-2,640	2,086	-,014	,949	30

a. Variável Dependente: SST13

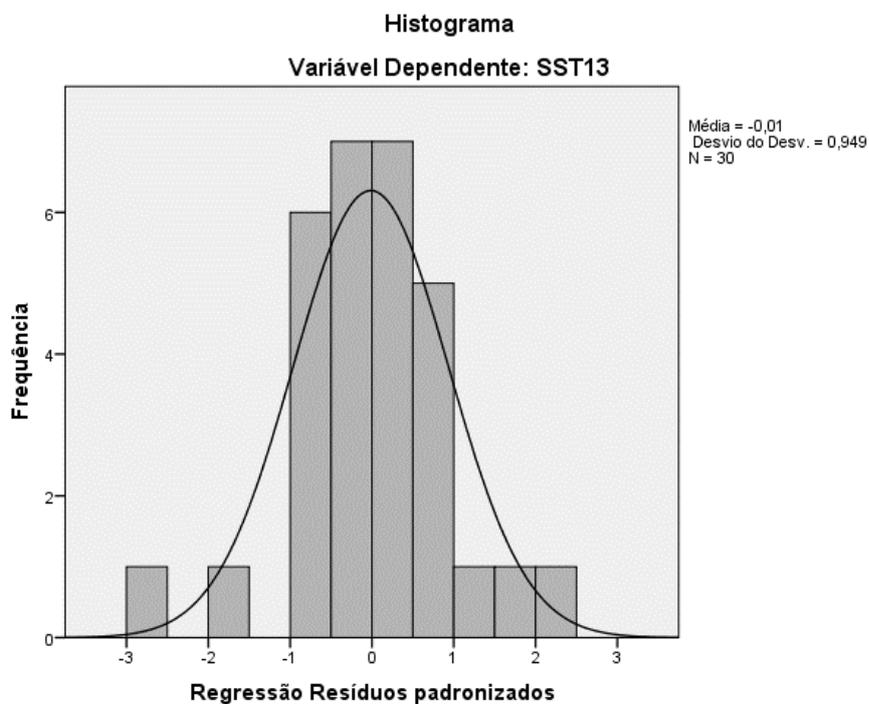
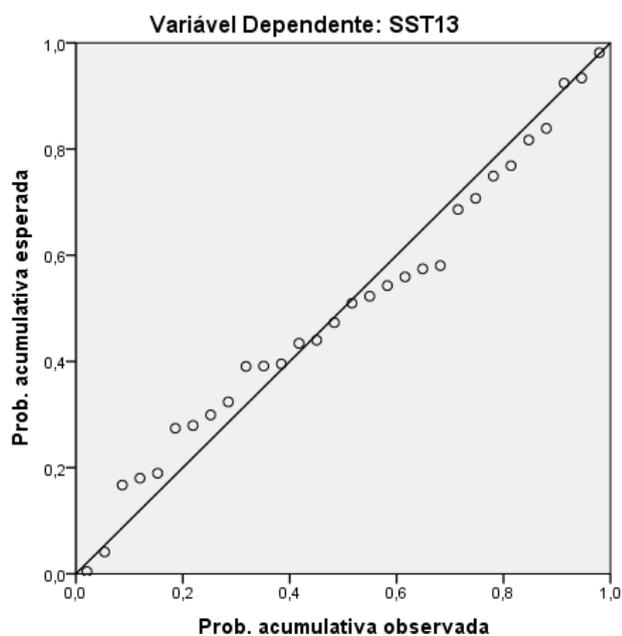
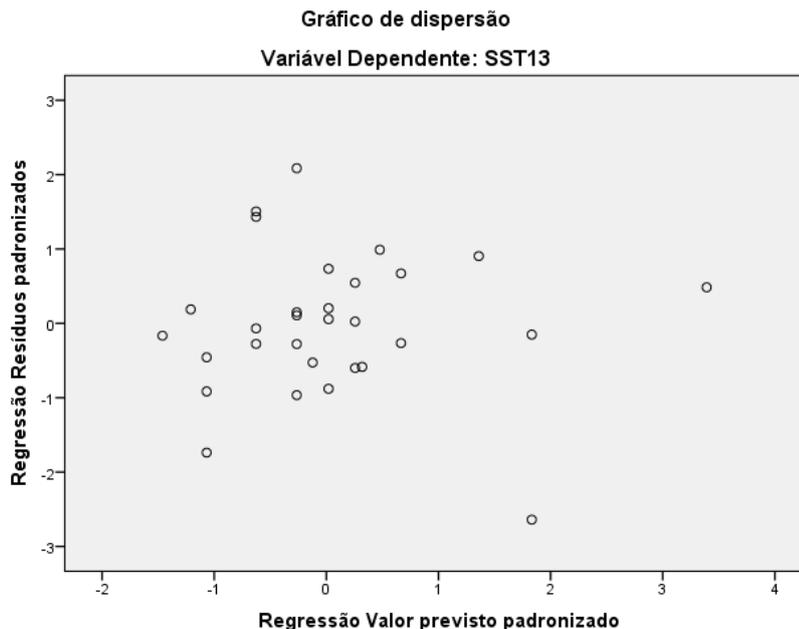


Gráfico P-P Normal de Regressão Resíduos padronizados





A. IV.4 Modelação RLM CQO

Variáveis Inseridas/Removidas^a

Modelo	Variáveis inseridas	Variáveis removidas	Método
1	LnPSA	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)
2	vVPSA	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)

a. Variável Dependente: CQO13

Resumo do modelo^c

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
1	,504 ^a	,254	,225	,81970
2	,661 ^b	,437	,392	,72637

a. Preditores: (Constante), LnPSA; b. Preditores: (Constante), LnPSA, vVPSA; c. Variável Dependente: CQO13

ANOVA^a

Modelo		Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
1	Regressão	5,944	1	5,944	8,847	,006 ^b
	Resíduo	17,470	26	,672		
	Total	23,414	27			
2	Regressão	10,223	2	5,112	9,688	,001 ^c
	Resíduo	13,190	25	,528		
	Total	23,414	27			

a. Variável Dependente: CQO13; b. Preditores: (Constante), LnPSA; c. Preditores: (Constante), LnPSA, vVPSA

Coefficientes^a

Modelo		Coefficients não padronizados		Coefficients padronizados	t	Sig.
		B	Erro Padrão	Beta		
1	(Constante)	2,133	,677		3,151	,004
	LnPSA	,472	,159	,504	2,974	,006
2	(Constante)	2,974	,669		4,448	,000
	LnPSA	,426	,142	,454	3,006	,006
	vVPSA	-,068	,024	-,430	-2,848	,009

Coefficientes^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância	VIF
1	(Constante)		
	LnPSA	1,000	1,000
2	(Constante)		
	LnPSA	,987	1,013
	vVPSA	,987	1,013

a. Variável Dependente: CQO13

Variáveis excluídas^a

Modelo		Beta In	t	Sig.	Correlação parcial	Estatísticas de colinearidade	
						Tolerância	VIF
1	vVPSA	-,430 ^b	-2,848	,009	-,495	,987	1,013
	LnhP	-,153 ^b	-,897	,378	-,177	,988	1,012
2	LnhP	-,019 ^c	-,114	,910	-,023	,888	1,126

Variáveis excluídas^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância mínima	
1	vVPSA		,987
	LnhP		,988
2	LnhP		,887

a. Variável Dependente: CQO13; b. Preditores no Modelo: (Constante), LnPSA; c. Preditores no Modelo: (Constante), LnPSA, vVPSA

Diagnóstico de colinearidade^a

Modelo	Dimensão	Autovalor	Índice de condição	Proporções de variância		
				(Constante)	LnPSA	vVPSA
1	1	1,973	1,000	,01	,01	
	2	,027	8,625	,99	,99	
2	1	2,766	1,000	,01	,01	,03
	2	,210	3,631	,02	,06	,86
	3	,024	10,743	,98	,94	,11

a. Variável Dependente: CQO13

Estatísticas de resíduos^a

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor previsto	3,0087	5,2451	4,1301	,60986	30
Resíduo	-1,57814	2,06122	,05055	,78035	30
Valor Previsto Padrão	-1,763	1,871	,059	,991	30
Resíduo Padronizado	-2,173	2,838	,070	1,074	30

a. Variável Dependente: CQO13

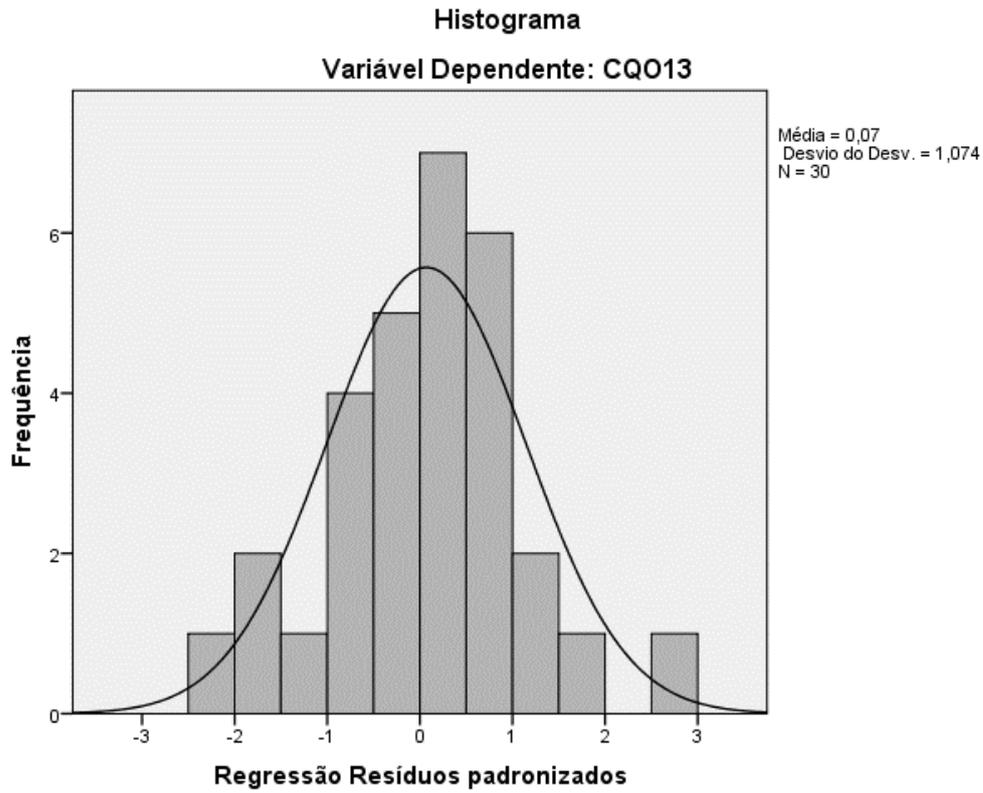
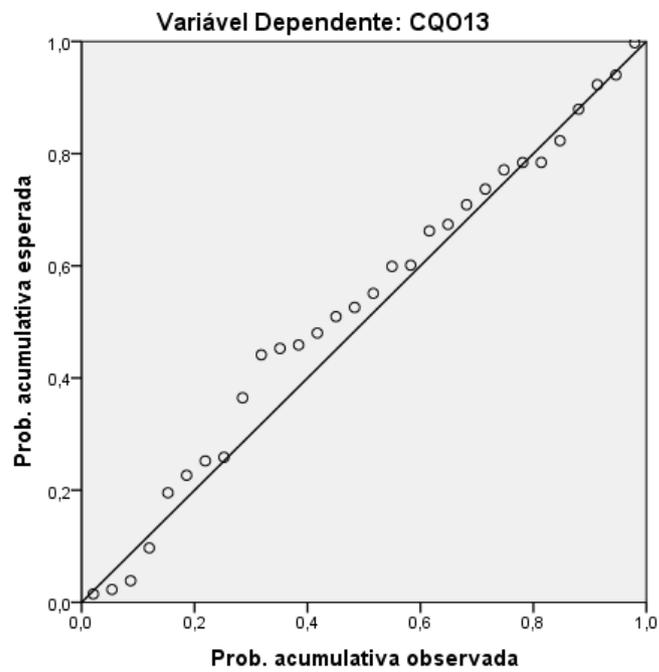
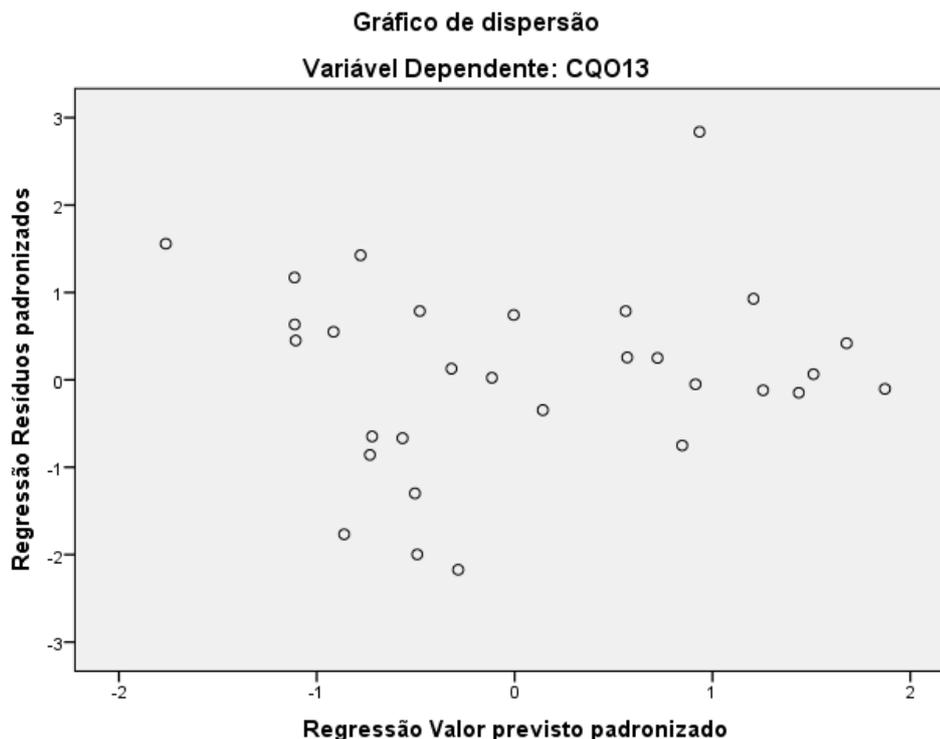


Gráfico P-P Normal de Regressão Resíduos padronizados





A. IV.5 Modelação RLM COT

Variáveis Inseridas/Removidas^a

Modelo	Variáveis inseridas	Variáveis removidas	Método
1	vVPSA	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)
2	LnPSA	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)

a. Variável Dependente: LnCOT

Resumo do modelo^c

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
1	,532 ^a	,283	,254	,81682
2	,679 ^b	,461	,415	,72339

a. Preditores: (Constante), vVPSA; b. Preditores: (Constante), vVPSA, LnPSA; c. Variável Dependente: LnCOT

ANOVA^a

Modelo		Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
1	Regressão	6,332	1	6,332	9,490	,005 ^b
	Resíduo	16,013	24	,667		
	Total	22,345	25			
2	Regressão	10,309	2	5,154	9,850	,001 ^c
	Resíduo	12,036	23	,523		
	Total	22,345	25			

a. Variável Dependente: LnCOT; b. Preditores: (Constante), vVPSA; c. Preditores: (Constante), vVPSA, LnPSA

Coefficientes^a

Modelo		Coefficients não padronizados		Coefficients padronizados	t	Sig.
		B	Erro Padrão	Beta		
1	(Constante)	3,398	,312		10,878	,000
	vVPSA	-,085	,027	-,532	-3,081	,005
2	(Constante)	1,698	,676		2,512	,019
	vVPSA	-,082	,024	-,515	-3,362	,003
	LnPSA	,407	,148	,422	2,757	,011

Coefficientes^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância	VIF
1	(Constante)		
	vVPSA	1,000	1,000
2	(Constante)		
	vVPSA	,998	1,002
	LnPSA	,998	1,002

a. Variável Dependente: LnCOT

Variáveis excluídas^a

Modelo		Beta In	t	Sig.	Correlação parcial	Estatísticas de colinearidade	
						Tolerância	VIF
1	LnPSA	,422 ^b	2,757	,011	,498	,998	1,002
	LnHP	-,142 ^b	-,776	,446	-,160	,912	1,097
2	LnHP	-,216 ^c	-1,357	,189	-,278	,889	1,125

Variáveis excluídas^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância mínima	
1	LnPSA		,998
	LnHP		,912
2	LnHP		,889

a. Variável Dependente: LnCOT; b. Preditores no Modelo: (Constante), vVPSA; c. Preditores no Modelo: (Constante), vVPSA, LnPSA

Diagnóstico de colinearidade^a

Modelo	Dimensão	Autovalor	Índice de condição	Proporções de variância		
				(Constante)	vVPSA	LnPSA
1	1	1,858	1,000	,07	,07	
	2	,142	3,624	,93	,93	
2	1	2,777	1,000	,01	,03	,01
	2	,198	3,742	,02	,90	,06
	3	,025	10,591	,97	,07	,94

a. Variável Dependente: LnCOT

Estatísticas de resíduos^a

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor previsto	1,4119	3,7079	2,6174	,64064	28
Resíduo	-1,72620	1,53841	,03533	,71585	28
Valor Previsto Padrão	-1,806	1,770	,072	,998	28
Resíduo Padronizado	-2,386	2,127	,049	,990	28

a. Variável Dependente: LnCOT

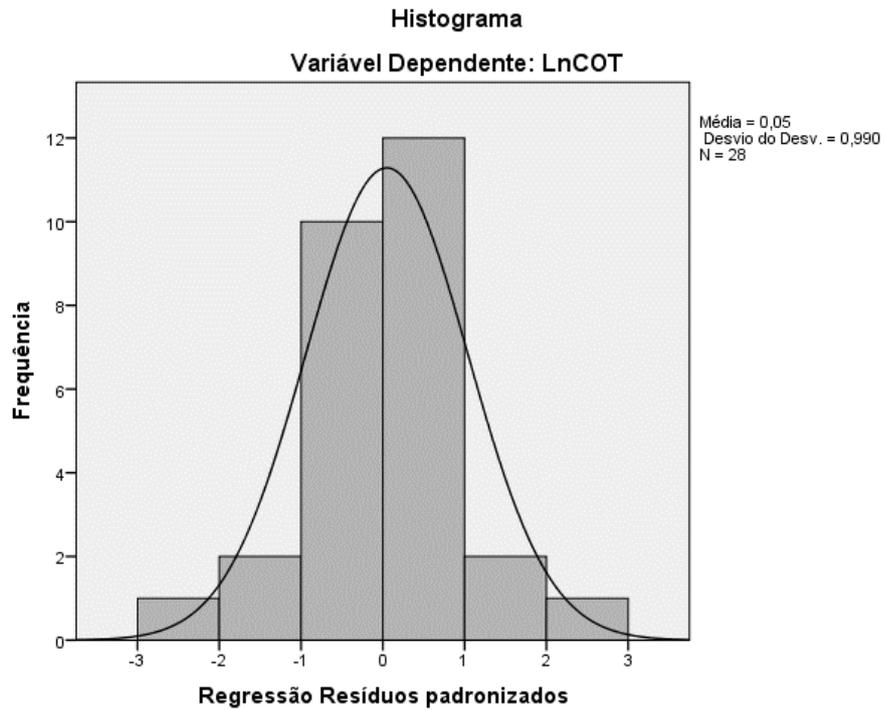
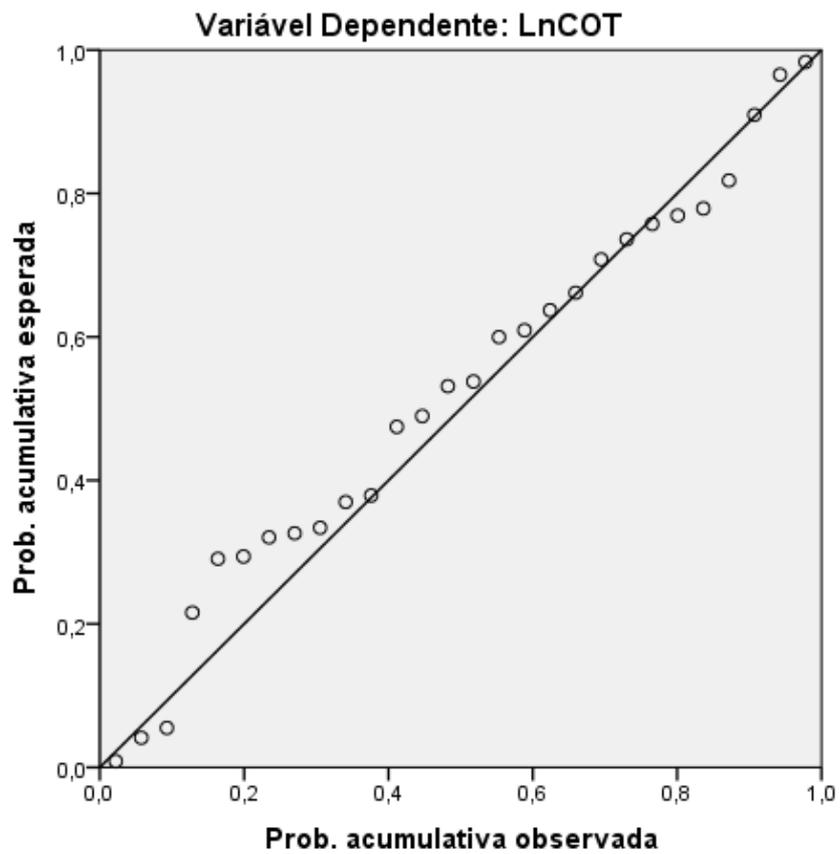
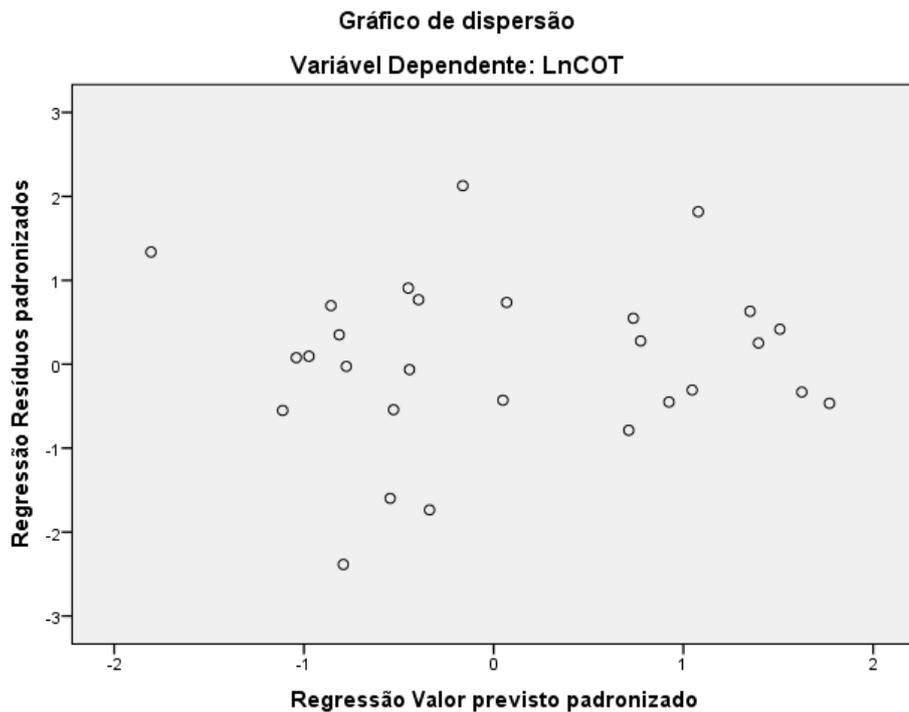


Gráfico P-P Normal de Regressão Resíduos padronizados





A. IV.6 Modelação RLM P total

Variáveis Inseridas/Removidas^a

Modelo	Variáveis inseridas	Variáveis removidas	Método
1	LnPSA	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)

a. Variável Dependente: LnPttotal

Resumo do modelo^b

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
1	,531 ^a	,281	,256	1,25125

a. Preditores: (Constante), LnPSA; b. Variável Dependente: LnPttotal

ANOVA^a

Modelo	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
1	Regressão	17,173	1	17,173	10,969
	Resíduo	43,838	28	1,566	,003 ^b
	Total	61,010	29		

a. Variável Dependente: LnPttotal; b. Preditores: (Constante), LnPSA

Variáveis excluídas^a

Modelo	Beta In	T	Sig.	Correlação parcial	Estatísticas de colinearidade	
					Tolerância	VIF
1	vVPSA	-,249 ^b	-1,582	,125	-,291	,981

Variáveis excluídas^a

Modelo	Estatísticas de colinearidade
1	Tolerância mínima
1	vVPSA
	,981

a. Variável Dependente: LnPttotal; b. Preditores no Modelo: (Constante), LnPSA

Diagnóstico de colinearidade^a

Modelo	Dimensão	Autovalor	Índice de condição	Proporções de variância	
				(Constante)	LnPSA
1	1	1,975	1,000	,01	,01
	2	,025	8,905	,99	,99

a. Variável Dependente: LnPtotal

Estatísticas de resíduos^a

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor previsto	-3,3170	-,2961	-1,5010	,76952	30
Resíduo	-2,59930	2,72696	,00000	1,22949	30
Valor Previsto Padrão	-2,360	1,566	,000	1,000	30
Resíduo Padronizado	-2,077	2,179	,000	,983	30

a. Variável Dependente: LnPtotal

Coefficientes^a

Modelo	Coefficientes não padronizados		Coefficientes padronizados	t	Sig.	
	B	Erro Padrão	Beta			
1	(Constante)	-4,827	1,030		-4,687	,000
	LnPSA	,795	,240	,531	3,312	,003

Coefficientes^a

Modelo	Estatísticas de colinearidade	
	Tolerância	VIF
1	(Constante)	
	LnPSA	1,000

a. Variável Dependente: LnPtotal

Histograma

Variável Dependente: LnPtotal

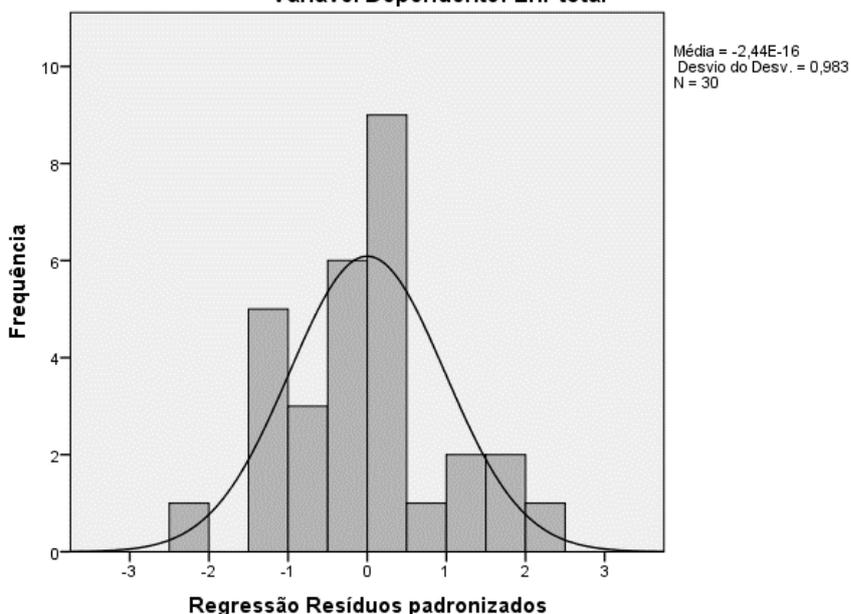


Gráfico P-P Normal de Regressão Resíduos padronizados

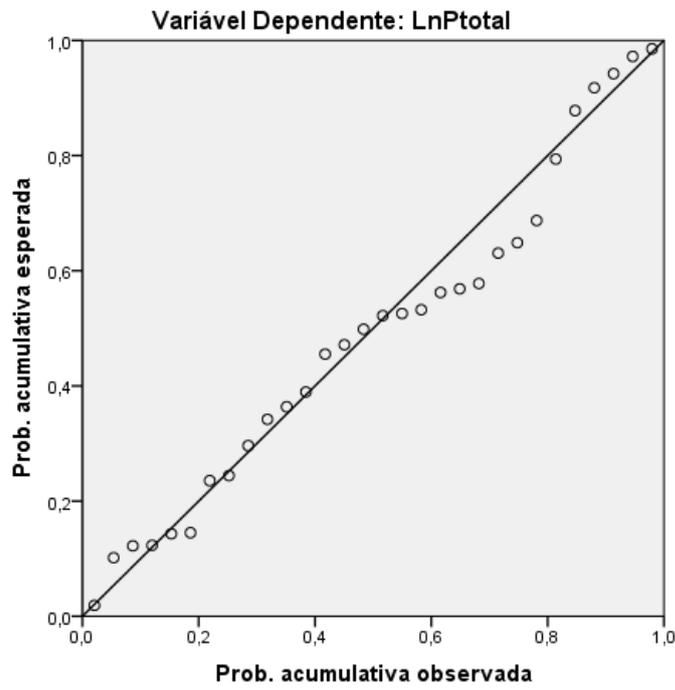
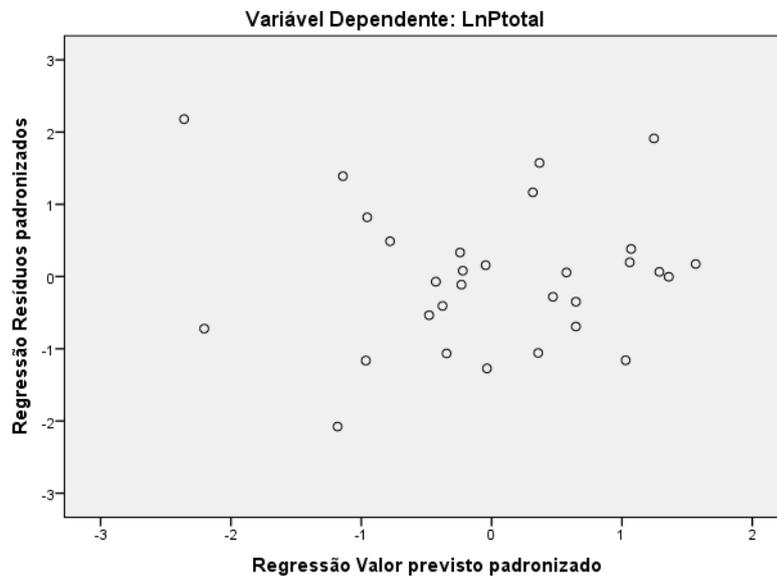


Gráfico de dispersão



A. IV.7 Modelação RLM Zn total

Variáveis Inseridas/Removidas^a

Modelo	Variáveis inseridas	Variáveis removidas	Método
1	LnIMaxP	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)

a. Variável Dependente: LnZn

Resumo do modelo^b

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
1	,504 ^a	,254	,228	,44132

a. Preditores: (Constante), LnIMaxP; b. Variável Dependente: LnZn

ANOVA^a

Modelo	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.	
1	Regressão	1,861	1	1,861	9,554	,004 ^b
	Resíduo	5,453	28	,195		
	Total	7,314	29			

a. Variável Dependente: LnZn; b. Preditores: (Constante), LnIMaxP

Coefficientes^a

Modelo		Coefficients não padronizados		Coefficients padronizados	t	Sig.
		B	Erro Padrão	Beta		
1	(Constante)	5,636	,277		20,346	,000
	LnIMaxP	,390	,126	,504	3,091	,004

Coefficientes^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância	VIF
1	(Constante)		
	LnIMaxP	1,000	1,000

a. Variável Dependente: LnZn

Variáveis excluídas^a

Modelo	Beta In	t	Sig.	Correlação parcial	Estatísticas de colinearidade		
					Tolerância	VIF	
1	LnPSA	,307 ^b	1,944	,062	,350	,972	1,029

Variáveis excluídas^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância mínima	
1	LnPSA	,972	

a. Variável Dependente: LnZn; b. Preditores no Modelo: (Constante), LnIMaxP

Diagnóstico de colinearidade^a

Modelo	Dimensão	Autovalor	Índice de condição	Proporções de variância	
				(Constante)	LnIMaxP
1	1	1,957	1,000	,02	,02
	2	,043	6,727	,98	,98

a. Variável Dependente: LnZn

Estatísticas de resíduos^a

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor previsto	4,4419	5,6437	4,8168	,25330	30
Resíduo	-1,13164	1,27009	,00000	,43364	30
Valor Previsto Padrão	-1,480	3,265	,000	1,000	30
Resíduo Padronizado	-2,564	2,878	,000	,983	30

a. Variável Dependente: LnZn

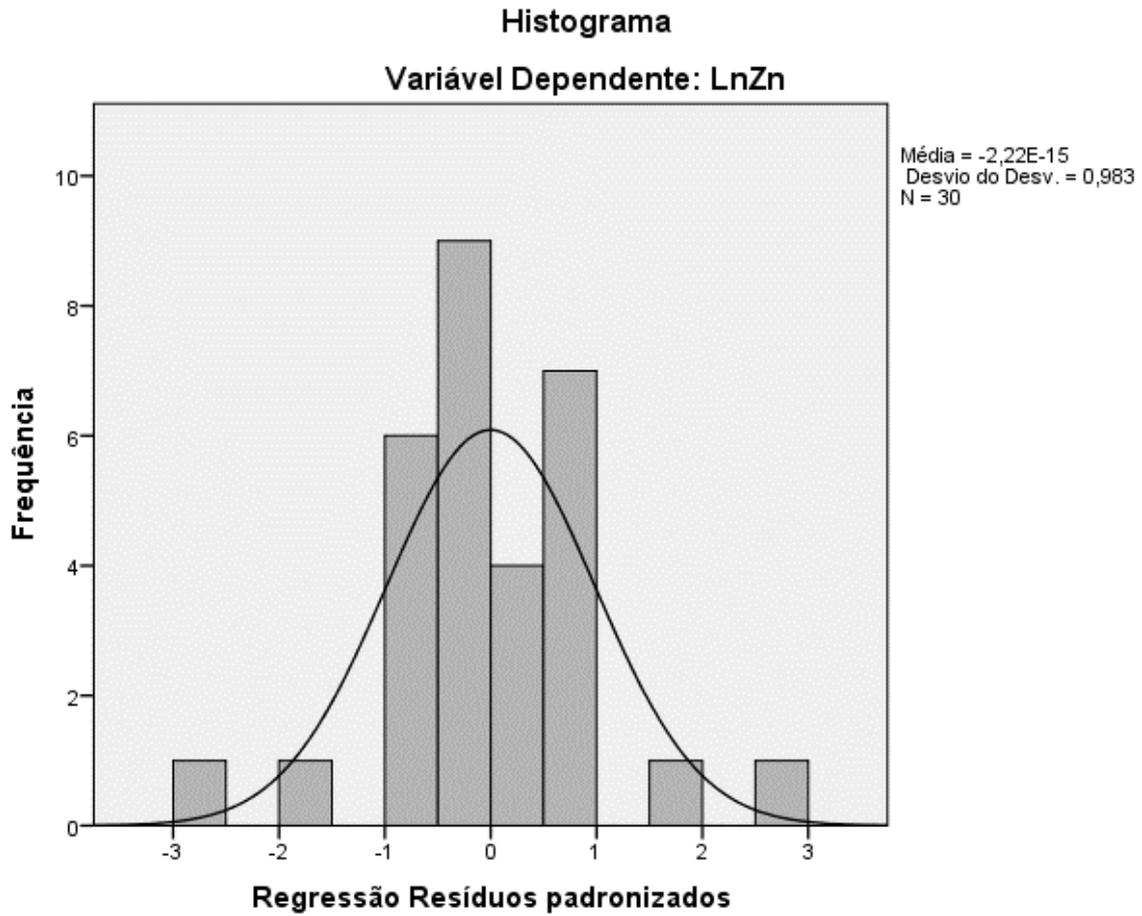
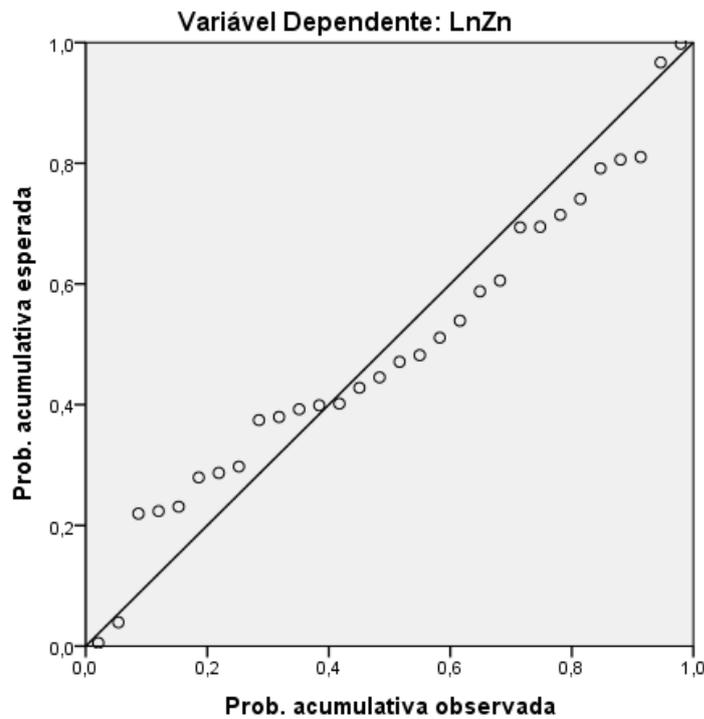
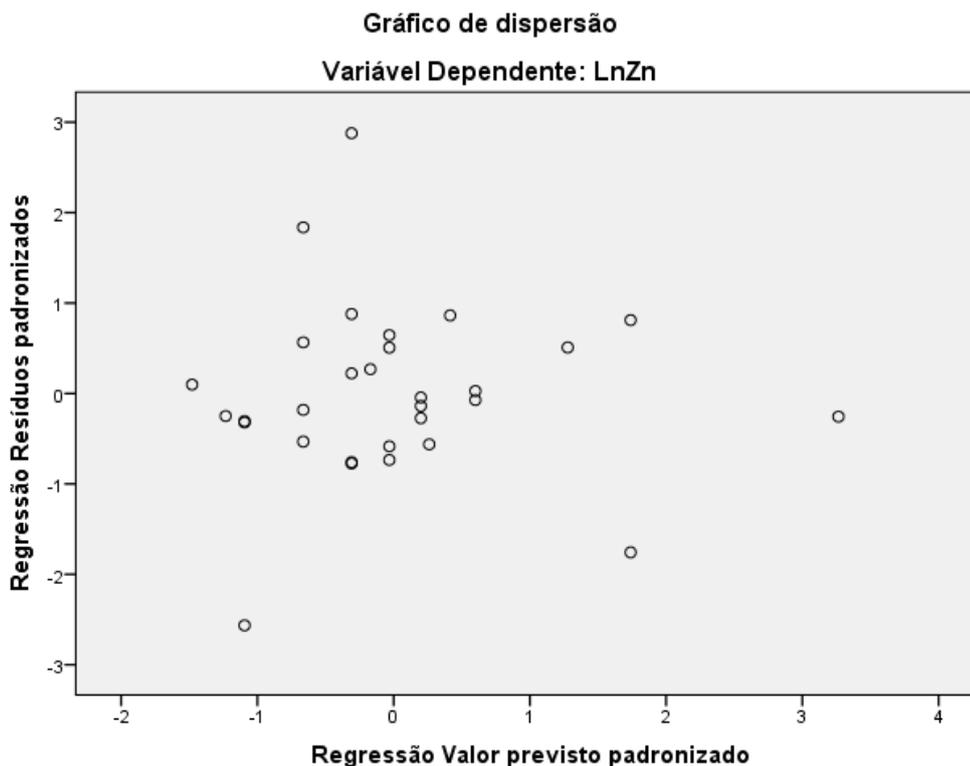


Gráfico P-P Normal de Regressão Resíduos padronizados





A. IV.8 Modelação RLM Cu total

Variáveis Inseridas/Removidas^a

Modelo	Variáveis inseridas	Variáveis removidas	Método
1	LnPSA	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)
2	LnIMaxP	.	Avançar (Critério: Probabilidade de F a ser inserido <= ,050)

a. Variável Dependente: LnCu

Resumo do modelo^c

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
1	,596 ^a	,355	,330	,62396
2	,697 ^b	,486	,445	,56810

a. Preditores: (Constante), LnPSA; b. Preditores: (Constante), LnPSA, LnIMaxP; c. Variável Dependente: LnCu

ANOVA^a

Modelo		Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
1	Regressão	5,570	1	5,570	14,308	,001 ^b
	Resíduo	10,123	26	,389		
	Total	15,693	27			
2	Regressão	7,624	2	3,812	11,812	,000 ^c
	Resíduo	8,069	25	,323		
	Total	15,693	27			

a. Variável Dependente: LnCu; b. Preditores: (Constante), LnPSA; c. Preditores: (Constante), LnPSA, LnIMaxP

Coefficientes^a

Modelo		Coefficients não padronizados		Coefficients padronizados	t	Sig.
		B	Erro Padrão	Beta		
1	(Constante)	-4,821	,515		-9,355	,000
	LnPSA	,457	,121	,596	3,783	,001
2	(Constante)	-3,688	,650		-5,677	,000
	LnPSA	,411	,112	,535	3,679	,001
	LnIMaxP	,441	,175	,367	2,523	,018

Coefficientes^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância	VIF
1	(Constante)		
	LnPSA	1,000	1,000
2	(Constante)		
	LnPSA	,973	1,028
	LnIMaxP	,973	1,028

a. Variável Dependente: LnCu

Variáveis excluídas^a

Modelo		Beta In	t	Sig.	Correlação parcial	Estatísticas de colinearidade	
						Tolerância	VIF
1	LnIMaxP	,367 ^b	2,523	,018	,450	,973	1,028
	LnHP	,104 ^b	,649	,522	,129	,988	1,012
	vVPSA	,026 ^b	,160	,874	,032	,987	1,013
2	LnHP	-,256 ^c	-1,334	,195	-,263	,543	1,843
	vVPSA	-,147 ^c	-,928	,363	-,186	,823	1,216

Variáveis excluídas^a

Modelo		Estatísticas de colinearidade	
		Tolerância mínima	
1	LnIMaxP		,973
	LnHP		,988
	vVPSA		,987
2	LnHP		,534
	vVPSA		,811

a. Variável Dependente: LnCu; b. Preditores no Modelo: (Constante), LnPSA; c. Preditores no Modelo: (Constante), LnPSA, LnIMaxP

Diagnóstico de colinearidade^a

Modelo	Dimensão	Autovalor	Índice de condição	Proporções de variância		
				(Constante)	LnPSA	LnIMaxP
1	1	1,973	1,000	,01	,01	
	2	,027	8,625	,99	,99	
2	1	2,905	1,000	,00	,01	,01
	2	,077	6,131	,00	,27	,57
	3	,018	12,758	,99	,72	,42

a. Variável Dependente: LnCu

Estatísticas de resíduos^a

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor previsto	-4,0847	-2,2162	-2,8953	,52731	30
Resíduo	-1,52391	1,85058	,05137	,62999	30
Valor Previsto Padrão	-2,185	1,331	,053	,992	30
Resíduo Padronizado	-2,682	3,257	,090	1,109	30

a. Variável Dependente: LnCu

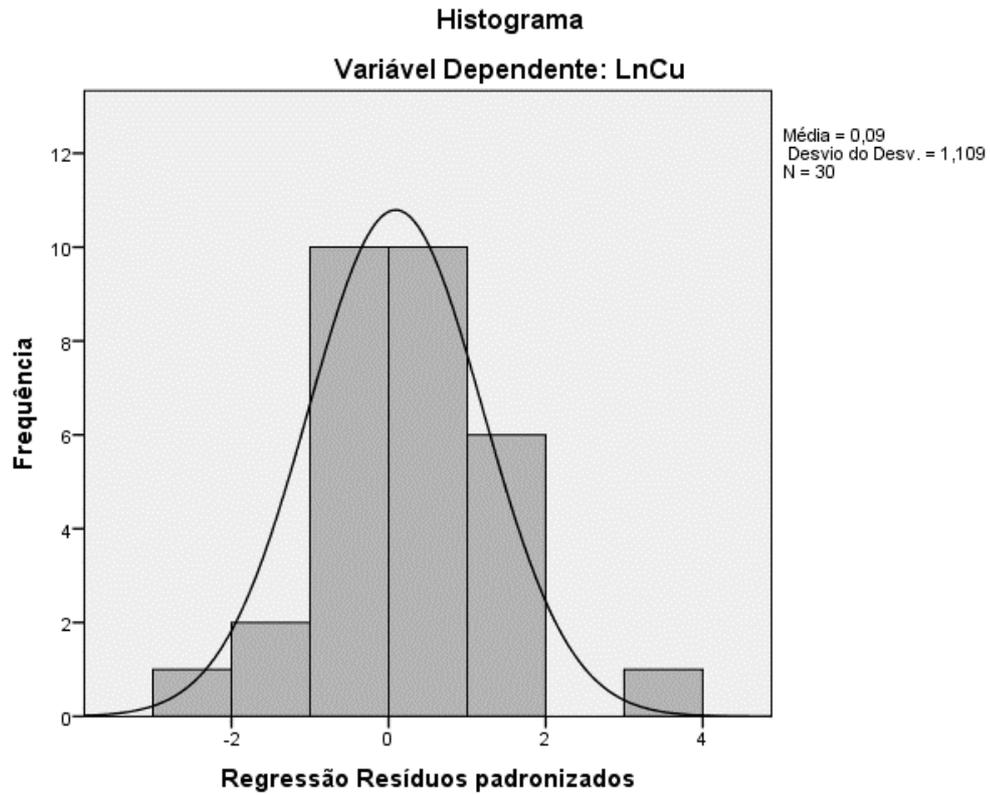
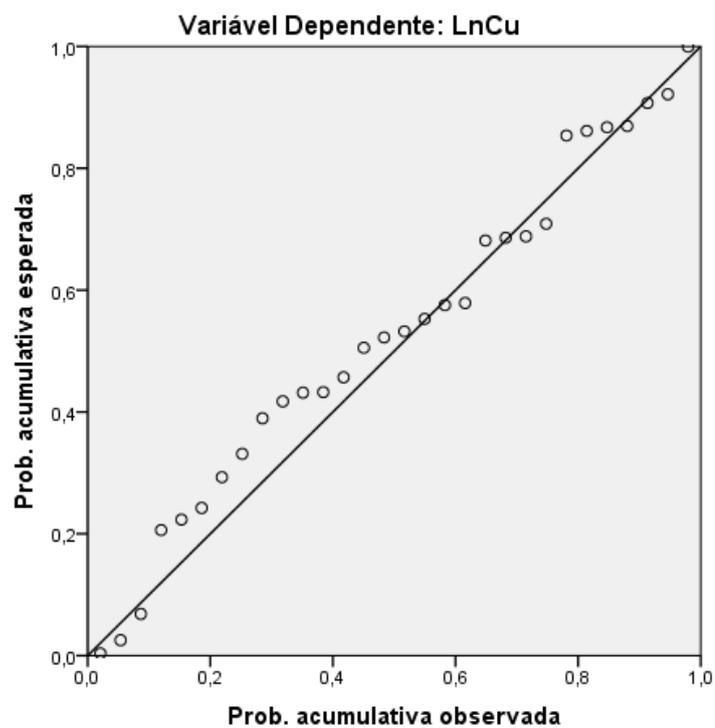
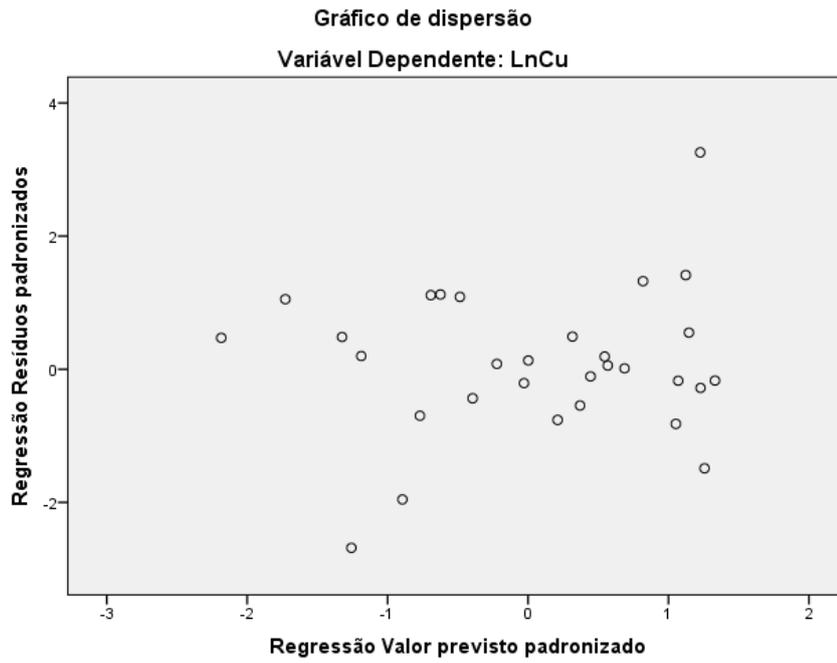


Gráfico P-P Normal de Regressão Resíduos padronizados





ANEXO V Síntese de resultados de modelações por RLM em estudos internacionais sobre escorrências rodoviárias

Tabela A 3: Aplicação de RLM a escorrências rodoviárias (de um troço urbano e de um troço rural de autoestradas de Guangzhou, China) com obtenção de equações de previsão da CME dos poluentes a partir de variáveis predictoras associadas à precipitação (Gan et al., 2008).

Poluente	R ²	P	β_0	β_1	β_2	β_3
			Constante	hP	IP	PSA
Cond	0,75	0,00	189,20	0	-10,51	45,90
O&G	0,36	0,01	13,43	-0,39	0	0
CQO	0,27	0,03	137,90	0	0	23,25
CBO₅	0,73	0,00	13,53	-0,48	0	1,11
Azoto total	0,74	0,00	6,41	-0,28	0	0,99
NO₃	0,66	0,00	3,08	-0,17	0	0,58
Cu	0,43	0,00	0,06	0	0	0,02
Zn	0,46	0,00	0,44	0	0	0,23
Pb	0,28	0,02	44,42	0	0	16,12
Cd	0,53	0,00	0,28	0	0	0,33
Ni	0,36	0,01	26,73	-0,59	0	0

Tabela A 4: Aplicação de RLM a escorrências rodoviárias (45 eventos de precipitação em estradas e parques de estacionamento da Coreia do Sul) com obtenção de equações de previsão da CME dos poluentes a partir de variáveis predictoras associadas à precipitação (Maniquiz et al., 2010).

Poluente	R ²	p	Erro padrão	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4
				Constante	PSA	Hp	TE	IP
SST	0,09	0,28	93,5	159	-	0,07	-4,9	-9,13
CBO₅	0,23	0,014	9,2	126	-	0,016	-0,75	-8,2
CQO	0,20	0,028	16	25,6	-	-0,058	-2,12	-0,8
COD	0,22	0,017	9,8	52	-	0,23	-1,22	-2,7
Azoto total	0,07	0,37	2,8	27,5	-	0,18	-0,14	-2,09
P total	0,32	0,001	0,35	5,9	0,007	0,009	-0,05	-0,24
Pb	0,03	0,72	1,3	2,6	-	-0,002	-0,04	-
Zn	0,04	0,63	0,18	1,2	-	0,004	0,002	0,04

Tabela A 5: Aplicação de RLM a escorrências rodoviárias (34 autoestradas urbanas e não urbanas do estado da Califórnia, EUA) com obtenção de equações de previsão da CME dos poluentes a partir de variáveis preditoras associadas à meteorologia e ao troço de estrada (Kayhanian et al., 2007).

Variáveis dependentes	R ²	RQEQM	β_0	Coeficientes de regressão				
				β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
			Constante	Ln(hP)	Ln(PSA)	Ln(PAE)	Ln(A_{bd})	Ln(TMADA)
Ln(SST)	0,25	1,01	4,28	-0,124	0,102	-0,099	-	4,934
Ln(SDT)	0,29	0,73	4,73	-0,309	0,126	-0,050	-	2,582
Ln(COD)	0,41	0,61	4,11	-0,404	0,123	-0,129	-	-
Ln(COT)	0,14	1,09	5,23	-0,209	0,129	-0,154	-	-
Ln(Cu total)	0,52	0,72	2,90	-0,161	0,163	-0,079	-	6,823
Ln(Pb total)	0,36	1,18	2,72	-	-	-0,102	-	9,650
Ln(Ni. total)	0,22	0,67	2,51	-0,196	0,141	-0,075	-0,155	1,013
Ln(Zn, total)	0,51	0,76	4,83	-0,227	0,143	-0,084	-	6,747
Ln(Cu dissolvido)	0,51	0,62	2,92	-0,290	0,185	-0,102	-	3,679
Ln(Pb dissolvido)	0,08	1,15	2,04	-0,248	-	-0,101	-	0,007
Ln(Ni dissolvido)	0,27	0,57	2,73	-0,270	0,680	0,107	-0,094	-
Ln(Zn dissolvido)	0,31	0,79	4,74	-0,343	0,164	-0,112	-	1,676
Ln(NO₃⁻)	0,37	0,38	1,30	-0,417	0,092	-0,090	-	2,870
Ln(P total)	0,10	0,78	-1,20	-0,143	0,128	-0,051	-	0,900
Ln(NTK)	0,38	0,66	1,70	-0,343	0,102	-0,128	-	1,535

SDT= Sólidos Dissolvidos Totais; PAE=Precipitação Acumulada da Época

ANEXO VI Metodologias, desenvolvimentos matemáticos e respetivos testes, para modelação não linear ajustada de poluentes

Nota: Conforme ficheiro de saída de resultados do IBM SPSS Statistics® (versão 21).

Índice do Anexo VI

A. VI.1	Modelação não linear ajustada Fe total.....	307
A. VI.2	Modelação não linear ajustada Zn total.....	308
A. VI.3	Modelação não linear ajustada SST	309

A. VI.1 Modelação não linear ajustada Fe total

Resumo de processamento do caso

	N
Total de casos	30
Casos excluídos ^a	0
Casos previstos	0
Casos gerados recentemente	0

a. Os casos com um valor ausente em qualquer variável são excluídos da análise.

Resumo de processamento de variável

	Variáveis	
	Dependente	Independente
	Fe	Turv
Número de valores positivos	30	30
Número de zeros	0	0
Número de valores negativos	0	0
Número de valores ausentes	0	0
Usuário ausente	0	0
Sistema ausente	0	0

Resumo do modelo^a

R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
,992	,983	,983	,943

A variável independente é Turv.^a

a. A equação foi estimada sem o termo de constante.

ANOVA^a

	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
Regressão	1518,111	1	1518,111	1708,928	,000
Resíduo	25,762	29	,888		
Total	1543,872	30			

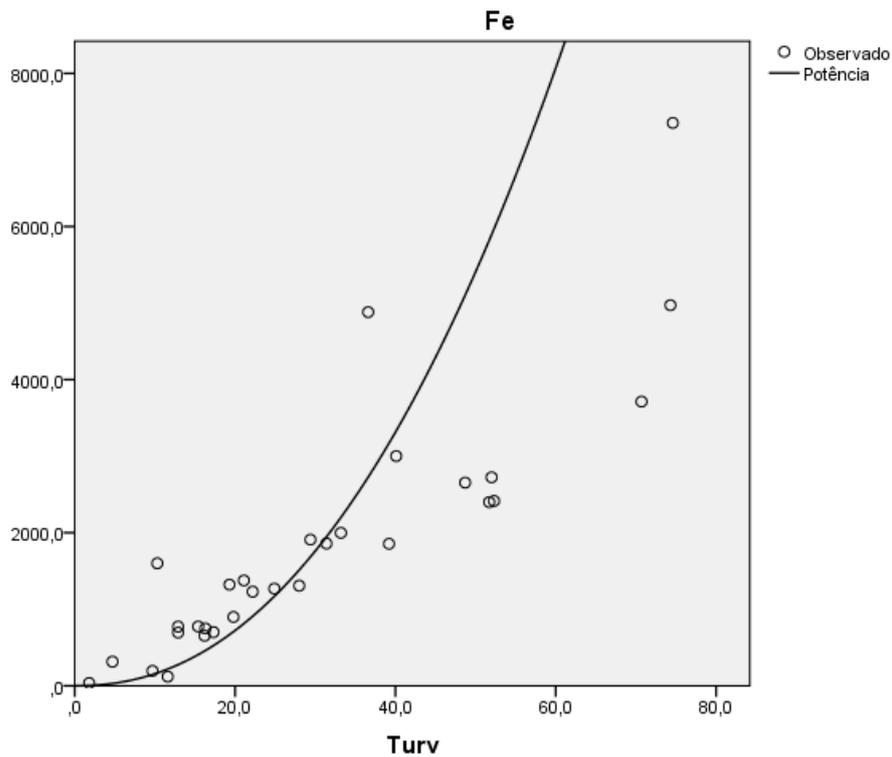
A variável independente é Turv.^a

a. A equação foi estimada sem o termo de constante.

Coefficientes

	Coefficients não padronizados		Coefficients padronizados	t	Sig.
	B	Erro Padrão	Beta		
ln(Turv)	2,197	,053	,992	41,339	,000

A variável dependente é ln(Fe).



A. VI.2 Modelação não linear ajustada Zn total

Resumo de processamento do caso

	N
Total de casos	30
Casos excluídos ^a	0
Casos previstos	0
Casos gerados recentemente	0

a. Os casos com um valor ausente em qualquer variável são excluídos da análise.

Resumo de processamento de variável

	Variáveis	
	Dependente	Independente
	Zn	Turv
Número de valores positivos	30	30
Número de zeros	0	0
Número de valores negativos	0	0
Número de valores ausentes	0	0
Usuário ausente	0	0
Sistema ausente	0	0

Resumo do modelo^a

R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
,979	,959	,958	,997

A variável independente é Turv.^a

a. A equação foi estimada sem o termo de constante.

ANOVA^a

	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
Regressão	674,529	1	674,529	678,601	,000
Resíduo	28,826	29	,994		
Total	703,355	30			

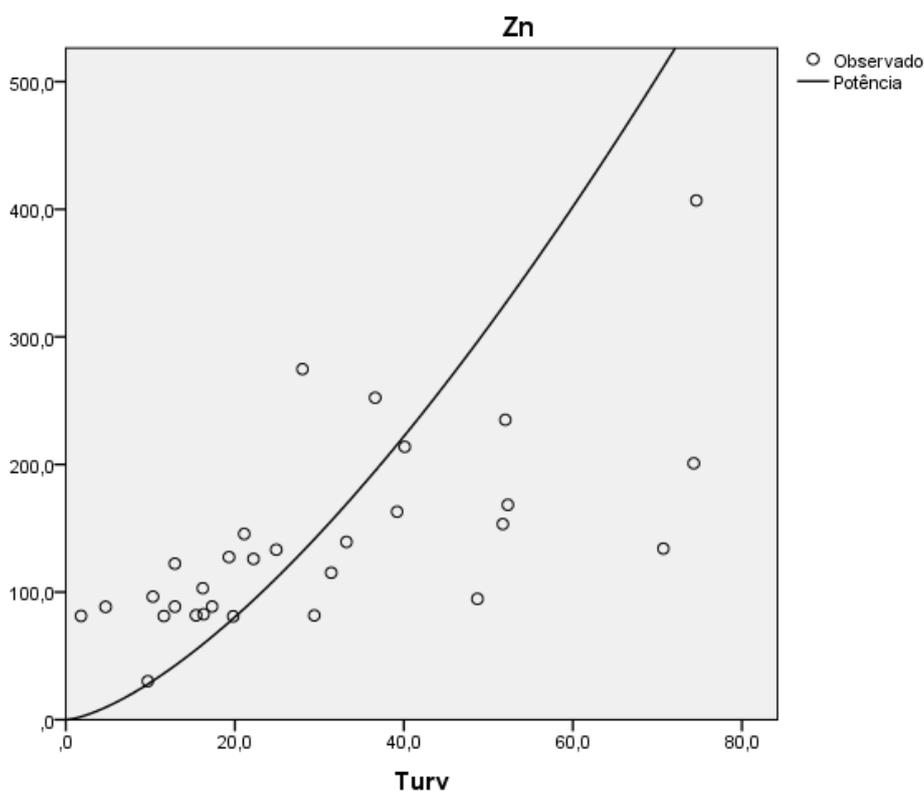
A variável independente é Turv.^a

a. A equação foi estimada sem o termo de constante.

Coefficientes

	Coeficientes não padronizados		Coeficientes padronizados	t	Sig.
	B	Erro Padrão	Beta		
ln(Turv)	1,465	,056	,979	26,050	,000

A variável dependente é ln(Zn).



A. VI.3 Modelação não linear ajustada SST

Resumo de processamento do caso

	N
Total de casos	30
Casos excluídos ^a	0
Casos previstos	0
Casos gerados recentemente	0

a. Os casos com um valor ausente em qualquer variável são excluídos da análise.

Resumo de processamento de variável

	Variáveis	
	Dependente	Independente
	SST	Turv
Número de valores positivos	30	30
Número de zeros	0	0
Número de valores negativos	0	0
Número de valores ausentes	0	0
Usuário ausente	0	0
Sistema ausente	0	0

R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa
,993	,986	,986	,455

A variável independente é Turv.^a

a. A equação foi estimada sem o termo de constante.

ANOVA^a

	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
Regressão	428,395	1	428,395	2065,188	,000
Resíduo	6,016	29	,207		
Total	434,410	30			

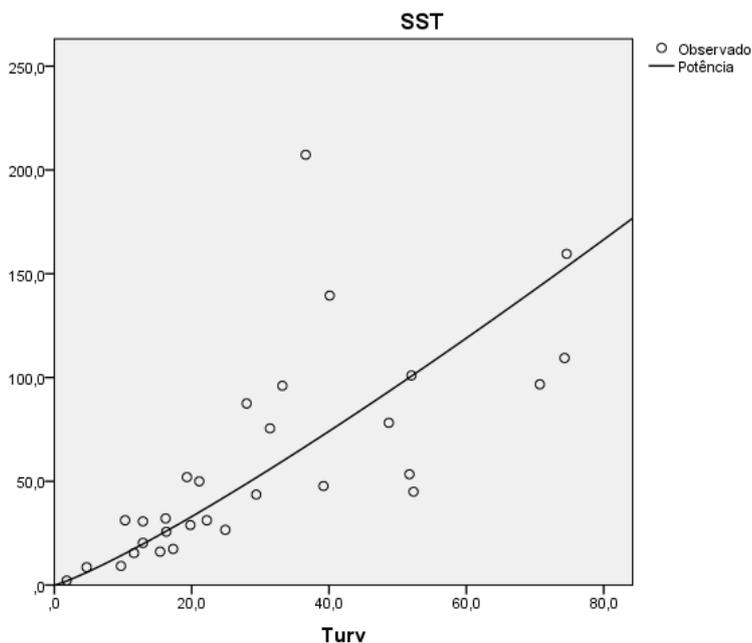
A variável independente é Turv.^a

a. A equação foi estimada sem o termo de constante.

Coefficientes

	Coeficientes não padronizados		Coeficientes padronizados	t	Sig.
	B	Erro Padrão	Beta		
ln(Turv)	1,167	,026	,993	45,444	,000

A variável dependente é ln(SST).



ANEXO VII Metodologias, desenvolvimentos matemáticos e respetivos testes, para os diversos modelos por RLM do caso de estudo que incluíram poluentes como variáveis independentes

Nota: Conforme ficheiro de saída de resultados do IBM SPSS Statistics® (versão 21).

Índice do Anexo VII

A. VII.1	Modelação RLM2 CQO	311
A. VII.2	Modelação RLM2 COT	313

A. VII.1 Modelação RLM2 CQO

Variáveis Inseridas/Removidas^a

Modelo	Variáveis inseridas	Variáveis removidas	Método
1	InvVPSA, PSA, LnCond ^b	.	Inserir

a. Variável Dependente: CQO; b. Todas as variáveis solicitadas inseridas.

Resumo do modelo^b

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa	Durbin-Watson
1	,776 ^a	,602	,554	29,0322	1,405

a. Preditores: (Constante), InvVPSA, PSA, LnCond; b. Variável Dependente: CQO

ANOVA^a

Modelo	Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.	
1	Regressão	31853,068	3	10617,689	12,597	,000 ^b
	Resíduo	21071,664	25	842,867		
	Total	52924,732	28			

a. Variável Dependente: CQO; b. Preditores: (Constante), InvVPSA, PSA, LnCond

Coeficientes^a

Modelo	Coeficientes não padronizados	Coeficientes padronizados		t	Sig.	
		B	Erro Padrão			Beta
1	(Constante)	21,314	73,803		,289	,775
	LnCond	15,088	12,677	,198	1,190	,245
	PSA	,195	,086	,358	2,263	,033
	InvVPSA	-23,518	7,661	-,429	-3,070	,005

Coefficientes^a

Modelo		95,0% Intervalo de Confiança para B	
		Limite inferior	Limite superior
1	(Constante)	-130,686	173,314
	LnCond	-11,021	41,198
	PSA	,018	,372
	InvVPSA	-39,298	-7,739

a. Variável Dependente: CQO

Correlações de coeficiente^a

Modelo			InvVPSA	PSA	LnCond
1	Correlações	InvVPSA	1,000	,067	,317
		PSA	,067	1,000	-,548
		LnCond	,317	-,548	1,000
Covariâncias	InvVPSA	58,698	,044	30,765	
	PSA	,044	,007	-,599	
	LnCond	30,765	-,599	160,715	

a. Variável Dependente: CQO

Estatísticas de resíduos^a

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor previsto	39,257	163,528	78,048	33,7285	29
Resíduo	-45,1296	60,3764	,0000	27,4328	29
Valor Previsto Padrão	-1,150	2,534	,000	1,000	29
Resíduo Padronizado	-1,554	2,080	,000	,945	29

a. Variável Dependente: CQO

Histograma

Variável Dependente: CQO

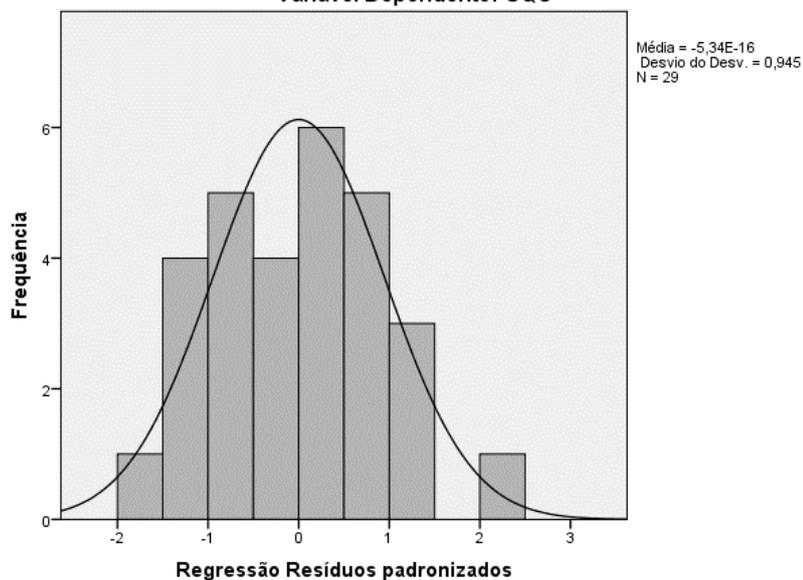


Gráfico P-P Normal de Regressão Resíduos padronizados

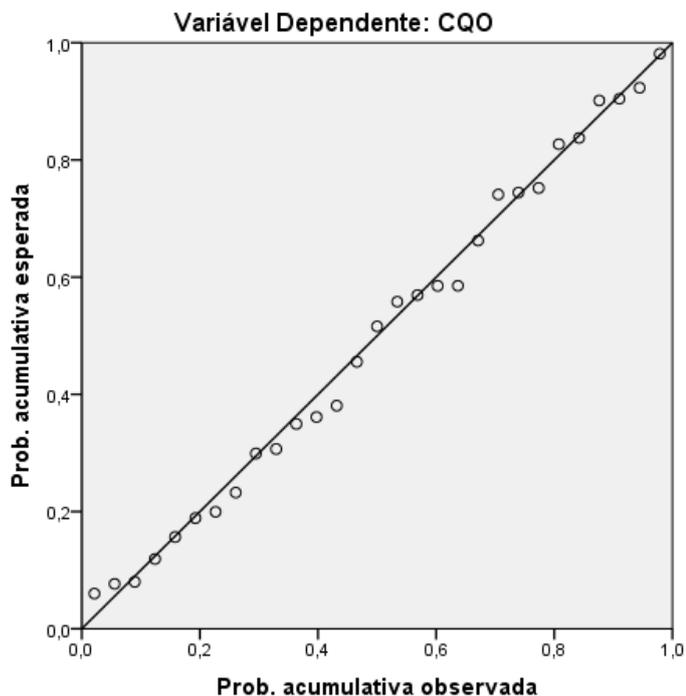
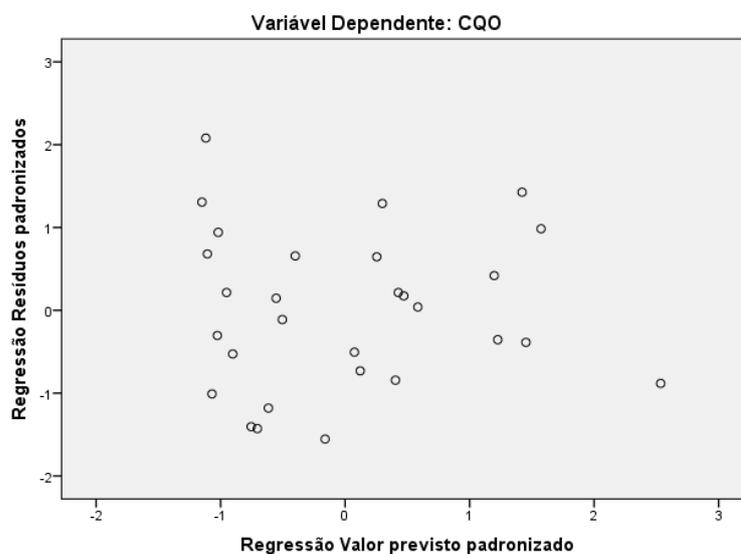


Gráfico de dispersão



A. VII.2 Modelação RLM2 COT

Variáveis Inseridas/Removidas^a

Modelo	Variáveis inseridas	Variáveis removidas	Método
1	Cond, InvVPSA, PSA ^b	.	Inserir

a. Variável Dependente: COT; b. Todas as variáveis solicitadas inseridas.

Resumo do modelo^b

Modelo	R	R quadrado	R quadrado ajustado	Erro padrão da estimativa	Durbin-Watson
1	,893 ^a	,797	,770	7,1528	1,855

a. Preditores: (Constante), Cond, InvVPSA, PSA; b. Variável Dependente: COT

ANOVA^a

Modelo		Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
1	Regressão	4619,460	3	1539,820	30,097	,000 ^b
	Resíduo	1176,741	23	51,163		
	Total	5796,201	26			

a. Variável Dependente: COT; b. Preditores: (Constante), Cond, InvVPSA, PSA

Coefficientes^a

Modelo		Coefficients não padronizados		Coefficients padronizados	t	Sig.
		B	Erro Padrão	Beta		
1	(Constante)	10,042	5,567		1,804	,084
	PSA	,057	,022	,272	2,582	,017
	InvVPSA	-5,843	1,897	-,307	-3,081	,005
	Cond	,050	,009	,579	5,268	,000

Coefficientes^a

Modelo		95,0% Intervalo de Confiança para B	
		Limite inferior	Limite superior
1	(Constante)	-1,474	21,558
	PSA	,011	,102
	InvVPSA	-9,767	-1,920
	Cond	,030	,069

a. Variável Dependente: COT

Correlações de coeficiente^a

Modelo		Cond	InvVPSA	PSA
1	Correlações			
		Cond	,284	-,422
		InvVPSA	,284	,044
		PSA	-,422	,044
	Covariâncias			
		Cond	8,926E-5	-,005
		InvVPSA	,005	3,597
		PSA	-8,746E-5	,002

a. Variável Dependente: COT

Estatísticas de resíduos^a

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor previsto	3,365	54,195	18,781	13,3293	27
Resíduo	-13,1519	20,3287	,0000	6,7275	27
Valor Previsto Padrão	-1,157	2,657	,000	1,000	27
Resíduo Padronizado	-1,839	2,842	,000	,941	27

a. Variável Dependente: COT

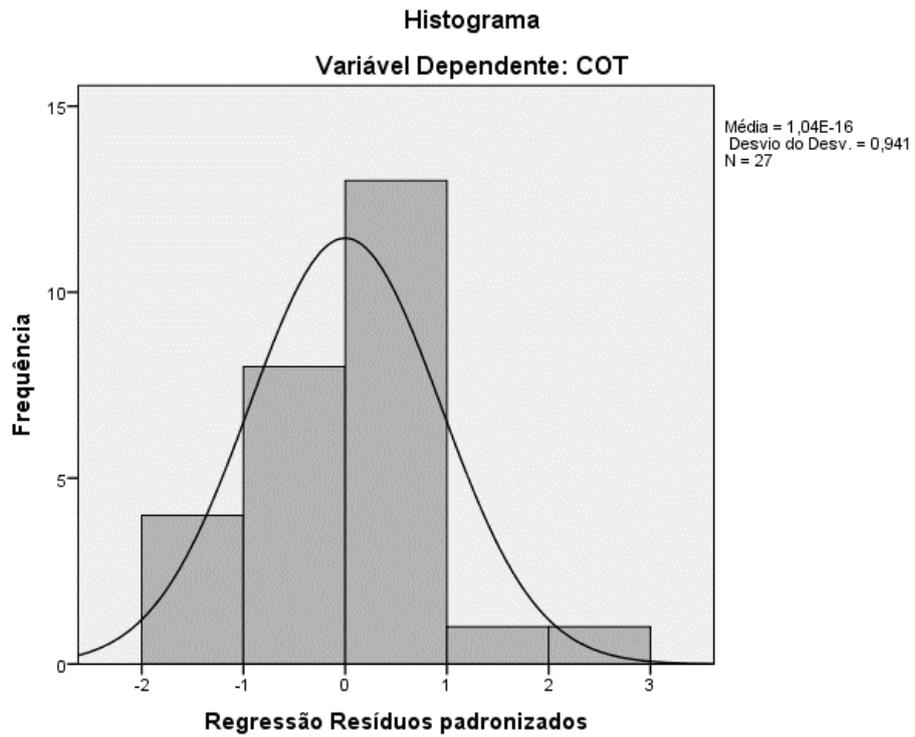
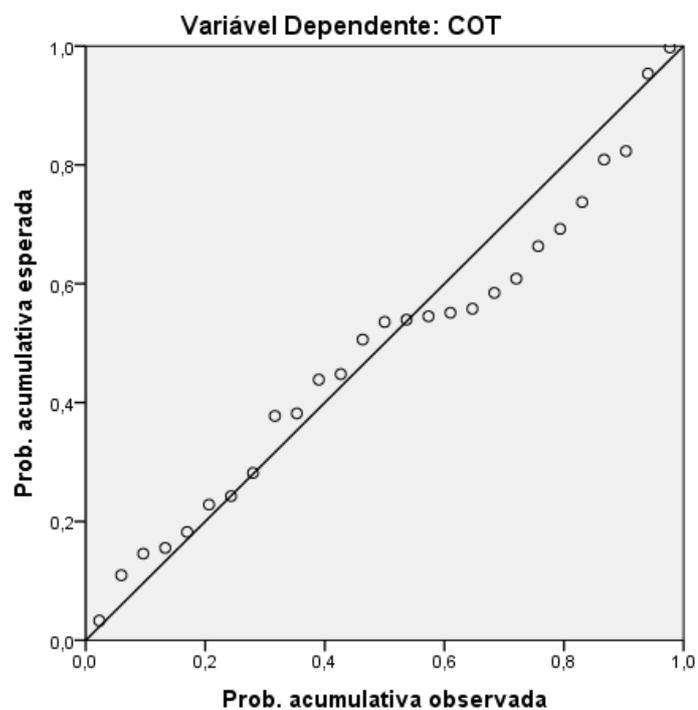
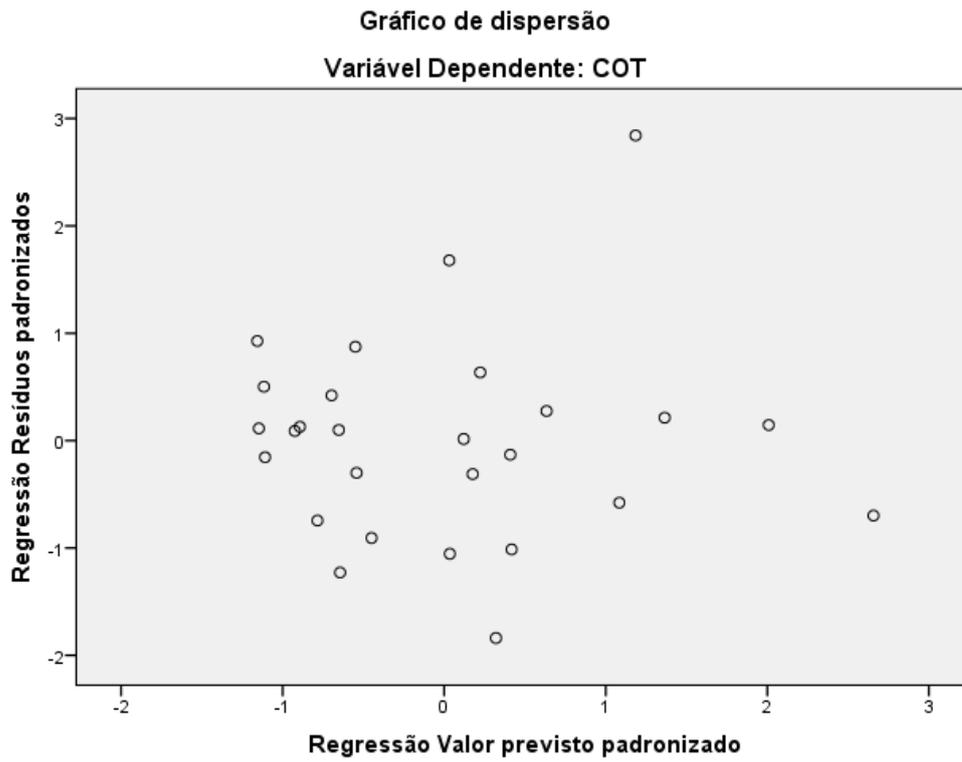


Gráfico P-P Normal de Regressão Resíduos padronizados





ANEXO VIII Validação cruzada para a RLM

Variáveis	Campanhas Modeladas	R ² VC	Erro de previsão RQEQM	Desempenho da modelação				Coeficientes das variáveis					
				R ²	R ² ajustado	<i>p</i>	EPE	Constante	Ln(PSA)	TE	Ln(hP)	Ln(IMAxP)	vVPSA
LnCond	Todas	0,262	1,981	0,437	0,392	0,001	0,4518	4,861	0,330	-	-0,422	-	-
	VC 12	0,078	3,124	0,497	0,430	0,006	0,4028	5,412	0,243	-	-0,525	-	-
	VC 23	0,391	1,621	0,508	0,443	0,005	0,4375	4,319	0,448	-	-0,436	-	-
	VC 13	0,475	1,663	0,365	0,290	0,021	0,5043	4,901	0,313	-	-0,385	-	-
	VC med.	0,315	2,136	0,457	0,388	0,011	0,448	4,877	0,335	-	-0,449	-	-
	VC gobal	0,206	2,247	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LnCl	Todas	0,272	0,886	0,277	0,248	0,005	0,9523	6,049	-	-0,021	-	-	-
	VC 12	0,268	1,380	0,471	0,400	0,010	0,5796	6,669	-	-0,024	-	-	-
	VC 23	0,273	0,946	0,188	0,141	0,063	0,9613	5,307	-	-0,016	-	-	-
	VC 13	0,104	0,419	0,257	0,216	0,023	1,0873	6,061	-	-0,021	-	-	-
	VC med.	0,215	0,915	0,305	0,252	0,032	0,876	6,012	-	-0,020	-	-	-
	VC gobal	0,112	0,993	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	Todas	0,277	0,896	0,259	0,231	0,006	0,9603	5,437	-	-	-	0,878	-
	VC 12	0,035	1,341	0,535	0,509	0,000	0,7439	6,152	-	-	-	1,065	-
	VC 23	0,102	1,282	0,513	0,486	0,000	0,8069	5,504	-	-	-	1,081	-
	VC 13	0,897	1,288	0,001	-0,055	0,897	1,0124	3,350	-	-	-	-0,073	-
	VC med.	0,345	1,304	0,350	0,313	0,299	0,854	5,002	-	-	-	0,691	-
	VC gobal	0,069	1,304	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	Todas	0,416	0,769	0,437	0,392	0,001	0,7264	2,974	0,426	-	-	-	-0,068
	VC 12	0,295	0,917	0,469	0,406	0,005	0,7727	2,866	0,500	-	-	-	-0,067
	VC 23	0,727	0,403	0,256	0,168	0,081	0,9854	2,617	0,485	-	-	-	-0,061
	VC 13	0,268	1,019	0,534	0,479	0,002	0,6656	3,424	0,358	-	-	-	-0,088
	VC med.	0,430	0,780	0,420	0,351	0,029	0,808	2,969	0,448	-	-	-	-0,072
	VC gobal	0,325	0,825	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Variáveis	Campanhas Modeladas	R ² VC	Erro de previsão RQEQM	Desempenho da modelação				Coeficientes das variáveis					
				R ²	R ² ajustado	p	EPE	Constante	Ln(PSA)	TE	Ln(hP)	Ln(IMAxP)	vVPSA
LnCOT	Todas	0,491	0,835	0,461	0,415	0,001	0,7234	1,698	0,407	-	-	-	-0,082
	VC 12	0,000	1,017	0,660	0,620	0,000	0,6069	2,156	0,370	-	-	-	-0,116
	VC 23	0,595	0,491	0,287	0,192	0,079	0,9028	0,965	0,550	-	-	-	-0,073
	VC 13	0,555	0,818	0,394	0,313	0,023	0,7221	2,266	0,283	-	-	-	-0,075
	VC med.	0,383	0,776	0,447	0,375	0,034	0,744	1,796	0,401	-	-	-	-0,088
	VC global	0,347	0,788	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ln P total	Todas	0,284	1,206	0,281	0,256	0,003	1,2513	-4,827	0,795	-	-	-	-
	VC 12	0,178	0,977	0,323	0,285	0,009	1,3992	-5,360	0,948	-	-	-	-
	VC 23	0,122	1,679	0,436	0,404	0,002	1,0775	-6,120	1,013	-	-	-	-
	VC 13	0,511	1,817	0,093	0,042	0,192	1,0949	-2,544	0,350	-	-	-	-
	VC med.	0,271	1,491	0,284	0,244	0,068	1,191	-4,675	0,770	-	-	-	-
	VC global	0,026	1,536	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ln Zn total	Todas	0,255	0,426	0,254	0,228	0,004	0,4413	5,636	-	-	-	0,390	-
	VC 12	0,008	0,402	0,359	0,324	0,005	0,4809	5,913	-	-	-	0,481	-
	VC 23	0,096	0,600	0,483	0,455	0,001	0,3623	5,652	-	-	-	0,457	-
	VC 13	0,661	0,609	0,001	-0,055	0,917	0,4329	4,878	-	-	-	0,025	-
	VC med.	0,255	0,537	0,281	0,241	0,308	0,425	5,481	-	-	-	0,321	-
	VC global	0,002	0,546	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ln Cu total	Todas	0,480	0,620	0,486	0,445	0,000	0,5681	-3,688	0,411	-	-	0,441	-
	VC 12	0,472	0,583	0,501	0,442	0,003	0,6774	-3,051	0,386	-	-	0,648	-
	VC 23	0,420	0,602	0,573	0,523	0,001	0,7013	-3,536	0,498	-	-	0,722	-
	VC 13	0,000	1,198	0,180	0,083	0,186	0,4036	3,734	0,192	-	-	-0,110	-
	VC med.	0,297	0,794	0,418	0,349	0,063	0,594	-0,951	0,359	-	-	0,420	-
	VC global	0,098	0,844	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-