



Amostragem de Resíduos – Casos Estudados

Carla Cristina Ameixa Fernandes Vaz de Carvalho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadora: Prof.^a Margarida Santos Romão (*Instituto Superior Técnico*)

Co-orientador: Eng.^o Mário Dias (*Laboratório de Análises do IST*)

Júri

Presidente: Prof. Sebastião Alves (*Instituto Superior Técnico*)

Vogais: Prof.^a Margarida Santos Romão (*Instituto Superior Técnico*)

Prof. António Gonçalves Henriques (*Laboratório Nacional de Engenharia Civil*)

Junho de 2014

Agradecimentos

Agradeço à Profª Margarida Romão e ao Eng.º Mário Dias, pelo acompanhamento e apoio neste desafio. Ao Eng.º Luís Santos e ao Leonel Nogueira, pela preciosa colaboração. Ao Professor Sebastião Alves, pela compreensão e interesse no processo. Ao Professor António Gonçalves Henriques, pela disponibilidade demonstrada. Ao Professor Jorge Calado, pela inspiração de sempre. Aos meus Amigos, pela presença constante e sonhos partilhados. Ao meu Pai, pela confiança e carinho que me acompanham. E em especial ao André, ao Daniel, ao João e à minha Mãe, por tudo.

“In Time and With Water, Everything Changes”

Leonardo da Vinci

Resumo

Esta tese é um desenvolvimento do “Guia de Procedimentos de Amostragem de Resíduos” - trabalho realizado pela signatária no âmbito do Curso de Estudos Avançados em Gestão Pública – e do “Manual de Amostragem de Resíduos” – elaborado no âmbito do seu subsequente trabalho no Serviço de Inspeção A da Inspeção-Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território (actual Inspeção-Geral da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território). Com estes trabalhos pretendeu-se indicar a forma de organizar os procedimentos administrativos e práticos a adoptar em amostragem de resíduos de acordo com a norma europeia EN 14899 e relatórios técnicos associados CN/TR 15310-1/2/3/4/5, assim como legislação nacional.

A dissertação está estruturada em sintonia com a organização e sequência da norma e relatórios europeus referidos, incluindo-se informação considerada relevante disponível noutras fontes. São ilustrados exemplos práticos de amostragem de resíduos realizados no decurso de actos inspectivos. Nestes actos, os resultados obtidos são essenciais como meio de prova, assumindo a colheita dos resíduos características específicas relativamente aos procedimentos a observar para que possam ter valor probatório. Pretende-se normalmente determinar as características dos resíduos e verificar o cumprimento dos critérios da sua deposição em aterro.

Inclui-se ainda um exemplo prático de amostragem de uma água residual de uma ETAR de acordo com a norma ISO 5667 (e comparação com a EN 14899). São analisados vários parâmetros: temperatura, pH, condutividade e metais presentes na amostra por Espectroscopia de Absorção Atómica. Pretende-se verificar a conformidade dos valores obtidos com os regulamentos aplicáveis e validar o procedimento de amostragem realizado.

Palavras chave: amostragem, resíduos, norma, procedimentos

Abstract

This dissertation is a development of a work done by the signatory while a student at Curso de Estudos Avançados em Gestão Pública and of a manual done as part of her subsequent work at Inspeção-Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território (now the Inspeção-Geral da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território), which is in charge of monitoring several sectors of activity, being the waste management sector the one with a greater relevance. These works intend to organise the administrative and practical procedures to adopt in waste sampling, in accordance with European Standard EN 14899 and its associated technical reports CN / TR 15310-1/2/3/4/5 as well as national legislation.

The dissertation is structured in line with the organization and sequence of the mentioned European Standard and Reports and includes relevant information available elsewhere. Practical examples of waste sampling conducted during inspective acts are illustrated. In these acts, the results obtained are essential as evidence, so the waste sampling must follow specific criteria regarding the procedures to be observed, as it should have probative value. The aim is usually to determine the waste characteristics and verify the compliance with the landfill admission criteria.

It also includes a practical example of sampling a WWTP residue in accordance with ISO 5667 standard (and comparison with EN 14899). Various parameters are analysed: temperature, pH, conductivity and metals present in the sample by Atomic Absorption Spectroscopy. The objective is to verify the conformity of the obtained values with the regulations and validate the sampling procedure performed.

Key words: sampling, waste, standard, procedures

Índice

1. Introdução	8
2. Preparar um plano de amostragem	9
2.1. Objectivos gerais e técnicos da amostragem e nível de teste	10
2.2. Partes interessadas, saúde e segurança	11
2.3. Pré-caracterização dos resíduos e constituintes a investigar	11
2.4. Abordagem de colheita de amostras e parâmetros relevantes	12
2.4.1. População, variabilidade e escala	12
2.4.2. Parâmetros estatísticos e fiabilidade	13
2.4.3. Amostragem e amostras	14
2.4.3.1. Amostragem probabilística ou não probabilística?	15
2.4.3.2. Localização e frequência (padrão) da amostragem	16
2.4.3.3. Amostras compostas ou simples?	18
2.4.3.4. Número e tamanho das amostras e/ou incrementos	18
3. Procedimentos de amostragem e preparação da amostragem	20
3.1. Amostragem de líquidos de bidões, barris e recipientes similares	21
3.2. Amostragem de líquidos de pequenos contentores	23
3.3. Amostragem de líquidos de tanques verticais uniformes ou tanques irregulares	24
3.4. Amostragem de líquidos de tanques cilíndricos horizontais	26
3.5. Amostragem de líquidos de lagoas, fossas ou poças	27
3.6. Amostragem de líquidos viscosos e lamas	28
3.7. Amostragem de pastas estáticas de bidões ou blocos até 500 kg	30
3.8. Amostragem de pós, grãos e pequenos cristais de funis, pilhas e silos	31
3.9. Amostragem de materiais sólidos grosseiros ou granulados	32
4. Procedimentos de sub-amostragem e preparação da amostra	34

4.1. Material para o pré-tratamento de amostras	34
4.2. Preparação das amostras	34
4.3. Misturar materiais	35
4.4. Sub-amostragem	36
5. Procedimentos e material de preservação, armazenamento e transporte de amostras	39
5.1. Embalar e etiquetar a amostra	39
5.2. Preservar a amostra	41
5.3. Cadeia de custódia e procedimentos administrativos e de registo	45
6. Casos estudados	45
6.1. Exemplos práticos de planos e registos de amostragem de resíduos	45
I - Plano e registo de amostragem de pastas estáticas de bidões ou blocos até 500 kg	45
II - Plano e registo de amostragem de materiais sólidos grosseiros ou granulosos	52
III - Plano e registo de amostragem de materiais sólidos grosseiros ou granulosos II	58
IV - Plano e registo de amostragem de líquidos em lagoas, fossas ou poças	64
6.2. Determinações analíticas relativas ao caso estudado IV	72
6.2.1. Determinação do pH e da condutividade	72
6.2.2. Digestão das amostras por microondas	72
6.2.3. Espectroscopia de Absorção Atómica	74
6.2.4. Resultados e conclusões	74
7. Bibliografia	79
8. Anexos	81
Anexo I - Equipamento de amostragem, pré-tratamento e sub-amostragem e material auxiliar	81
Anexo II – Exemplos de documentação	91
Anexo III - Exemplo de plano de amostragem e possíveis fases da sua preparação	95
Anexo IV – Parâmetros de Qualidade para admissão de águas residuais industriais em sistemas de drenagem (SMAS Almada)	96

Índice de figuras e tabelas

Fig. 2.1 - Padrões possíveis em amostragem probabilística e não probabilística	16
Tab. 2.1 - Pontos de amostragem recomendados em função dos tipos e formas dos recipientes	17
Fig. 2.2 – Pontos de retiradas de amostras de bidões, barris ou similares e de montes ou pilhas	17
Fig. 2.3 – Exemplo de incrementos, amostra composta e sub-amostra	18
Tab. 5.1 – Métodos de preservação mínimos de diferentes tipos de componentes	41
Tab. 5.2 – Recipientes e condições de preservação e armazenamento em função dos parâmetros a medir	43
Fig. 6.1 - Medição do pH	72
Fig. 6.2 - Medição da condutividade	72
Tab. 6.1 - Conteúdos dos recipientes a serem tratados por microondas	73
Fig. 6.3 - Colocação dos recipientes de digestão no suporte	74
Tab. 6.2 - Dados estatísticos da calibração	75
Tab. 6.3 - Estimativa das concentrações (mg/L) de metais (Zn, Cu, Pb, Ni, Fe) nas soluções diluídas das amostras	76
Tab. 6.4 - Tabela com a percentagem de recuperação dos vários metais	77
Tab. 6.5 – Valores de concentração média dos metais na água residual	78

1. Introdução

Resíduos são materiais de que o titular se desfaz ou tem intenção de se desfazer e que podem ser reutilizados, recuperados ou eliminados, enviando para aterro, por exemplo. São geralmente materiais heterogéneos, pelo que um programa de testes com vista a avaliar o seu destino pode ser bastante complexo, envolvendo vários planos de amostragem.

Um aterro sanitário é um espaço destinado à deposição final de resíduos sólidos gerados pela actividade humana. A base do aterro sanitário deve ser constituída por um sistema de drenagem de efluentes líquidos percolados por cima de uma camada impermeável de polietileno de alta densidade e de uma camada de solo compactado para evitar a infiltração de material líquido no solo, evitando assim a contaminação das águas subterrâneas. Os lixiviados devem ser tratados e o aterro deve possuir um sistema que permita recolher o biogás resultante da decomposição dos resíduos e que deve ser queimado ou aproveitado para geração de energia. A cobertura do aterro deve ser constituída por um sistema de drenagem de águas pluviais, que não permita a infiltração de águas de chuva para o seu interior (por exemplo, uma camada de argila). Deve ainda possuir um sistema de monitorização ambiental e infra-estruturas de apoio como um sistema de controle de entrada de resíduos, instalações administrativas e oficinas. Quando atinge o limite de capacidade de armazenamento e se reunidas as condições, o aterro é encerrado e pode albergar um espaço verde ou um parque de lazer, eliminando assim o efeito estético negativo.

Só podem ser depositados em aterro os resíduos que respeitem os critérios de admissão definidos no DL n.º 183/2009, para a respectiva classe de aterro (inertes, não perigosos e perigosos) e que foram objecto de tratamento. Também podem ser depositados resíduos inertes cujo tratamento não seja tecnicamente viável ou ainda resíduos cujo tratamento se comprove não contribuir para evitar ou reduzir efeitos negativos sobre o ambiente ou a saúde humana. Não podem ser depositados em aterro: resíduos líquidos; resíduos que, nas condições de aterro, sejam explosivos, corrosivos, oxidantes, muito inflamáveis ou inflamáveis¹; resíduos hospitalares², e pneus usados³. É ainda proibida a diluição ou a mistura de resíduos com o único objectivo de os tornar conformes com os critérios de admissão em aterro. O processo de admissão de um resíduo em aterro compreende três possíveis níveis de verificação ou teste: caracterização básica, verificação da conformidade e verificação no local [8]. Se a caracterização básica e a verificação da conformidade de um resíduo demonstrar que este satisfaz os critérios para a classe de aterro em causa, o operador emite um certificado de aceitação cuja validade não pode exceder um ano. Sempre que tal se justifique, para verificação da conformidade do resíduo apresentado com a descrição constante da documentação que o acompanha, pode ser necessária a recolha e análise de amostras representativas.

¹na acepção da Lista Europeia de Resíduos, aprovada pela Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março, e da Decisão n.º 2000/532/CE, da Comissão, de 3 de Maio, alterada pelas Decisões n.ºs 2001/118/CE, da Comissão, de 16 de Janeiro, 2001/119/CE, da Comissão, de 22 de Janeiro, e 2001/573/CE, da Comissão, de 23 de Julho.

²de acordo com os critérios do plano estratégico de gestão de resíduos hospitalares (PERH 2011-2016).

³com excepção dos pneus utilizados como elementos de protecção em aterros e dos pneus que tenham um diâmetro exterior superior a 1400 mm (DL 111/2001 de 6 de Abril, alterado pelo DL 43/2004 de 2 de Março).

Nesta tese descrevem-se os procedimentos a observar na recolha de amostras de resíduos, de acordo com a norma europeia [1] e relatórios técnicos associados [2-6], assim como com a legislação nacional [8]. Está estruturada em sintonia com a organização e sequência da norma e relatórios europeus e é complementada com a exemplificação de quatro casos práticos, um dos quais relativo à amostragem de águas residuais, neste caso também de acordo com a norma ISO 5667 [7]. Ainda que se sigam as normas e os relatórios em termos de estrutura, tentou-se fazer mais do que uma simples tradução dos mesmos, adaptando e resumindo informação, fazendo uma análise crítica de alguns pontos e complementando com informação obtida noutras fontes bibliográficas, nomeadamente guias e normas congéneres de outros países. Começa-se por se explicar o que é e como se prepara um plano de amostragem, descrevendo os seus componentes essenciais e remetendo para bibliografia adequada o desenvolvimento de pontos mais específicos que não se enquadrem no âmbito deste trabalho. Esta parte corresponde ao que é tratado nos relatórios CN/TR 15310-1 e 5, resumindo e adaptando a informação patente nos mesmos e complementando com informação estudada noutras fontes bibliográficas (capítulo 2). Depois, são apresentados os procedimentos de amostragem mais adequados às situações com que os técnicos de inspecção se deparam habitualmente, organizados por estado físico⁴ do resíduo e por forma de armazenamento do mesmo, adoptando a estrutura do CN/TR 15310-2 (capítulo 3). Optou-se por não se considerar exhaustivamente todos os tipos de resíduos passíveis de amostragem, pois de entre os referidos na norma, nem todos serão habitualmente alvo de inspecção pelas entidades portuguesas competentes. No capítulo 4 apresentam-se alguns procedimentos de pré-tratamento, mistura de amostras e sub-amostragem que são descritos no CN/TR 15310-3; no entanto, na maioria das situações com que os técnicos se defrontam, estes procedimentos têm lugar quase sempre em laboratório. Os procedimentos e material de embalagem, armazenamento e transporte de amostras estão descritos no capítulo 5, de acordo com o CN/TR 15310-4 e alguma bibliografia de apoio. No capítulo 6 apresentam-se os casos práticos e as determinações analíticas relativas ao caso de amostragem de águas residuais de uma ETAR. Finalmente, o capítulo 7 corresponde à bibliografia e em anexo encontram-se exemplos do equipamento de amostragem, do plano e do modo de o preparar e documentação a preencher de acordo com o cumprimento da lei e da cadeia de custódia.

2. Preparar um plano de amostragem

Uma vez que existe uma grande variabilidade de tipos de resíduos e componentes que necessitam ser investigados, não pode ser aplicada uma forma única para definição de um plano de amostragem. No entanto, uma sequência de procedimentos comuns podem ser sugeridos para a sua definição. Um processo padronizado para a elaboração de um plano de amostragem, como o definido pela norma

⁴A indicação do estado físico dos resíduos ao longo da dissertação é feita mais de acordo com aspectos práticos da sua identificação do que propriamente com rigor científico. Assim, apresentam-se os “estados físicos”: líquidos, lamas, pastas e sólidos pois é assim que são apresentados na norma e bibliografia em geral por conveniência de organização da informação, ressalvando-se no entanto que os estados físicos realmente considerados nos resíduos serão apenas o líquido e o sólido, em misturas homogéneas ou heterogéneas. Na realidade, poderão existir também compostos gasosos (por exemplo, compostos orgânicos voláteis que ficam em equilíbrio no estado gasoso na embalagem de uma amostra) mas esses não serão objecto de amostragem independente no âmbito deste trabalho.

EN 14899 e relatórios técnicos associados, ajuda a produzir planos de amostragem para utilizar em circunstâncias regulares e/ou de rotina, a incorporar requisitos específicos da legislação europeia e nacional ou a desenhar e desenvolver planos de amostragem numa abordagem caso a caso. Assim, este trabalho pretende ser um apoio ao desenvolvimento desses planos, por parte dos técnicos de inspecção, em colaboração com as outras partes interessadas, fornecendo as ferramentas de planeamento (como fazer um plano de amostragem, exemplos), técnicas (equipamentos, procedimentos) e administrativas (procedimentos, documentação).

Um programa de testes (ou monitorização) define todos os passos de uma operação de identificação de componentes, desde a definição dos objectivos até ao passo final de análise em função destes objectivos. Um plano de amostragem resume toda a informação relativa à actividade de amostragem, definindo os limites e a logística do programa de testes no que se refere a essa actividade, de uma forma inequívoca. Deve corresponder aos requisitos definidos noutros passos do programa, deve envolver as várias partes na sua elaboração e registar todas as instruções específicas do “quando”, “onde”, “por quem” e “como”, assim como todas as precauções de segurança. Um plano de amostragem escrito permite evitar más interpretações entre técnicos quanto ao que fazer, fornece directrizes e procedimentos aos técnicos e elementos para a Garantia da Qualidade e estimula sugestões e críticas.

Um plano de amostragem tem que estar documentado e incluir justificações para as várias opções tomadas, o que é especialmente importante se se optar por amostragem não probabilística. Deve desenvolver objectivos técnicos a partir dos mais globais, definir o nível de teste, identificar partes interessadas e questões de saúde e segurança, caracterizar o resíduo e identificar constituintes alvo, detalhes do local e eventuais restrições ao acesso, avaliar população e variabilidade, identificar a escala, seleccionar a abordagem da amostragem, escolher os parâmetros a analisar e a confiança desejada e definir instruções práticas no que se refere ao padrão de amostragem e ao tamanho e número dos incrementos e amostras, bem como às técnicas e protocolos de amostragem e preparação de amostras.

2.1. Objectivos geral e técnicos da amostragem e nível de teste

Um programa de testes pode ter vários planos de amostragem e um plano de amostragem corresponde normalmente a um objectivo geral, que deve depois traduzir-se em objectivos técnicos mais práticos e alcançáveis. Estes objectivos operacionais podem ser ligados a requisitos de análise de dados específicos e a ferramentas estatísticas que permitem avaliar e interpretar os dados em estudo e perceber se os objectivos do teste estão a ser cumpridos.

O objectivo geral de um plano deste tipo é um *statement of overall purpose* e tem que ser claro antes de se definir a estratégia de amostragem, pois é essencial definir o tipo e qualidade de informação a obter. É necessário clarificar a “área cinzenta” entre a definição dos objectivos globais e a aplicação prática do plano de amostragem: pode ser, por exemplo: “comparar a qualidade do material com os níveis definidos na legislação nacional ou internacional” e concretizar em algo como “medir o pH e o

conteúdo em cádmio do resíduo” o que, por sua vez, tem que ser traduzido em instruções concretas. Outros objectivos podem ser: “mudança nas propriedades do material e conseqüente necessidade de caracterização”, “determinação da possibilidade de reutilização do material”, “determinação da lixiviabilidade / composição total do material”, “avaliação dos riscos do material para a saúde e para o ambiente”. Para testar a sua validade há que responder a questões como “qual a utilização que vai ser dada aos resultados obtidos?” e “quais as decisões a tomar após se concluir a amostragem e o trabalho analítico?”. Por vezes a passagem dos objectivos gerais para os objectivos técnicos é relativamente simples ou está já definida na legislação.

O plano de amostragem deve identificar o nível necessário para satisfazer o programa de testes, o que implicará diferentes tipos e frequências de investigação (caracterização básica, verificação de conformidade e verificação no local). O CEN/TR 15310 – 1 corresponde à directiva comunitária relativa aos aterros no que respeita aos três níveis de teste.

2.2. Partes interessadas, saúde e segurança

De acordo com os relatórios técnicos CEN/TR 15310 – 1 e 5, o plano de amostragem deve ser preparado em colaboração com todos os intervenientes, ou seja, amostrador, legislador, regulador (a autoridade nacional é a Agência Portuguesa para o Ambiente), analista, produtor do material (por exemplo, uma empresa que produz resíduos) e gestor do material (o aterro que os recebe). A afectação de recursos humanos para as diversas operações de preparação e execução do plano de amostragem deve ser realizada de modo a minimizar o tempo de execução do trabalho. A preparação da campanha de amostragem deve incluir a avaliação dos custos, por forma a ser possível o ajustamento de alguns dos critérios adoptados. A avaliação dos custos do plano de monitorização é tanto mais fácil, quanto maior for a experiência dos técnicos que o elaboraram. Os protocolos e a legislação relativos a segurança e saúde devem ser referidos no plano de amostragem, deve incluir a avaliação de risco para salvaguarda do amostrador. Deve ser adoptada uma política de segurança e saúde no trabalho, com procedimentos padrão. Algumas medidas básicas de protecção do operador que efectua a colheita de amostras poderão ser: uso de bata ou capa impermeável, luvas descartáveis, calçado destinado apenas às colheitas (por exemplo, botas de borracha), óculos de protecção, eliminação das luvas entre cada colheita e lavagem das mãos com água e sabão, desinfecção das mãos com álcool do tipo comercial, lavagem do vestuário após cada uma das campanhas de colheita de amostras, comunicação com as autoridades e serviços de emergência locais.

2.3. Pré-caracterização dos resíduos e constituintes a investigar

A determinação de vários constituintes dos resíduos pretende precaver riscos para a sociedade, para o ambiente e para a economia. Geralmente os constituintes a investigar estão definidos na legislação nacional e/ou comunitária. O plano de amostragem deve identificar os constituintes a serem investigados, com base em: origem do material, utilização prevista, volume total a ser avaliado, necessidade de conformidade com regulamentos locais e nacionais, informação e requisitos

especificados em contrato, informação devida ao próprio processo ou material, informação acordada entre as diversas partes.

A pré-caracterização dos resíduos pode dar conta de informações importantes, permitindo a escolha do material e amostrador mais adequados. Deve indicar detalhes sobre a localização dos resíduos e possíveis dificuldades no acesso aos mesmos e também informação sobre o processo que lhes deu origem, o armazenamento e o estado físico dos resíduos. Nomeadamente, tipos de contentores, tamanhos, quantidades e características físicas e químicas (sólido, líquido, etc.), incluindo se se trata de um resíduo perigoso ou não.

2.4. Abordagem de colheita de amostras e parâmetros relevantes

Informação mais detalhada sobre este assunto pode ser encontrada na bibliografia consultada e, mais concretamente nos relatórios técnicos CEN/TR 15310 – 1 e 5.

2.4.1. População, variabilidade e escala

População é um termo estatístico para designar o volume total de material que se pretende caracterizar através de amostragem. De uma forma geral é impraticável amostrar toda a população, nomeadamente quando falamos, por exemplo, de toda a produção de resíduos de uma determinada fábrica ao longo da sua vida útil. Assim, define-se população como sendo uma parte representativa dessa “população global” (por exemplo, um mês de produção de resíduos da fábrica). Esta definição de população é feita com base na experiência das partes interessadas e nos processos que originam os resíduos e deve ser também definida num tempo e num espaço concretos, quando relevante. Se por alguma razão partes da população são de acesso restrito ou impossível, deve-se definir uma sub-população conveniente e suficiente para caracterizar o melhor possível a população (no caso dos resíduos da fábrica, por exemplo, poderiam ser os resíduos de um mês durante o horário laboral). Pode ainda ser útil definir várias sub-populações no caso de populações muito grandes, que são partições da população global.

A variabilidade das características da população ao longo do tempo ou do espaço é outra característica a ter em conta na amostragem e está intimamente relacionada com a escala da amostragem. Observados no seu todo, a maioria dos materiais tem alguma heterogeneidade, quer devido ao local de onde provém, quer a variações temporais no processo que o produz. A variação espacial é uma característica inerente à população, que não muda sem manipulação, podendo existir, no caso de materiais estratificados, variação entre estratos e variação intra-estratos, sendo importante distinguir entre ambas. Exemplos da variação entre estratos podem ser as concentrações médias de um contaminante em várias camadas de lama ou sacos de um determinado material chegados em dias diferentes de uma semana. A variação temporal pode ser cíclica, aleatória ou forçada. O plano de amostragem deve considerar a variação da população ou sub-população.

A escala é outro elemento importante do plano de amostragem e define a quantidade mínima (massa ou volume) de material abaixo da qual as variações não são consideradas importantes. Por exemplo,

se a escala for “um bidão de resíduos”, as variações no bidão não são consideradas. A variação espacial não pode assim ser quantificada sem se definir a escala, é esta que define a heterogeneidade de um resíduo. Por exemplo, a variação entre pequenas quantidades (da ordem de um grama) de material é maior do que a variação entre maiores quantidades (da ordem de um quilograma). Se as variações de concentração a um nível pequeno forem importantes, então é essa a escala que se deve escolher. Se a variação dentro de quantidades maiores (por exemplo, um quilograma) não for importante, é a partir dessa quantidade que se deve escolher a escala. Quando se obtém informação sobre um material a uma determinada escala, esta é uma medida da magnitude das medições e cada valor numérico determinado é uma média para o volume ou massa a essa escala. Ou seja, os resultados de um exercício de amostragem só são válidos para a escala da mesma ou superior.

2.4.2. Parâmetros estatísticos e fiabilidade

Um parâmetro estatístico é qualquer característica de uma amostra que representa uma população e que pode ser quantificada, como a sua média ou o desvio padrão. Decidir qual o parâmetro a estimar é um passo fundamental de qualquer programa de testes, pois terá um efeito determinante no tipo de amostragem e no número de amostras necessárias. Sendo impossível conhecer a composição exacta dos resíduos, o que se determina são estimativas. Quando o nível de teste é a caracterização básica, a investigação tenderá a requerer medidas de variação e comportamento extremo dos constituintes chave, sendo provavelmente necessário um grande número de amostras. No entanto, num exercício de amostragem desta dimensão pode também ser muito útil indicar a distribuição dos tais constituintes chave: dependendo da distribuição estatística dos mesmos, a média poderá não ser a melhor medida de tendência central a considerar, podendo a mediana ser uma melhor opção. Quando se pretende uma verificação de conformidade, o parâmetro já terá sido definido pelo regulador, assim como a escala. Geralmente pretende-se determinar médias e percentagens. No caso de verificação no local, a investigação focará um valor medido em relação aos dos níveis máximos de conformidade ou simplesmente testará a presença / ausência de atributos. Nem sempre são necessárias medidas analíticas, uma inspecção visual pode ser suficiente.

A fiabilidade é um termo genérico que envolve três conceitos estatísticos: erro, precisão e confiança. O objectivo do teste influencia o grau de fiabilidade aceitável, mas os critérios de escolha passam sempre por um compromisso com os custos do processo. Por exemplo, dada a importância da caracterização básica, é natural que neste caso a fiabilidade tenha de ser tão elevada quanto possível. Ou seja, quanto maior o número de amostras, maiores os custos e maior a fiabilidade. Para se reduzir custos, pode-se aumentar a escala da amostragem ou jogar com o equilíbrio “muitas amostras vs. muitos incrementos numa amostra composta”. Uma amostra composta assim (ver 2.4.3.3) dá uma boa estimativa da média de toda a população, mas implica uma boa sub-amostragem e perde-se a informação por gama de concentrações, enquanto muitas amostras dão uma boa estimativa da heterogeneidade da população, podendo calcular-se um valor médio. Tudo depende do

objectivo e nível de teste. O plano de amostragem deve antecipar quaisquer restrições ou limitações relacionadas com os seus passos chave, que possam ter impacto na fiabilidade dos dados testados.

Uma propriedade única da amostragem probabilística é o intervalo de confiança da estimativa de um parâmetro. Uma população heterogénea tem intervalos de confiança maiores, para a mesma probabilidade, do que uma amostra homogénea. Quanto mais apertado for o intervalo de confiança, mais amostras são necessárias e a estimativa da média tem menor erro, ou seja, representa melhor a média da população. A meia largura do intervalo de confiança é a sua precisão. Isto depende da fiabilidade desejada, da variação da população, do padrão de amostragem, do número de amostras, da distribuição da população. A vantagem de se poder estimar o intervalo de confiança e a precisão é a existência de uma medida quantitativa que liga os recursos da amostragem e a fiabilidade dos resultados.

Os erros podem ser de vários tipos. O erro sistemático (viés) representa uma tendência persistente para sobre-estimar ou sub-estimar um parâmetro. Podem ocorrer com alguma facilidade, por exemplo quando a amostragem é feita a partir de uma sub-população (uma amostragem diurna tenderá a sub-estimar a concentração média de um contaminante de uma incineradora se os materiais mais tóxicos forem tendencialmente queimados à noite). O erro aleatório advém da diferença entre a composição da amostra e a da população amostrada. Esta diferença deve-se ao facto de a amostra ser apenas uma pequena parte da população e a sua composição ser determinada pelo acaso. O erro estatístico de amostragem ocorre por apenas parte da população ser amostrada. O valor estimado da característica calculado com base na amostra não coincide com o valor real da população, ou seja, com o valor que se obteria se toda a população fosse amostrada. Este erro pode ser sistemático, aleatório ou uma combinação de ambos, dependendo do procedimento adoptado. Em geral, numa amostragem probabilística correctamente aplicada, este erro deve ser apenas aleatório. O erro do procedimento de amostragem também pode ser sistemático, aleatório ou uma combinação e pode ser minimizado escolhendo o equipamento mais apropriado para um determinado procedimento, devendo também ser utilizado correctamente. O erro analítico é o conjunto de todos os erros que advém de todas as actividades analíticas necessárias, como o pré – tratamento da amostra. Uma estimativa da sua componente aleatória poderá ser fornecida pelo laboratório que analisa a amostra.

2.4.3. Amostragem e amostras

Amostragem é o processo de seleccionar uma porção de material suficientemente pequena em volume para ser transportada e manuseada convenientemente em laboratório, mas de modo a que seja suficientemente representativa de todo o ambiente amostrado. A amostragem e os ensaios para efeitos de caracterização básica e verificação da conformidade são efectuados por instituições e pessoas independentes e devidamente qualificadas. Os laboratórios devem ter experiência comprovada no domínio dos ensaios e análise de resíduos, bem como um sistema eficaz de garantia de qualidade. A amostragem e os ensaios podem ser efectuados pelos produtores de resíduos ou pelos operadores dos aterros desde que tenham instituído um sistema de garantia de qualidade

adequado que compreenda um controlo periódico independente. Se for necessário replicar amostras, o plano de amostragem deve prevêê-lo.

2.4.3.1. Amostragem probabilística ou não probabilística?

Há duas abordagens fundamentais à amostragem, a probabilística e a não probabilística⁵, devendo-se optar pela primeira sempre que possível mas, sobretudo, se for requerida uma elevada fiabilidade.

Amostragem probabilística

A base desta abordagem é que cada elemento da população tem igual probabilidade (pequena) de ser amostrado, mesmo que se trate de uma grande quantidade de resíduos. Simula o melhor possível a composição e propriedades de todo o material, é representativa. Quando as amostragens são feitas independentemente, esta abordagem é conhecida como aleatória simples. Cumpre as regras estatísticas mas não garante que todas as partes da população estejam igualmente representadas. Se os intervalos entre as amostras forem regularmente espaçados depois de a primeira amostra ser aleatória, trata-se de amostragem sistemática. Neste caso convém garantir que não existem propriedades sistemáticas que acompanhem a variação da amostragem. Se as amostras forem aleatórias na superfície mas segundo estratos pré definidos, trata-se de amostragem estratificada. Preserva as vantagens da amostragem aleatória, garantido que todos os estratos do sistema têm um número pré-definido de amostras.

Amostragem não probabilística

A amostragem não probabilística não segue os métodos estatísticos e implica que as amostras são recolhidas, na melhor das hipóteses, recorrendo a métodos semi-probabilísticos. A necessidade para a sua utilização surge quando a amostragem representativa ou probabilística de toda a população é impossível, dados os recursos ou as condições. De qualquer modo, deve aproximar-se tanto quanto possível dela. Este tipo de amostragem resulta quase sempre em amostras provenientes de sub-populações, o que é obviamente mais restritivo. Por outro lado, a amostragem não probabilística pode ser feita deliberadamente a um ponto da população específico que se pretende investigar. Se dentro da sub-população a amostragem puder seguir os princípios probabilísticos, a amostragem é representativa pelo menos dentro da sub-população, mas não o é para população global. Quando a amostragem é feita com base na acessibilidade, custo, eficiência ou algo deste tipo, não há forma de avaliar a incerteza nem aqui, nem nos passos subsequentes da amostragem, o que pode trazer consequências importantes a nível financeiro ou ambiental. Os termos “amostragem por conveniência” ou “amostragem *ad hoc*” são também muitas vezes usados. A incerteza resultante deste tipo de amostragem e, portanto, a qualidade da informação obtida, depende muito da qualidade da informação prévia sobre o resíduo.

⁵ Usaram-se os termos “probabilística” e “não probabilística” por ser a tradução directa da norma (“probabilistic”), poderia ter-se utilizado “aleatória” e “não aleatória”.

2.4.3.2. Localização e frequência (padrão) da amostragem

O padrão de amostragem define onde, quando e como as amostras são recolhidas. Na figura 2.1 apresentam-se os padrões possíveis em amostragens probabilísticas e não probabilísticas.

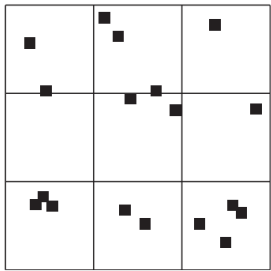
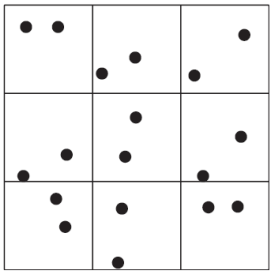
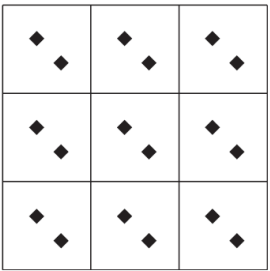
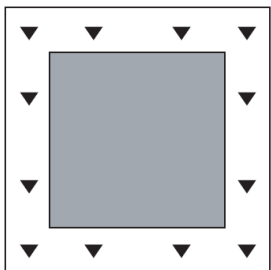
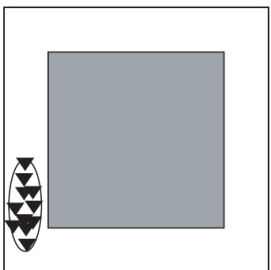
Amostragem aleatória simples	Amostragem estratificada	Amostragem sistemática
		
Amostragem não probabilística 1	Amostragem não probabilística 2	
		

Fig. 2.1 - Padrões possíveis em amostragem probabilística e não probabilística

A amostragem não probabilística pode ter uma infinidade de padrões de amostragem que essencialmente diferem na distância a que se encontram da amostragem probabilística. Na opção 1 de amostragem não probabilística da figura 2.1, a recolha de amostras é feita sistematicamente na sub-população da faixa em redor da zona sombreada. A relevância dos resultados para a população global depende de se esta sub-população é ou não representativa de toda a população. Em contraste, a opção 2 é totalmente não probabilística, não dá qualquer informação acerca do resíduo para além da vizinhança das amostras – o que pode ser propositadamente pretendido para analisar, por exemplo, um material que atipicamente surge no meio de uma população.

A definição geral dos locais de amostragem deve respeitar os objectivos a atingir e considerar a heterogeneidade do sistema. O tempo de duração do programa deve ser definido pelos objectivos do estudo. Senão, deve ser definido de acordo com a variação temporal dos ciclos com maior escala verificados no sistema (variações diárias, mensais, anuais, ou outras). O tempo de duração de uma colheita deve ser definido de acordo com a variação temporal dos ciclos de menor escala, caso seja possível identificá-los. Como em geral não existe muita informação sobre o sistema, a frequência de colheita de amostras pode ser definida considerando os objectivos do programa de testes e os critérios: repetição da colheita de amostras nos ciclos temporais de menor escala e avaliação dos custos associados à frequência em função da informação técnica que se poderá obter. Na tabela 2.1

apresentam-se os pontos de amostragem recomendados em função dos tipos e formas dos recipientes onde se encontram os resíduos e na figura 2.2 exemplificam-se os pontos de retirada de amostras de bidões, barris ou similares e de montes ou pilhas.

Tipo de recipiente	Ponto de amostragem
Bidões e recipientes similares, com abertura na parte superior	Recolher as amostras através da abertura.
Barris e recipientes similares	Recolher as amostras pela parte superior, em toda a secção vertical, em pontos opostos e em diagonal, passando pelo centro do recipiente.
Sacos e e recipientes similares	Recolher as amostras pela parte superior (evitando furos adicionais por onde o material possa vaziar), em toda a secção vertical, em pontos opostos e em diagonal, passando pelo centro do recipiente.
Tanques de armazenamento	Recolher as amostras através de abertura própria, se tiver mais do que 1,5 m de profundidade, retirara as amostras de maneira a representar as variações do perfil.
Camiões-tanque e recipientes similares	Recolher as amostras pela parte superior do tanque, se necessário retirar amostra de sedimentos através da válvula de purga, amostrar todos os compartimentos.
Lagoas e tanques abertos (o número de quadrículas é determinado pelo número desejado de amostras a recolher)	Dividir a área superficial numa rede quadriculada imaginária e de cada quadrícula recolher amostras de maneira a que as variações do perfil sejam representadas.
Amontoados de resíduos	Retirar amostras de, pelo menos três pontos: topo, meio e base, em cada secção retirar quatro alíquotas equidistantes, fazendo entrar o amostrador obliquamente nos amontoados.
Leitos de secagem, lagoas secas ou solos contaminados (o número de quadrículas é determinado pelo número desejado de amostras a recolher)	Dividir a área superficial numa rede quadriculada imaginária e de cada quadrícula recolher uma amostra representativa.

Tab 2.1 - Pontos de amostragem recomendados em função dos tipos e formas dos recipientes

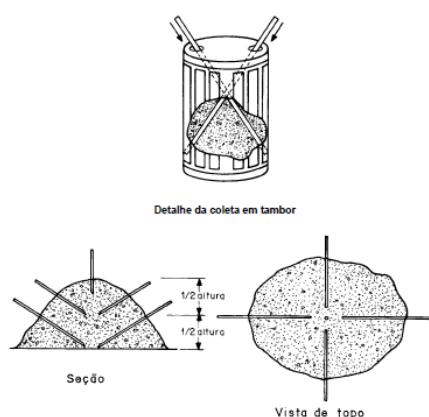


Fig. 2.2 – Pontos de retiradas de amostras de bidões, barris ou similares e de montes ou pilhas

2.4.3.3. Amostras compostas ou simples?

Podem definir-se duas metodologias de colheita de amostras: discretas / individuais ou compostas (com dois ou mais incrementos). Em qualquer dos casos devem ser definidos o intervalo de tempo de colheita e o intervalo de tempo entre cada colheita. No caso de amostragem composta devem ser respeitadas as proporções de cada sub-amostra. O tamanho de uma amostra individual é ditado pelo tamanho do grão, heterogeneidade e volume do material a amostrar. Um incremento é a quantidade de material (massa ou volume) obtido através de um único acto de amostragem. Não é analisado como amostra individual, é combinado com outros incrementos para formar uma amostra composta. Uma amostra individual ou discreta é um incremento que se vai analisar separadamente. Estas categorias são apresentadas na figura 2.3:

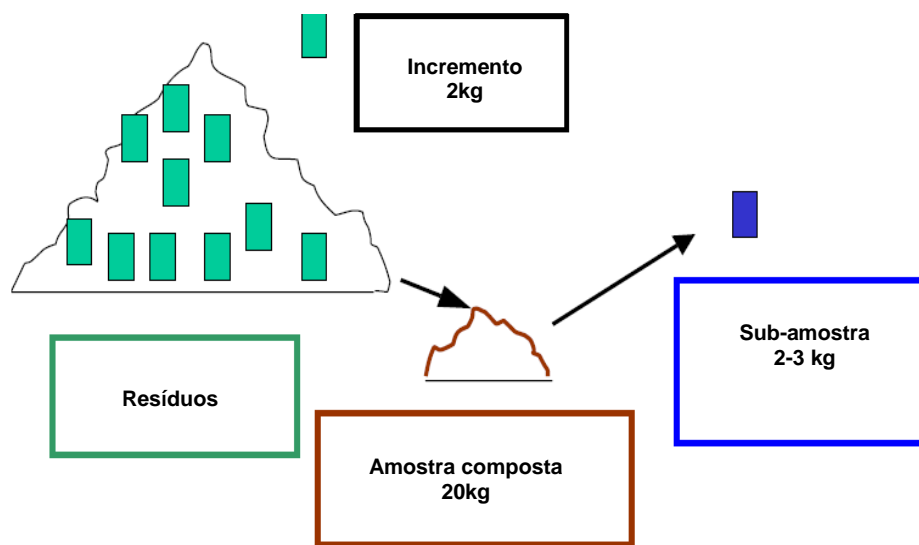


Fig. 2.3 – Exemplo de incrementos, amostra composta e sub-amostra

2.4.3.4. Número e tamanho das amostras e/ou incrementos

O grau de importância a dar ao tamanho da amostra ou incremento depende muito do tipo de material. No caso de materiais granulosos, o mínimo é ditado pela necessidade do equipamento amostrar todos os tamanhos de partículas presentes. Por outro lado, no caso dos líquidos, não há nenhum requerimento prático, já que o tamanho das partículas está à escala molecular. Uma amostra deve ser suficientemente grande de forma a minimizar ou excluir erros causados pela variabilidade do material.

Tamanho das amostras

Líquidos: como indicado, o tamanho mínimo dos incrementos não é relevante, sendo o tamanho da amostra definido pelo laboratório que faz as análises e determinado pelo número de incrementos e o seu tamanho que, por sua vez, é determinado pelo equipamento de amostragem.

Pós e lamas: têm partículas com um tamanho bastante pequeno, no caso das lamas também têm líquido. Desde que o equipamento de amostragem permita recolher todos os tipos de partículas do material, não há mais requerimentos quanto ao tamanho mínimo das amostras. Do mesmo modo, dado o tamanho reduzido das partículas, eventuais diferenças entre as mesmas não afectarão a amostra, pois a mesma consistirá num elevado número. O tamanho da amostra será então definido pelo laboratório que fará as análises, sendo o dos incrementos definido pelo equipamento de amostragem. Como para os líquidos, o tamanho de quaisquer amostras compostas dependerá do número de incrementos e do seu tamanho individual.

Sólidos granulosos: deve ter-se em conta o tamanho mínimo dos incrementos. A abertura do equipamento de amostragem deve ser grande o suficiente para permitir a entrada de todos os tipos de partículas presentes (pelo menos três vezes maior que a maior partícula do material). A composição das partículas individuais pode afectar a composição da amostra, pelo que o seu tamanho mínimo deve compensar este efeito (sobretudo se o constituinte com mais interesse estiver em pequena proporção no material).

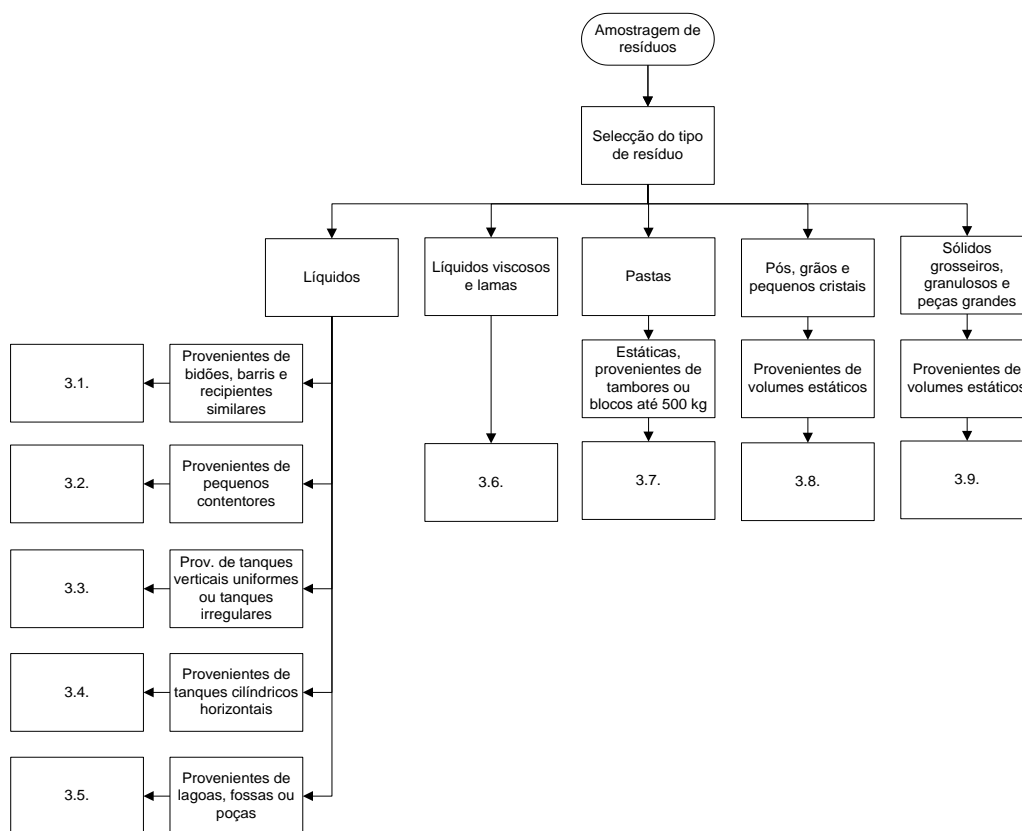
Quando se pretende analisar diversas propriedades ou parâmetros, é frequentemente necessário dividir a amostra inicial em diversas partes pois os métodos de preservação podem ser diferentes para cada parâmetro. O objectivo do programa de testes e a escolha do parâmetro estatístico a analisar indicarão se são necessárias amostras individuais ou compostas. Se basta uma indicação aproximada da qualidade do material (por exemplo, numa verificação no local), uma ou poucas amostras poderão ser suficientes e os custos serão baixos. Se se pretende uma estimativa fiável de qualidade média, serão necessárias uma ou poucas amostras compostas, o que é satisfatório para uma verificação de conformidade, sendo os custos de amostragem um pouco elevados, mas os de análise baixos. Se o que se quer é uma estimativa fiável de uma qualidade específica do material e informação sobre a heterogeneidade do mesmo (como na caracterização básica), tanto os custos de amostragem como os de análise serão elevados. É assim necessário, durante a fase de elaboração do plano de amostragem, estabelecer quais as análises e ensaios que serão realizados e qual o volume de amostra é necessário para cada um deles. Muitas vezes é necessário também obter volumes que permitam a realização de contraprovas.

Número de amostras

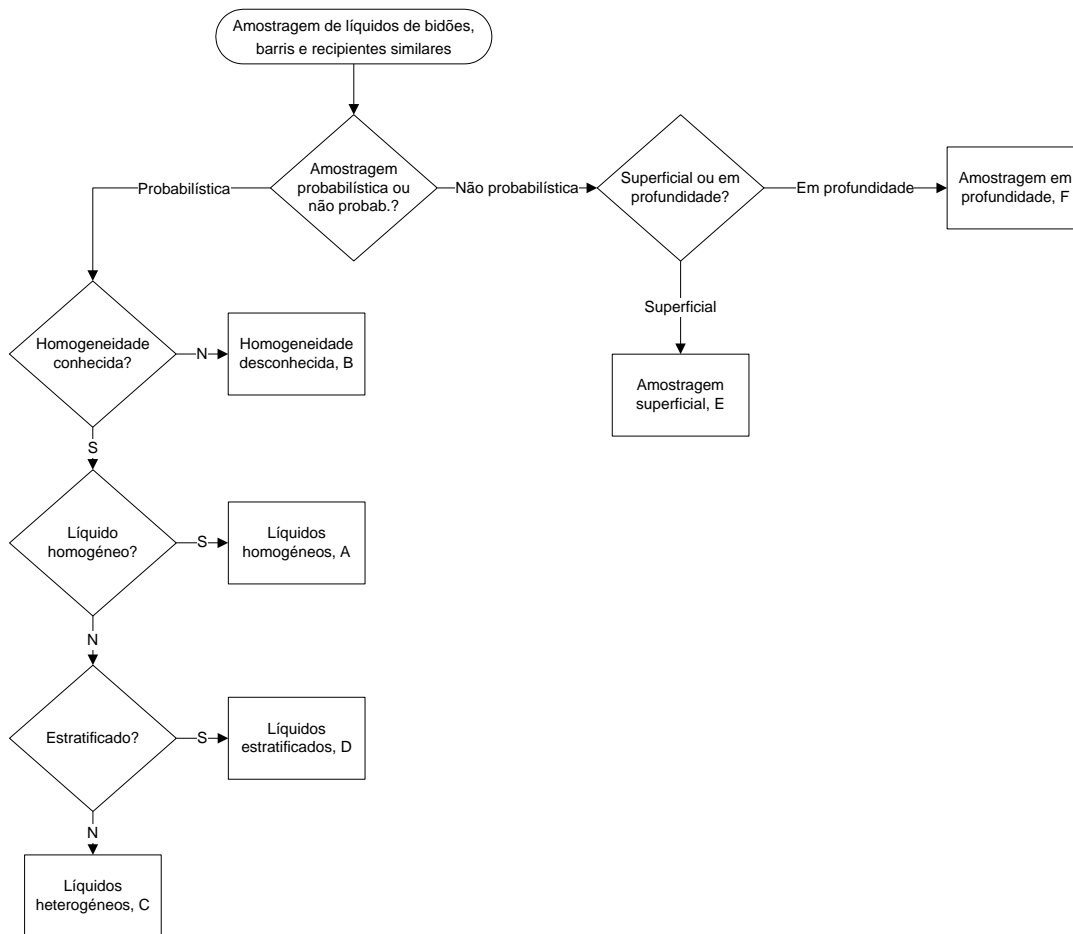
Para se obter uma concentração média num resíduo, devem ser recolhidas uma ou mais amostras compostas. Se se pretende a gama de variação da concentração do resíduo, deve-se recolher no mínimo três amostras simples. Para resíduos heterogéneos de difícil amostragem e cuja representatividade não puder ser definida com uma única amostra, a escolha do método e número de amostras deverá ser definido pelas partes interessadas e registado no plano de amostragem. Existem algumas metodologias estatísticas que permitem calcular o número de amostras que devem ser colhidas, por cada um dos parâmetros a analisar. Estas metodologias exigem o conhecimento (ou a definição arbitrária) do desvio padrão ou de um determinado intervalo de confiança para a média de cada parâmetro no sistema em estudo.

3. Procedimentos de amostragem e preparação da amostragem

Antes de se iniciar a amostragem propriamente dita, todos os elementos do plano de amostragem devem ser verificados. Deve ser feita uma descrição visual do material e registados a localização (coordenadas geográficas) e o estado dos resíduos a amostrar, complementado com registo fotográfico. Em princípio não deverão existir alterações ao plano de amostragem mas, se as mesmas forem necessárias e não alterarem a sequência do programa de testes, o próprio técnico responsável pela amostragem poderá responsabilizar-se por elas. Se as alterações afectarem o objectivo do programa de testes, devem ser autorizadas superiormente e, se isso não for possível, deverão ser registadas e autorizadas no regresso. São identificados os procedimentos para fazer a preparação da amostragem e a recolha da amostra, estando os mesmos de acordo com a norma europeia EN 14899, com o relatório técnico associado CEN/TR 15310 – 2 e com a Portaria n.º 200/2002 de 5 de Março. A selecção das técnicas de amostragem é feita de acordo com o estado físico do material (líquido, lama ou sólido), a sua forma de deposição / armazenamento (bidão, tanque, etc.), o grau esperado de heterogeneidade e o nível de teste. O equipamento necessário poderá estar mencionado nas descrições dos procedimentos que se seguem, mas apenas brevemente. Optou-se por reunir todo o equipamento para amostragem em anexo, assim como a sua classificação de acordo com os resíduos a amostrar e os locais e condições de amostragem.



3.1. Amostragem de líquidos de bidões, barris e recipientes similares



Preparação da amostragem

1. posicionar o bidão ou barril com a parte da abertura para cima (se for amostrado lateralmente, apoiá-lo através de uma cunha);
2. permitir que o conteúdo do bidão assente por 20 min a 30 min, permitindo que os sólidos se depositem e/ou as fases se estratifiquem;
3. se as propriedades do conteúdo forem desconhecidas ou suspeitas de serem inflamáveis, colocar uma faixa de ligação à terra em recipientes metálicos, sobre ou perto da tampa, para evitar a produção de faíscas que possam detonar misturas explosivas;
4. limpar a área em torno da abertura com papel de cozinha ou similar e remover a tampa lentamente com chave própria, de modo a equilibrar as pressões interna e externa; se a tampa não estiver em condições, poderá ser necessário remover toda a parte superior;
5. ter em atenção que os resíduos podem estar sob forte pressão ou vácuo e que os contentores corroídos se podem romper; verificar se existem cristais, fugas, ferrugem ou outros sinais de deterioração e agir em conformidade.

A) Procedimento de amostragem probabilística de líquidos homogéneos

1. introduzir o equipamento de amostragem adequado no bidão vagarosamente, de forma a garantir que o nível de líquido no amostrador não desce abaixo do nível exterior;
2. fechar, retirar, deixar escorrer o líquido do seu exterior e secar com papel de cozinha, por exemplo;
3. transferir a amostra para um recipiente transparente;
4. repetir o procedimento até se ter a quantidade de amostra pretendida;
5. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

B) Procedimento de amostragem probabilística de líquidos cuja homogeneidade é desconhecida

1. recolher uma amostra como no caso de amostragem não probabilística de superfície (E);
2. transferir o líquido para um recipiente tipo garrafa;
3. recolher uma amostra como no caso de amostragem não probabilística do fundo (F);
4. transferir para o recipiente onde está a amostra de superfície;
5. tapar o recipiente, inverter para misturar as amostras e deixar repousar por um mínimo de 2 min;
6. se não houver estratificação (formação de mais do que uma fase), proceder como no caso de líquidos homogéneos; se houver estratificação, estimar e registar o volume de cada fase no bidão e recolher amostras de cada fase como descrito para líquidos heterogéneos estratificados (D).

C) Procedimento de amostragem probabilística de líquidos heterogéneos

1. introduzir o amostrador adequado até ao fundo do bidão;
2. fechar e retirar lentamente;
3. transferir a amostra para um recipiente adequado;
4. repetir o procedimento até se ter a quantidade de amostra pretendida;
5. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

D) Procedimento de amostragem probabilística de líquidos heterogéneos estratificados

1. estimar e registar o volume de cada fase no bidão (para calcular concentrações médias e volumes das várias fases), para isso proceder como no caso dos líquidos homogéneos;
2. recolher amostras do centro estimado de cada fase, começando pela fase inferior;
3. armazenar cada amostra em recipientes separados;
4. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo;

5. se for possível fazer homogeneização no local, a amostragem faz-se como para os líquidos homogéneos; quando é necessária uma amostra a uma determinada profundidade, recolhem-se incrementos a cada 30 cm a partir do topo até à fase pretendida, onde se recolhem incrementos a cada 10 cm, recolhendo-se também um incremento do fundo.

E) Procedimento de amostragem não probabilística de superfície

1. recolher uma amostra logo abaixo da superfície com equipamento adequado (por exemplo uma concha ou caneca) e remover antes de se encher por completo;
2. transferir a amostra para um recipiente transparente e verificar se existem contaminantes;
3. registar o tipo provável e a quantidade aproximada de cada contaminante e repetir o procedimento até se ter a quantidade de amostra pretendida;
4. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

F) Procedimento de amostragem não probabilística do fundo

1. inserir um amostrador adequado fechado no líquido até chegar ao fundo do bidão; a viscosidade do líquido pode afectar a escolha do equipamento;
2. abrir o amostrador e movê-lo rapidamente ao longo do fundo até encher;
3. fechar e retirar;
4. transferir a amostra para um recipiente transparente e verificar se existem contaminantes;
5. registar o tipo provável e a quantidade aproximada de cada contaminante e repetir o procedimento até se ter a quantidade de amostra pretendida;
6. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

3.2. Amostragem de líquidos de pequenos contentores

Preparação da amostragem: usar um amostrador adequado transparente para determinar se houve ou não estratificação.

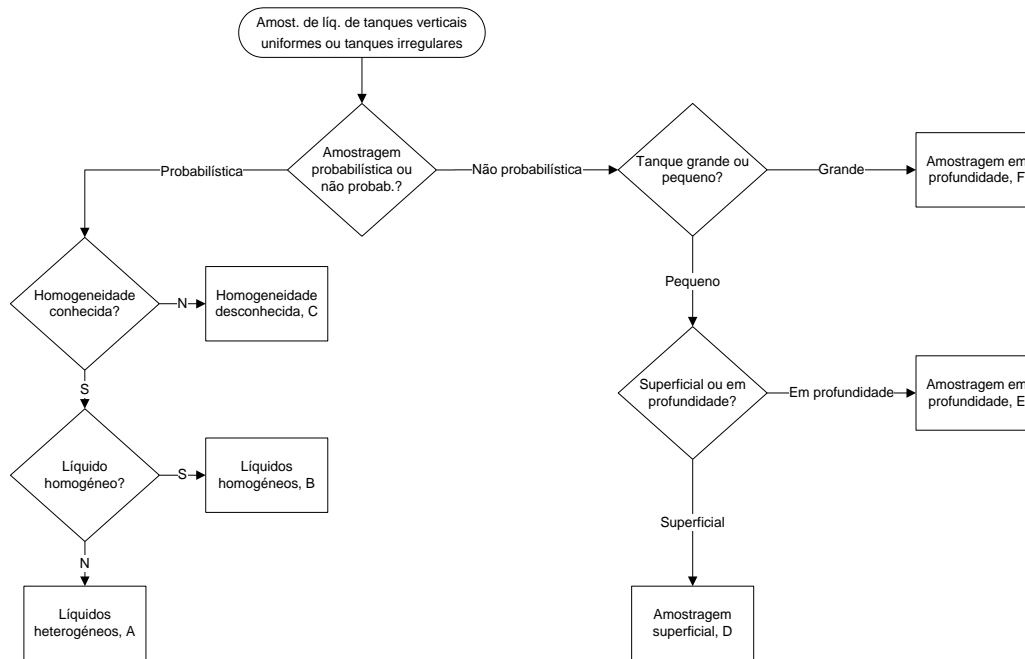
Procedimento de amostragem probabilística

1. se forem necessárias amostras estratificadas, recolher amostras individuais às profundidades especificadas no plano de amostragem;
2. não havendo estratificação, agitar o contentor e recolher a quantidade de líquido especificada no plano de amostragem;
3. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

Procedimento de amostragem não probabilística

1. agitar o contentor e recolher a quantidade de líquido especificada no plano de amostragem;
2. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

3.3. Amostragem de líquidos de tanques verticais uniformes ou tanques irregulares



Preparação da amostragem

1. determinar se o tanque é compartimentalizado ou se tem design complexo;
2. usar um amostrador adequado transparente para determinar se houve ou não estratificação, o que é normal em tanques;
3. no caso de amostragem em camião-tanque, a tampa do mesmo deve ser aberta pelo motorista ou responsável da carga e o técnico de amostragem deve estar seguro no acesso ao tanque, sabendo que geralmente estes tanques estão sob pressão ou vácuo.

A) Procedimento de amostragem probabilística de líquidos estratificados ou heterogêneos

1. recolher incrementos a partir da superfície do líquido, em intervalos iguais, usando equipamento adequado (tubo, garrafa, caneca);
2. introduzir no líquido, fechado, até à profundidade requerida;
3. abrir o equipamento amostrador;

4. quando as bolhas de ar pararem, puxar o equipamento;
5. limpar e transferir para um recipiente transparente ou se o equipamento de recolha servir para armazenamento, fechá-lo bem;
6. examinar os incrementos individualmente ou combinados nas proporções indicadas no plano de amostragem;
7. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

B) Procedimento de amostragem probabilística de líquidos homogéneos

C) Procedimento de amostragem probabilística de líquidos cuja homogeneidade é desconhecida

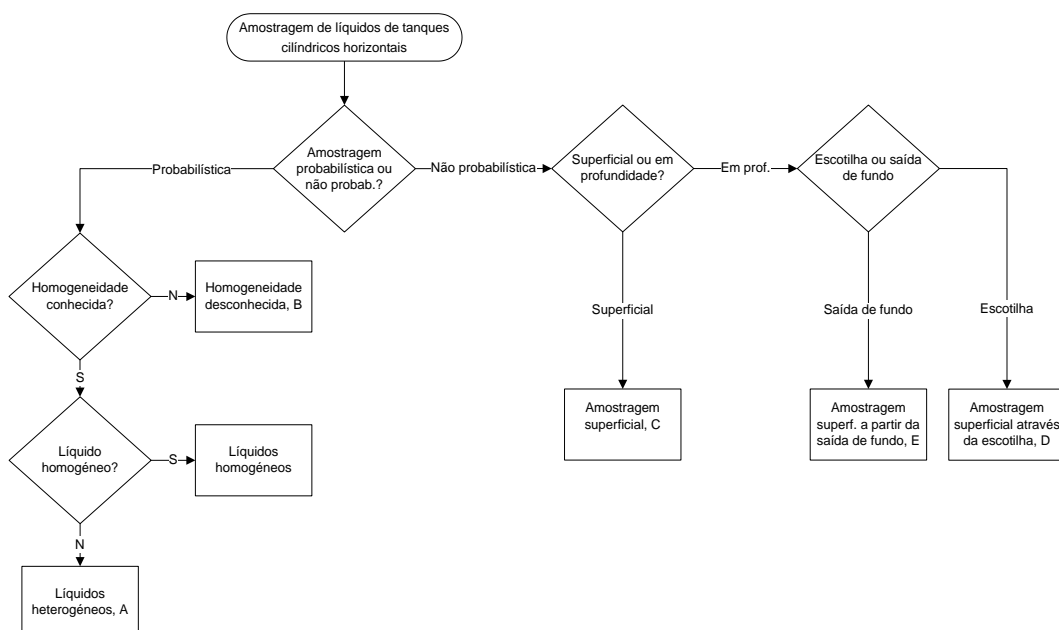
D) Procedimento de amostragem não probabilística de superfície

E) Procedimento de amostragem não probabilística do fundo

- proceder como no caso de líquidos homogéneos em bidão ou barril.

F) Procedimento de amostragem não probabilística de um tanque com mais de 2m de profundidade

1. utilizar uma garrafa amostradora (ou similar) para amostragem em profundidade;
2. recolher amostras pelo menos à superfície, na parte central e no fundo;
3. prosseguir como em A;
4. no caso de amostragem em camião-tanque, se o mesmo não estiver em posição horizontal, devem ser recolhidas amostras da parte frontal e da parte posterior e, se necessário, o sedimento pode ser recolhido cuidadosamente pela válvula de purga.



3.4. Amostragem de líquidos de tanques cilíndricos horizontais

Preparação da amostragem: usar um amostrador adequado transparente para determinar se houve ou não estratificação.

A) Procedimento de amostragem probabilística de líquidos estratificados ou heterogêneos

1. introduzir um amostrador adequado até à profundidade requerida e abrir por um curto período;
2. fechar, retirar, deixar escorrer o líquido do seu exterior e secar com papel de cozinha, por exemplo;
3. transferir o líquido para o recipiente de armazenamento;
4. repetir o procedimento até se obter a quantidade de líquido especificada;
5. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

B) Procedimento de amostragem probabilística de líquidos cuja homogeneidade é desconhecida

C) Procedimento de amostragem não probabilística de superfície

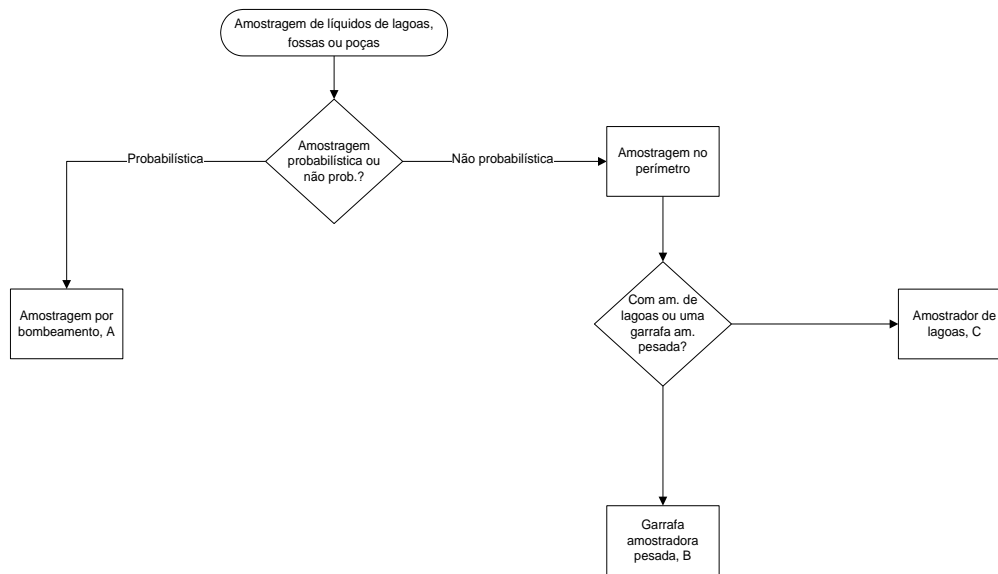
D) Procedimento de amostragem não probabilística do fundo a partir de uma escotilha

- proceder como no caso de líquidos homogêneos em bidão ou barril.

E) Procedimento de amostragem não probabilística do fundo a partir de uma saída do fundo

1. abrir muito pouco a saída deixando fluir o equivalente a três volumes de amostras;
2. recolher a quantidade de líquido especificada no plano de amostragem em recipiente transparente;
3. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

3.5. Amostragem de líquidos de lagoas, fossas ou poças



Preparação da amostragem

1. se a amostra for recolhida de uma torneira ou válvula, desprezar um pequeno volume inicial antes da recolha da amostra;
2. se se tratar de uma lagoa seca, leito de secagem ou solo contaminado, proceder como nos casos de pastas e sólidos em grandes contentores, dividindo a área em quadrículas imaginárias, como indicado anteriormente.

A) Procedimento de amostragem probabilística quando uma lagoa é esvaziada por bombeamento

1. para recolher uma amostra selectiva, usando um funil, colocar um recipiente transparente na corrente de saída por um período de tempo especificado no plano de amostragem;
2. para recolher uma amostra representativa, colocar o recipiente na corrente de saída a intervalos regulares durante toda a transferência de líquido;
3. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.
4. para líquidos sem sedimentos e para os quais não há amostragem automática disponível, introduzir uma torneira numa secção horizontal do tubo de descarga principal, o mais longe possível de qualquer cotovelo ou junção, preferivelmente a 10-15 m de lado de pressão da bomba;
5. garantir um fluxo contínuo e constante de saída, suficientemente elevado para haver alguma turbulência que permita a mistura do líquido;
6. colocar uma protecção de forma a minimizar a contaminação da amostra;

- retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

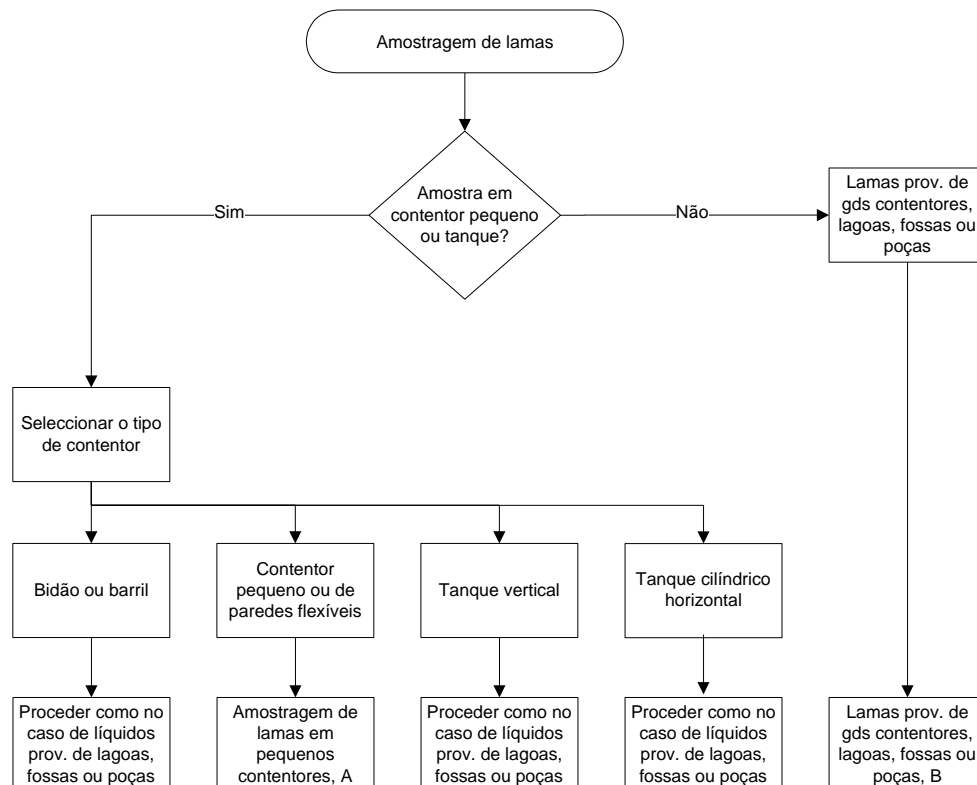
B) Procedimento de amostragem não probabilística do perímetro usando uma garrafa amostradora pesada

- introduzir a garrafa fechada até à profundidade definida no plano de amostragem, usando o cabo de algodão como medida;
- abrir a garrafa e dar tempo suficiente para encher;
- retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

C) Procedimento de amostragem não probabilística do perímetro usando um amostrador de lagoas

- introduzir o amostrador invertido e virá-lo à profundidade adequada;
- retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

3.6. Amostragem de líquidos viscosos e lamas



Preparação da amostragem

- proceder como no caso dos líquidos, tendo em atenção que o equipamento deve ser adaptado à viscosidade do líquido (por exemplo, usar tubos com válvulas no fundo) /

lama, que se deve dar mais tempo aos escoamentos e que não se devem aquecer os líquidos cujos riscos não são bem conhecidos, com vista a diminuir a viscosidade dos mesmos;

2. registar a espessura e natureza de qualquer película de superfície e removê-la cuidadosamente;
3. no caso de pequenos contentores, determinar se existe depósito e a sua dureza e desfazê-lo como indicado no plano de amostragem;
4. no caso de pequenos contentores, o líquido sobrenadante pode ser decantado, os sedimentos trabalhados e o líquido devolvido ao contentor enquanto se mexe continuamente;
5. onde os materiais não podem ser redispersos, registar a profundidade de cada fase.

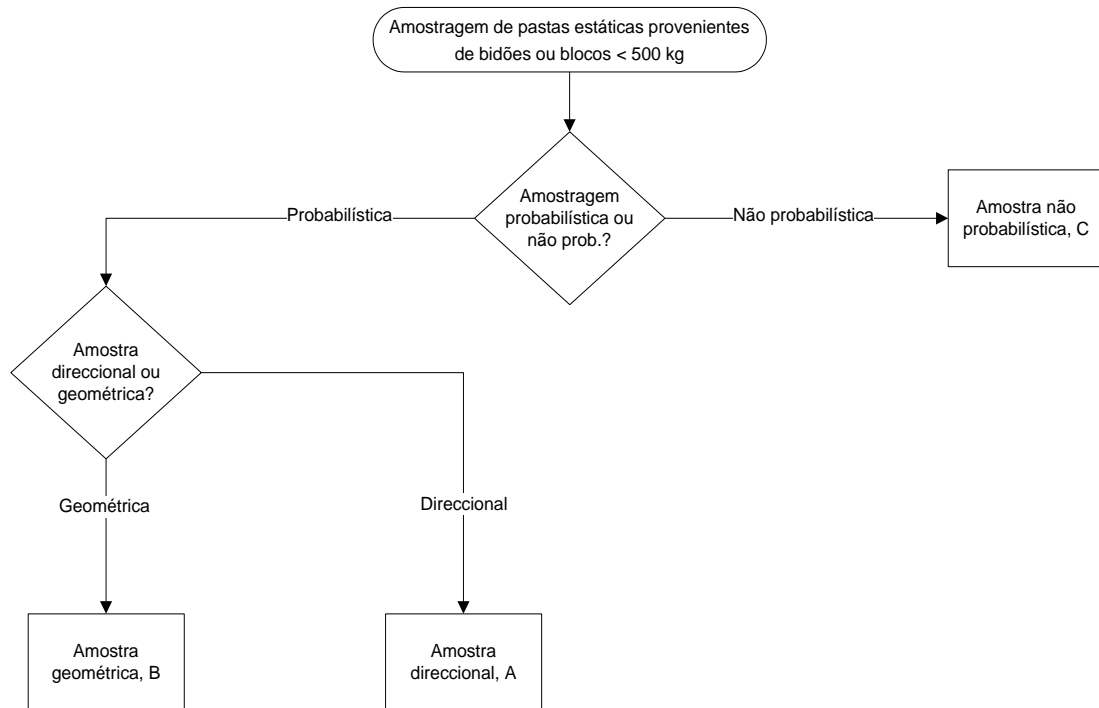
A) Procedimento de amostragem probabilística de lamas provenientes de pequenos contentores

- imediatamente a seguir à mistura, proceder como na amostragem probabilística de líquidos em pequenos contentores.

B) Procedimento de amostragem de lamas provenientes de grandes contentores, lagoas, fossas ou poças

1. no caso de amostragem probabilística, proceder como na amostragem probabilística de líquidos de lagoas, fossas ou poças;
2. no caso de amostragem não probabilística, introduzir o amostrador até ao fundo, com a rolha em posição;
3. puxar o cabo para remover a rolha e deixar encher o amostrador e retirar;
4. registar as profundidades das fases líquida e de lama (pode-se usar o cabo como guia);
5. usando um funil, se necessário, transferir as amostras para um recipiente adequado;
6. limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

3.7. Amostragem de pastas estáticas de bidões ou blocos até 500 kg



Preparação da amostragem: expor a superfície da pasta.

A) Procedimento de amostragem probabilística direccional

1. empurrar o equipamento de amostragem através do material na área e direcção identificadas no plano de amostragem, de forma a que a secção transversal do contentor seja atravessada;
2. com uma espátula, remover a amostra do equipamento e colocar num recipiente adequado;
3. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

B) Procedimento de amostragem probabilística geométrica

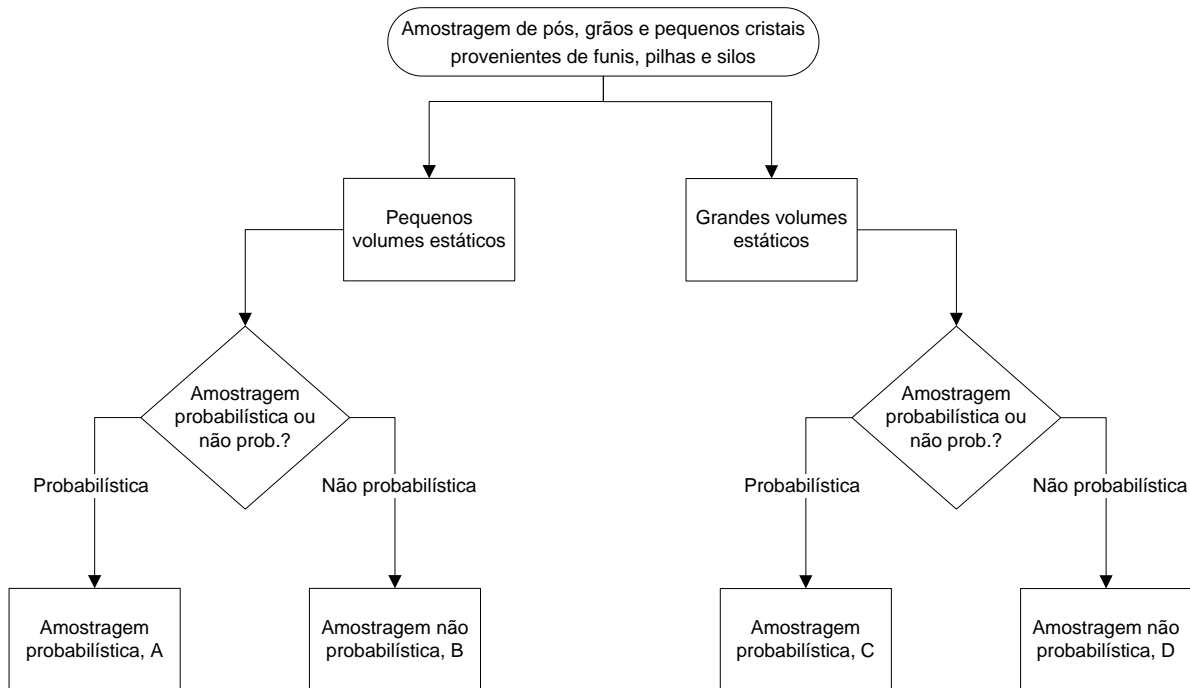
1. retirar o material na quantidade e no formato indicados no plano de amostragem, com uma faca ou outro instrumento indicado e colocar em recipiente adequado;
2. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

C) Procedimento de amostragem não probabilística

1. com uma concha de amostragem, retirar a quantidade requerida da localização pretendida, segundo o plano de amostragem;

2. retirar, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

3.8. Amostragem de pós, grãos e pequenos cristais de funis, pilhas e silos



Preparação da amostragem: obter acesso seguro ao material.

A) Procedimento de amostragem probabilística de pequenos volumes

- proceder como no caso da amostragem probabilística de pastas, usando uma sonda, amostrador de grãos ou equivalente.

B) Procedimento de amostragem não probabilística de pequenos volumes

1. introduzir uma concha de amostragem no material na área indicada no plano de amostragem;
2. tirar a concha e nivelar o material de forma a que fique rasa;
3. transferir para um contentor apropriado, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

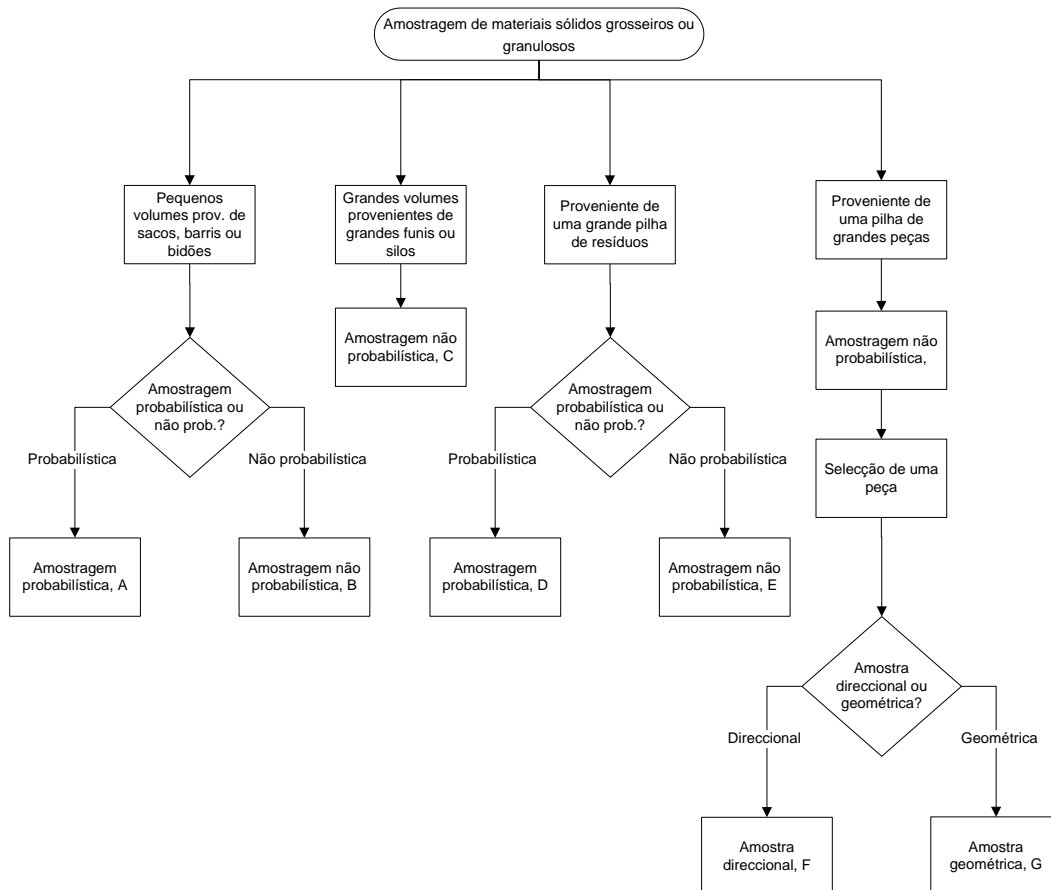
C) Procedimento de amostragem probabilística de grandes volumes

1. empurrar uma sonda, verruma ou concha através do material na direcção indicada, retirando uma série de amostras individuais até completar a travessia da população;
2. combinar as amostras individuais de forma a dar uma amostra direccionada;
3. transferir para o recipiente de armazenamento, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

D) Procedimento de amostragem não probabilística de grandes volumes

1. empurrar uma sonda, verruma ou concha através do material na direcção indicada, retirando uma amostra, conforme indicado no plano de amostragem;
2. transferir para o recipiente de armazenamento, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

3.9. Amostragem de materiais sólidos grosseiros ou granulados



Preparação da amostragem

1. obter acesso seguro ao material;
2. no caso de pequenos volumes, despejar cuidadosamente numa superfície limpa;
3. no caso de uma grande pilha de resíduos é útil dispor de uma escavadora mecânica.

A) Procedimento de amostragem probabilística de pequenos volumes provenientes de sacos, barris ou bidões

1. com um instrumento afiado, fazer um corte no material no ponto identificado no plano de amostragem e afastar o material para o lado;
2. fazer um corte paralelo no restante material, como indicado no plano de amostragem;
3. retirar o material entre os cortes paralelos para formar uma amostra direccional;

- transferir para o recipiente de armazenamento, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

B) Procedimento de amostragem não probabilística de pequenos volumes provenientes de sacos, barris ou bidões

- introduzir uma concha no material, no ponto identificado no plano de amostragem;
- retirar a amostra do tamanho requerido, como indicado no plano de amostragem;
- transferir para o recipiente de armazenamento, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

C) Procedimento de amostragem não probabilística de grandes volumes, durante o enchimento de um grande funil ou silo

- suspender um tubo no silo antes do enchimento e retirar depois do enchimento, de forma a obter várias amostras individuais numa direcção ou, usando a concha de amostragem, retirar uma amostra da superfície, como indicado no plano de amostragem;
- transferir para o recipiente de armazenamento, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

D) Procedimento de amostragem probabilística de uma grande pilha de resíduos

- com uma escavadora mecânica, achatar a pilha e recolher amostras ao longo do comprimento e largura do material, como indicado no plano de amostragem;
- colocar os incrementos individuais numa nova pilha, misturar com a escavadora e repetir até o volume da amostra poder ser manipulado manualmente;
- transferir para o recipiente de armazenamento, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

E) Procedimento de amostragem não probabilística de uma grande pilha de resíduos

- recolher amostras individuais de uma parte específica da pilha, por exemplo, um ponto potencialmente contaminado;
- transferir para o recipiente de armazenamento, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

F) Procedimento de amostragem não probabilística direccionada de uma pilha de peças grandes

- seleccionar uma peça próximo da superfície, de acordo com o plano de amostragem;
- usando ferramenta adequada (de lascas), fazer um canal de profundidade e largura especificadas no plano de amostragem; em alternativa, lascas uma protuberância existente;

3. recolher as lascas e transferir para um recipiente adequado, limpar e prosseguir os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

G) Procedimento de amostragem não probabilística geométrica de uma pilha de peças grandes

- cortar e recolher a quantidade e formato de material indicados no plano de amostragem

4. Procedimentos de sub-amostragem e preparação da amostra

Estes métodos de sub-amostragem estão de acordo com a norma EN 14899 e o relatório associado CEN/TR 15310-3. São escolhidos de forma a minimizar alterações no estado físico ou químico da amostra, dependendo grandemente dos objectivos do plano de amostragem e do programa de testes. A sub-amostragem só deve ser feita em campo se for necessária para a amostra poder ser transportada e desde que a integridade das amostras possa ser assegurada, não havendo perda de humidade ou componentes voláteis, nem contaminação cruzada. Se uma amostra não se puder misturar adequadamente em campo, ou se se pretender manter a estratificação de líquidos ou lamas, os procedimentos deverão ter lugar no laboratório. Os métodos devem estar documentados no plano de amostragem.

A sub-amostragem pode ser feita com ou sem redução do tamanho das partículas, que consiste em esmagar ou moer a amostra, diminuindo o tamanho das partículas, mas não o tamanho total da amostra. Estes procedimentos só devem ter lugar em locais preparados pois são particularmente susceptíveis à perda de partículas finas. Quando duas ou mais sub-amostras são requeridas, devem ser preparadas de modo a que tenham tamanho e composição esperada idênticos. Na maior parte dos casos, sub-amostras múltiplas são obtidas no último passo da sub-amostragem para garantir que são tão parecidas quanto possível.

4.1. Material para o pré-tratamento de amostras

O material adequado para o pré-tratamento de amostras inclui: plásticos grandes - para cobrir o chão ou outras superfícies; recipientes para mistura; concha; pá de ferro; pá mecânica; martelo / marreta; cruz de chapa de metal (*sheet metal cross*) – 4 lâminas em ângulos de 90°; balança; caixa de separação em cascata (*riffle box*); divisor de Tyler; plataforma giratória mecânica / divisores rotacionais. Alguns destes equipamentos estão representados em anexo.

4.2. Preparação das amostras

O procedimento seguinte deve ser cumprido sempre que possível, antes de quaisquer actividades de pré-tratamento:

1. identificar uma área protegida do vento e da chuva, suficientemente grande para permitir acesso fácil à volta da amostra espalhada numa superfície ou do contentor da amostra;

2. colocar uma cobertura protectora de plástico forte no chão para proteger a amostra de contaminação;
3. todos os equipamentos e ferramentas devem estar limpos para evitar contaminação cruzada.

4.3. Misturar materiais

Mistura de líquidos e lamas

1. preparar a amostra;
2. o recipiente onde se fará a mistura deverá ser grande o suficiente para não haver qualquer perda de material;
3. determinar os volumes dos incrementos a misturar, juntar no recipiente e misturar (agitando, mexendo, rodando).

Mistura de pastas

1. preparar a amostra;
2. o recipiente onde se fará a mistura deverá ser grande o suficiente para não haver qualquer perda de material;
3. determinar os volumes dos incrementos a misturar, juntar no recipiente e misturar.

Mistura de materiais granulosos

A mistura de amostras homogéneas e de pequenos volumes de materiais heterogéneos pode ser feita em campo:

1. preparar uma amostra mista contendo quantidades equivalentes (m/m or v/v) dos incrementos individuais;
2. se necessário, determinar as quantidades dos incrementos a misturar por peso seco: é possível que a humidade de vários incrementos de um mesmo volume ou massa varie consideravelmente, podendo estar-se a introduzir erro. A determinação do peso seco de cada incremento e mistura dos mesmos tem que ser feita em laboratório. No entanto, se os incrementos forem provenientes de um mesmo estrato da massa / do volume, a humidade deverá ser semelhante e o procedimento de mistura poderá ter lugar em campo;
3. preparar a amostra;
4. misturar o material fazendo uma pilha cónica; tirar uma pá cheia de material e pôr em cima do precedente;
5. o tamanho da pá deve ser tal que este procedimento se repita 20 vezes de forma a transferir todo o material.

4.4. Sub-amostragem

Sub amostragem de líquidos

Método da amostra única:

1. misturar bem a amostra primária (agitando, mexendo);
2. transferir a(s) quantidade(s) requerida(s) para (um) contentor(es) menor(es), minimizando a perda dos componentes voláteis.

Método da amostra múltipla:

1. misturar bem cada amostra;
2. deitar uma parte de cada amostra, de acordo com o especificado no plano de amostragem, num contentor separado, minimizando a perda dos componentes voláteis;
3. agitar ou mexer.

Sub amostragem de lamas

No caso de lamas mais líquidas, proceder como para os líquidos, no caso de bolos, proceder como para pós, grãos e pequenos cristais, no caso de lamas gelatinosas:

1. preparar a amostra;
2. misturar à mão ou mecanicamente até ter uma consistência de argamassa de cimento;
3. usar calor se for certo que não terá impacto na composição nem constitui um risco e apenas na quantidade necessária para diminuir a viscosidade de forma a se poder sub-amostrar e misturar;
4. dividir em sub-amostras como no caso dos líquidos;
5. transferir para recipiente adequado (ver procedimentos de armazenamento, preservação e transporte).

Sub amostragem de pastas

1. misturar bem;
2. usando uma concha, retirar a quantidade necessária.

Sub amostragem de pós, grãos e pequenos cristais

Redução de agregados à mão:

1. como as amostras estão muito tempo em contacto com o ar, só deve ser empregado se isso não afectar a integridade da amostra;
2. se os agregados forem muito fortes e não se conseguir retirar uma parte dos mesmos, devem ser vistos como partículas individuais, mas como o tamanho das partículas

condiciona o tamanho da sub-amostra, a redução do seu tamanho deve ser feita antes ou durante a sub-amostragem;

3. preparar a amostra;
4. espalhar a amostra na cobertura de plástico no chão e identificar todos os grandes agregados;
5. usando uma pá ou um martelo reduzir os agregados até terem o requerido tamanho de partículas.

Redução de agregados com métodos mecânicos:

1. limpar bem o instrumento, se não for possível, processar uma pequena parte da amostra e desprezar o resultado;
2. quando o material é seco, os meios mecânicos são preferíveis pois podem providenciar sub-amostras mais representativas, mas se as partículas estiverem húmidas ou forem muito coesas, estes equipamentos podem não funcionar correctamente.

Método da pilha longa e das pás alternadas:

1. adequado para amostras grandes, de cerca de 100 kg ou mais;
2. preparar a amostra;
3. se necessário, reduzir os agregados como indicado;
4. se houver incrementos mantidos em separado, este procedimento pode ser aplicado em cada um deles, podendo no fim ser combinados numa só amostra;
5. fazer uma pilha cónica de material da amostra na protecção do chão, com uma pá de ferro; tirar uma pá cheia de material e pôr em cima do precedente; para amostras de 500 kg ou mais considerar a utilização de uma pá mecânica;
6. quando toda amostra estiver empilhada no chão, repetir o procedimento três vezes, de forma a que se misture bem; sempre que se põe uma pá cheia de material no topo do cone, garantir que este se distribui uniformemente;
7. formar nova pilha, mas desta vez com um formato longo, com 1,5 a 3 m de comprimento e uma largura, inicialmente, igual a uma pá de material;
8. tirar outra pá de material, de uma zona diferente da primeira pilha, e espalhar sobre a anterior mas em direcção oposta;
9. repetir até a nova pilha longa estar formada;
10. desprezar parte do material tirando pás do mesmo do fundo da pilha, começando de um lado: tirar uma pá, deixar uma quantidade equivalente à largura de uma pá, tirar outra pá e assim sucessivamente de forma a que a pilha vá diminuindo gradual e uniformemente;
11. repetir o procedimento até que a quantidade restante de material seja igual ao tamanho desejado para a sub-amostra;
12. transferir para recipiente adequado (ver procedimentos de armazenamento, preservação e transporte).

Método dos cones e quartos:

1. adequado para reduzir as amostras a cerca de 1 kg;
2. preparar a amostra;
3. se necessário, reduzir os agregados como indicado;
4. fazer uma pilha cônica de material da amostra na protecção do chão, com uma pá de ferro; tirar uma pá cheia de material e pôr em cima do precedente; para amostras de 500 kg ou mais considerar a utilização de uma pá mecânica; para amostras com menos de 100 kg é preferível o manuseamento manual;
5. quando toda amostra estiver empilhada no chão, repetir o procedimento três vezes, de forma a que se misture bem; sempre que se põe uma pá cheia de material no topo do cone, garantir que este se distribui uniformemente;
6. achatar o terceiro cone inserindo a pá vertical e repetidamente no seu topo, formando um monte com uma espessura e diâmetro uniformes e com uma altura menor ou igual à altura da pá usada;
7. dividir o amontoado em quartos
8. colocar o centro da cruz de folha de metal no centro do topo achatado do cone e pressionar; a altura das lâminas da cruz deve ser maior que a do cone;
9. pode utilizar-se a pá em substituição da cruz de metal;
10. desprezar quartos opostos do cone, tendo atenção para que representem metade da amostra ($\pm 10\%$ m/m) e limpar o espaço deixado por eles;
11. retirar a cruz de metal e misturar os dois quartos restantes;
12. formar novo cone e dividir em quartos novamente até se atingir o tamanho da sub-amostra desejado;
13. transferir para recipiente adequado (ver procedimentos de armazenamento, preservação e transporte).

Método da caixa de separação em cascata (*riffle box*):

1. adequado para materiais secos, que fluam facilmente através do equipamento e para amostras com menos de 100 kg; cada operação resulta numa redução de metade ou um quarto do material;
2. preparar a amostra;
3. se necessário, reduzir os agregados como indicado;
4. se houver incrementos mantidos em separado, este procedimento pode ser aplicado em cada um deles, podendo no fim ser combinados numa só amostra;
5. verificar se as aberturas da caixa são pelo menos três vezes mais largas que o tamanho máximo das partículas a sub-amostrar;
6. introduzir o material perpendicularmente à caixa, de maneira uniforme, mantendo em posição os outros dois receptáculos da caixa, desprezando o material que cair neles;
7. repetir o processo até se atingir o tamanho desejado para a sub-amostra;

8. transferir para recipiente adequado (ver procedimentos de armazenamento, preservação e transporte).

Sub amostragem de sólidos grosseiros e peças grandes:

- se for necessário proceder a redução do tamanho da amostra (por exemplo, tijolos, vidro, etc.), esta deve ser feita nas condições previstas ou em laboratório, se não for possível em campo; seguir os procedimentos indicados para pós, grãos e pequenos cristais.

5. Procedimentos e material de preservação, armazenamento e transporte de amostras

Descrevem-se seguidamente as condições e os procedimentos apropriados para embalagem, conservação, armazenamento e transporte de amostras de resíduos líquidos, sólidos, pastosos e lamas, de forma a preservar a sua integridade, em diversas situações, existindo flexibilidade na escolha da abordagem, do método e do equipamento. Os procedimentos apresentados estão de acordo com a norma europeia EN 14899, com o relatório técnico associado TR 15310 – 4 e com a portaria n.º 200/2002 de 5 de Março. A escolha dos procedimentos deve ser feita de acordo com o laboratório que analisará as amostras, que deverá dar indicações relativamente à escolha do recipiente, assim como em relação aos métodos de preservação, tempo de armazenamento máximo, tamanho da amostra e do recipiente e sistemas de limpeza e de etiquetagem, devendo estas informações estar indicadas no plano de amostragem. O transporte das amostras deverá ser feito de forma a garantir a sua integridade e respeitando a cadeia de custódia.

5.1. Embalar e etiquetar a amostra

Seleccionar um recipiente para a amostra

Os recipientes podem ser feitos de vários materiais, devendo ser escolhidos de modo a reduzir a fixação de espécies químicas às paredes do recipiente, a reacção de outras espécies químicas com as paredes do mesmo, ou até a actividade fotossintética. Em geral, para recolha e armazenamento de prova pericial em desejáveis condições de inviolabilidade e de segurança dos produtos, e de acordo com a legislação portuguesa, deve-se:

- recolher amostras para análises inorgânicas em recipientes de plástico (tubos ou garrafas de polietileno);
- recolher amostras sólidas em frascos de boca larga ou sacos de polietileno resistente;
- utilizar recipientes de vidro escuro para os compostos orgânicos (se forem voláteis, podem usar-se vials de vidro e rolha com septo em silicone);
- escolher um recipiente que possa ser selado (selos de plástico com numeração sequencial);
- escolher um tamanho de recipiente adequado ao volume da amostra;
- escolher um recipiente resistente, nomeadamente, às mudanças de temperatura;
- escolher um recipiente fácil de abrir e reabrir, fácil de encontrar comercialmente e barato;

- ter em conta se é necessário não o encher totalmente (se houver necessidade de agitar ou congelar a amostra ou se esta for sensível a variações de temperatura, se houver compostos voláteis ou a amostra for biologicamente reactiva), mas minimizando o mais possível o conteúdo em ar para prevenir reacções de oxidação;
- usar sacos de segurança de plástico personalizados com o logótipo da entidade de inspecção, em dois tamanhos, preenchendo todos os espaços em branco dos mesmos;
- colocar os recipientes no interior dos sacos de segurança dobrando a parte superior dos sacos de forma que os orifícios se sobreponham;
- introduzir selos de plástico nos três orifícios dos sacos de segurança e fechar o selo de forma a que o mesmo estanque totalmente o conteúdo do saco.

Todos os recipientes deverão, se possível, ser descartáveis, senão deverão ser adequadamente limpos antes da amostragem, dependendo o método dos componentes a analisar. Os recipientes poderão ser limpos com misturas de ácidos e depois passados por água desionizada. Amostras em que serão analisados compostos orgânicos poderão ser armazenadas em recipientes limpos com solventes como o álcool isopropílico.

Embalar tipos específicos de resíduos

Resíduos perigosos: procurar sempre informação sobre o manuseamento de resíduos perigosos e respectivas regras de saúde e segurança.

Resíduos que foram aquecidos: se for o caso, deixar arrefecer antes de fechar o recipiente.

Líquidos viscosos, pastas e alguns sólidos: se a amostra tiver um ponto de fusão dentro da gama de temperatura ambiente esperada, escolher recipiente de boca larga fáceis de selar.

Sólidos: colocar pós e grãos com compostos orgânicos voláteis em garrafas de vidro e selar com politetrafluoretileno (*teflon*). Colocar em recipientes de vidro ou plástico (no caso de não haver fase líquida ou constituintes voláteis). Se existir fase líquida ou constituintes voláteis e não for possível armazenar num recipiente de vidro, colocar em qualquer recipiente e analisar logo que possível (para minimizar a perda de compostos orgânicos voláteis) ou retirar uma parte da amostra e proceder como para pós e grãos (correndo o risco de amostra não ser totalmente representativa), indicando qualquer destas situações nos registos de amostragem. Se se utilizarem sacos de plástico, estes devem ser resistentes de modo a que a amostra não os rompa e selados, para que nenhuma parte da amostra possa sair. Geralmente coloca-se um saco dentro de outro, para segurança adicional.

Sólidos muito grosseiros: se tiverem componentes orgânicos a analisar, utilizar bidões ou equivalente de plástico ou metal. Se for para determinar lixiviabilidade ou conteúdo em metal, colocar em bidões de plástico.

Etiquetar

De acordo com a norma europeia e a lei portuguesa, deve-se atribuir um código legível e único a cada recipiente, utilizando etiquetas autocolantes identificativas e/ou marcadores de tinta indelével. Deve estar indicada toda a informação necessária para identificação inequívoca da amostra, mas tão sucintamente quanto possível. No caso de se utilizarem etiquetas, tem que se colar sempre uma no corpo do contentor, mesmo que se colem também na tampa. A etiqueta deve ser resistente e manter-se no seu lugar seja qual for o tempo de armazenamento e condições do mesmo. Se se prever que podem vir a existir condições que levem a que a etiqueta possa ser deteriorada (por exemplo, condensação devida a arrefecimento), colocar o recipiente num saco de plástico e selar. Se possível, devem utilizar-se etiquetas pré-impresas e códigos de barras. Deve ser sempre indicado se a amostra contiver resíduos perigosos.

5.2. Preservar a amostra

Idealmente, as amostras deveriam ser analisadas imediatamente após a recolha, mas isto raramente é possível, sendo necessário preservá-las em campo e no transporte para laboratório. Os procedimentos a adoptar devem estar documentados no plano de amostragem. As propriedades dos componentes a analisar, bem como a sua concentração e o tempo de armazenamento necessário (especialmente amostras com COV's ou degradação biológica), também têm influência nos métodos de preservação a escolher. Da mesma forma, a estabilidade da própria amostra influi naturalmente na escolha: pode ser estável, instável mas possível de estabilizar com métodos de preservação ou instável e não passível de preservação. Neste caso, têm que se minimizar as perdas ou alterações dos constituintes, que podem ser resultado de: actividade microbiológica; oxidação pelo ar; reacção com CO₂ ou água; reacções fotoquímicas; reacção entre os componentes da amostra; perda de componentes voláteis devido a variações na pressão e/ou temperatura na amostragem; alterações na composição química devido a variação das condições; modificação do pH, condutividade, solubilidade ou conteúdo em CO₂; adsorção irreversível de alguns compostos orgânicos e de metais em solução ou estado coloidal nas paredes dos recipientes. Na tabela 5.1 apresentam-se os métodos de preservação mínimos:

Métodos de preservação mínimos	Componentes voláteis	Componentes semi-voláteis	Componentes inorgânicos não voláteis	Componentes que sofrem redução ou oxidação rápida
Armazenamento hermético	+ (deixando espaço suficiente acima do líquido)	+	-	+
Armazenamento no escuro	+	+	-	-
Armazenamento no frio (< 4 ± 2 °C)	+	+	-	+
Armazenamento em atmosf. inerte (N ₂)	-	-	-	+
Congelação	-	-	-	-
Secagem	-	-	+ (se arm. >> 7 dias)	-

Adição de conservantes	+ (com solvente correcto, de qualidade analítica)	+ (com solvente correcto, de qualidade analítica)	-	-
Máx. tempo de armazenamento ¹	<7	7	7 (sem tempo máximo se seco)	<7 (dependendo da hermeticidade do recipiente)

1) desde que utilizando o método de preservação adequado, o tempo de 7 dias refere-se a uma constatação prática de laboratório.

Tab. 5.1 – Métodos de preservação mínimos de diferentes tipos de componentes

Armazenamento hermético: quando necessário, armazenar as amostras em recipientes de vidro selados com tampas de teflon. A hermeticidade previne a volatilização dos componentes e reduz a degradação biológica. No entanto, no caso de materiais granulados, há sempre ar presente e, por isso, a hermeticidade não é uma garantia das características dos materiais. Os plásticos não são considerados herméticos. Por vezes pode-se inserir gás inerte no recipiente mas isso pode resultar na perda de componentes voláteis.

Armazenamento no escuro: faz-se com os próprios recipientes escuros ou armazenando no escuro, como numa mala térmica (que assim pode providenciar um ambiente escuro e frio). De um modo geral, é prática comum armazenar todas as amostras no escuro.

Armazenamento no frio: normalmente utiliza-se uma mala térmica. O tempo entre a amostragem e o arrefecimento não pode exceder as 12h e a refrigeração pode reduzir a actividade biológica e manter a integridade da amostra até 24h. No caso dos líquidos pode levar a precipitação / cristalização / segregação possivelmente irreversíveis. De um modo geral, é prática comum armazenar todas as amostras no frio, a uma temperatura de $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Poderá ser útil a adição de ácidos a soluções aquosas para prevenir a precipitação de metais.

Armazenamento em atmosfera inerte: quando se quer preservar uma amostra da oxidação, tem que se limitar a sua exposição ao oxigénio. É prática comum, ainda em campo, esguichar azoto (pode ser de qualidade técnica) na amostra e no recipiente. Embalamento hermético é então suficiente para armazenamentos curtos. Se não for possível este procedimento em campo, o mesmo deve ter lugar em laboratório, no máximo, 24h depois da amostragem. Recipientes adequados são os que permitem um fluxo fácil de azoto pela amostra, por exemplo através de conectores de entrada e saída de gás. Geralmente aplica-se um volume de azoto pelo menos dez vezes maior que a capacidade do recipiente e repete-se o procedimento 24h depois para remover eventuais restos de oxigénio difundido da amostra. Armazenamento de longo prazo com azoto só é possível em recipientes absolutamente herméticos, de vidro. Este tipo de preservação não é adequado quando há componentes voláteis importantes a manter.

Congelação: pode usar-se azoto líquido para congelação imediata de amostras, mas a sua utilização é difícil em campo, onde as mesmas se devem selar em sacos de plástico e armazenar em gelo ou equivalente, imediatamente a seguir à recolha. Deve-se assegurar que as amostras são transferidas

para um congelador logo que cheguem ao laboratório. A congelação pode alterar as propriedades de alguns constituintes.

Secagem: idealmente, amostras que requerem a medida de actividade biológica devem ser testadas rapidamente após recolha (como no caso de lamas provenientes de estações de tratamento de águas residuais). No entanto, como isto nem sempre é possível, nestes casos ou nos casos em que haja actividade bacteriológica que possa alterar algum constituinte importante da amostra, deve-se secar a mesma. Também se devem secar pastas e sólidos que tenham que ser armazenados por mais de sete dias. A secagem não deve ser feita a mais de 30 °C, para minimizar a perda de componentes voláteis, não sendo um método adequado quando estes compostos requerem quantificação, mas podendo-se efectuar a temperaturas mais elevadas se for garantido que isso não afecta as características dos materiais. Deve-se calcular o peso seco, pesando a amostra antes e depois da secagem. Este método de preservação é adequado se o material tiver uma elevada percentagem de água e a alteração das propriedades físicas por secagem não for relevante para a análise a efectuar.

Adição de conservantes: só é pertinente num número limitado de situações. No caso das soluções aquosas poderá ser indicado juntar um ácido para prevenir a precipitação de metais e a alcalinização até pH = 10 retarda a actividade biológica e impede a volatilização de alguns gases dissolvidos). No caso dos líquidos os laboratórios podem já fornecer recipientes com o conservante incluído. Em princípio, nenhum conservante será compatível com uma bateria de testes para uma amostra única, pelo que deverá ser necessário proceder a sub-amostragem, cada sub-amostra com o seu método de preservação específico. Quando são necessárias amostras para, por exemplo, ensaios de lixiviação, os conservantes podem alterar alguns componentes, pelo que é necessário escolhê-los com cuidado de forma a não introduzir erro nas determinações. Na tabela 5.2 descrevem-se os métodos e recipientes adequados em função dos teste a efectuar:

Análise ou teste	Recipiente	Preservação	Condições de armazenamento	Duração do armazenamento
Acidez / Alcalinidade	PE (polietileno) / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	14 dias
pH	Amostrador	Meio húmido	Determinado no local	---
pH (com correcção da temperatura)	PE / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	24 h
Condutividade	PE / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	24 h
Peso seco	Vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	1 mês
Aniões	PE / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	28 dias
Nitrato	PE / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	2 dias

Nitrito	PE / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	Rapidamente
Sulfureto	PE / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	Rapidamente
Fósforo	Vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	1 mês
Ortofosfato	Vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	2 dias
Cianeto	PE	Congelar	<20°C, no escuro, hermético	1 mês
Metais	PE / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	8 dias
		Congelar	<20°C, no escuro, hermético	6 meses
		Secar (30°C)	T ambiente, no escuro, hermético	6 meses
Crômio VI	PE / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	2 dias
Mercúrio	Teflon / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	8 dias
		Congelar	<20°C, no escuro, hermético	1 mês
Tamanho das partículas	PE / vidro/ metal	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	---
Carbono orgânico total (TOC)	Vidro vedado com teflon	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	1 mês
		Congelar	<20°C, no escuro, hermético	6 meses
Compostos orgânicos não voláteis e semi-voláteis	Vidro vedado com teflon	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	1 mês
		Congelar	<20°C, no escuro, hermético	6 meses
(PCB's, PAH's, pesticidas, hidrocarbonetos de elevado PM)	Vidro vedado com folha de alumínio	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	1 mês
		Congelar	<20°C, no escuro, hermético	6 meses
Óleo mineral	Vidro vedado com teflon	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	1 mês
Compostos orgânicos voláteis (VOC)	Vidro vedado com teflon	Refrigerar / adição de metanol	2 a 5°C, no escuro, hermético	Rapidamente
		Congelar	<20°C, no escuro, hermético	1 mês

Testes ecotoxicológicos	PE / vidro	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	14 dias
Exames bacteriológicos	Vidro estéril	Refrigerar	2 a 5°C, no escuro, hermético	6 h
Actividade microbiana	Vidro estéril	---	---	---
Exames ecológicos	PE / vidro	70% (v/v) etanol	2 a 5°C, no escuro, hermético	1 ano
		4% (v/v) formalina	2 a 5°C, no escuro, hermético	1 ano

Tab. 5.2 – Recipientes e condições de preservação e armazenamento em função dos parâmetros a medir em todo o tipo de resíduos

5.3. Cadeia de custódia e procedimentos administrativos e de registo

Os procedimentos descritos anteriormente devem ser presenciados por um representante da empresa que, caso queira, pode ficar na posse de um duplicado das amostras. O representante da entidade de inspeção deve, neste caso, ter especial atenção ao número sequencial do selo de plástico colocado no saco de segurança, devendo este número ser inscrito no auto de colheita em local pré-estabelecido para o efeito. Os autos de colheita a usar pela entidade de inspeção estão representados no anexo II. Na entrega da amostra para análise, deve o laboratório preencher o termo de responsabilidade (ver anexo II). O formulário da cadeia de custódia (ver anexo II), deve ser verificado e assinado nos pontos de transferência das amostras. Para além do plano de amostragem inicial, do formulário da cadeia de custódia, dos autos de colheita e do termo de responsabilidade, deverá existir um registo de amostragem que documente alterações ao plano, assim como cópia do plano de amostragem inicial e informação diversa sobre a amostragem.

6. Casos Estudados

6.1. Exemplos práticos de planos e registos de amostragem de resíduos

I - Plano de amostragem de pastas estáticas de bidões ou blocos até 500 kg	
Informação Geral	
Plano de amostragem elaborado por: Carla Carvalho e João Silva (<i>nome fictício</i>)	
<u>Produtor do resíduo</u> : a determinar	<u>Cliente (entidade)</u> : Centro de Tratamento de Resíduos Industriais (<i>nome fictício</i>)
<u>Contacto</u> : ---	<u>Contacto</u> : Parque Industrial, Apartado XXX, Tel.: 000000000 (<i>morada fictícia</i>)
<u>Amostragem a ser feita por (entidade)</u> : Inspeção	<u>Amostragem a ser feita por (técnico)</u> : João Silva

de Resíduos (<i>nome fictício</i>)	(<i>nome fictício</i>)
<u>Contacto</u> : Rua YYY, n.º XX	
<u>Outras partes interessadas</u> : legislador (DL n.º 183/2009, de 10/8), laboratório (Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico)	

Objectivo da amostragem

A amostragem de resíduos no âmbito da inspecção a este aterro de resíduos não perigosos terá como objectivo verificar o cumprimento dos critérios de admissão de resíduos em aterro de resíduos industriais não perigosos, conforme o estipulado no Anexo IV do Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto (verificação da conformidade).

Parâmetros a analisar (e respectivos VLE): Antimónio (0,7 mg Sb/kg), Arsénio (5 mg As/kg), Bário (100 mg Ba/kg), Cádmio (2mg Cd/kg), Carbono Orgânico Dissolvido (1000 mg COD/kg), Chumbo (10 mg Pb/kg), cloretos (50000 mg Cl⁻/kg), Cobre (50 mg Cu/kg), Crómio total (20 mg Cr/kg), fluoretos (250 mg F⁻/kg), Mercúrio (0,5 mg Hg/kg), Molibdénio (10 mg Mo/kg), Níquel (10 mg Ni/kg), Selénio (0,5 mg Se/kg), Sólidos Dissolvidos Totais (60000 mg SDT/kg), sulfatos (20000 mg SO₄²⁻), Zinco (50 mg Zn/ kg).

Abordagem da amostragem

Seleccionar aleatoriamente, de entre os transportadores com resíduos a serem depositados na altura da inspecção, um cujo resíduo tenha características de pasta. A amostragem será do tipo não probabilístico, mas recolhendo amostras em diversas zonas e em diversos estratos em altura da população, na medida do possível. Pretende-se retirar cerca de dez incrementos do resíduo, nas suas três dimensões, formando uma amostra composta a homogeneizar e dividir em duas, uma para o aterro, outra para seguir para análise.

Material

Tipo: pasta

Localização: frente de descarga no aterro

Fonte / processo de origem do material: desconhecido nesta fase.

Forma e estado de armazenamento: em contentor de camião a depositar em alvéolo de célula de aterro em exploração.

Eventuais problemas de acesso ao material que possam afectar a amostragem: dificuldade em obter amostras em todo o volume do material dadas as suas dimensões e distribuição espacial (produto descarregado de camião).

Metodologia de amostragem

Especificar local de amostragem (*tanque, bidão, etc.*): frente de descarga do alvéolo do aterro em exploração.

Definir ponto (s) de amostragem: recolher cerca de dez incrementos em diversas zonas e em diversos estratos da pilha de resíduos descarregados.

Definir população / sub-população a amostrar: não determinável nesta fase (depende do transportador), devendo as amostras serem representativas da mesma (da ordem de 5 kg).

Indicar data e hora da amostragem: 20/09/2013, 14h00m

Indicar pessoas a estarem presentes: representantes da Inspeção de Resíduos, representante da entidade gestora do aterro.

Identificar e adaptar procedimento a usar: empurrar a pá de amostragem através do material, retirando uma série de incrementos individuais; combinar os incrementos de forma a dar uma amostra composta representativa da população; transferir para o recipiente de armazenamento.

Identificar equipamento a usar: pá de plástico; material auxiliar: luvas, fato de protecção / bata, sacos, selos, mala térmica e termoacumuladores.

Especificar número de incrementos e/ou amostras: para se obter uma concentração média num resíduo, deve ser recolhida uma amostra composta, neste caso com cerca de dez incrementos.

Especificar tamanho das amostras e/ou incrementos: o tamanho da amostra é definido pelo laboratório que fará as análises (no mínimo 1 kg, recolhemos 5 kg a dividir em 2 amostras de 2,5 kg), sendo o dos incrementos definido pelo equipamento de amostragem (uma pá de pasta = cerca de 500g).

Indicar requerimentos para determinações no local: não aplicável

Identificar precauções de segurança: usar luvas descartáveis e calçado e roupa adequados e cumprir as regras de segurança do local.

Identificar a metodologia de codificação da amostra: N.º do UA: XXXX + n.º do selo: XXXX. Preencher o auto de colheita (modelo Inspeção de Resíduos), que deve ser assinado por todos os representantes.

Sub-amostragem e pré-tratamento

Procedimento: divisão da amostra de 5 kg em duas de cerca de 2,5 kg. Usar a pá de amostragem e o

próprio recipiente (saco).

Detalhes de preservação, armazenamento e transporte

Embalagem: sacos de segurança de plástico descartáveis, personalizados com o logotipo da Inspeção de Resíduos, e com espaços para indicar diversa informação, nomeadamente: nome do UA, localização, n.º do UA, n.º do selo, data, hora, tipo de amostra, carácter da amostra, ponto de colheita, parâmetros a analisar, observações e assinaturas dos representantes.

Não encher totalmente o saco e preencher todos os espaços em branco do mesmo. Colocar o saco dentro de outro, se necessário, e dobrar a parte superior de forma que os orifícios se sobreponham. Introduzir um selo de plástico (com numeração sequencial) nos três orifícios do saco e fechar o selo para que o mesmo estanque totalmente o conteúdo.

Preencher a informação do saco de forma legível e única a cada recipiente, utilizando marcadores de tinta indelével. Na amostra que fica para o aterro, deve-se preencher toda a informação, no caso da amostra a ser levada para o laboratório pelo representante da Inspeção de Resíduos, deve colocar-se apenas o n.º do UA e o n.º do selo, para que a sua proveniência não seja identificável no laboratório.

Preservação: é prática comum armazenar todas as amostras no escuro e no frio, a uma temperatura de (4 ± 2) °C, em mala térmica. O tempo entre a amostragem e o arrefecimento não pode exceder as 12h e a refrigeração pode manter a integridade da amostra até 24h.

Armazenamento: em mala térmica.

Transporte: directo para o laboratório, em viatura da Inspeção de Resíduos, pelo técnico de amostragem, tão cedo quanto possível. Entregar o termo de responsabilidade no laboratório (modelo Inspeção de Resíduos).

Entrega ao laboratório

Laboratório: de Análises do Instituto Superior Técnico

Contacto: Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa; Tel.:
218417954

Data de entrega: 20/09/2013

I - Registo de amostragem de pastas estáticas de bidões ou blocos até 500 kg

Código da amostra: UA XXXX, selo n.º XXXX

Data da amostragem: 20/09/2013

Assinatura do técnico de amostragem:

Informação Geral

Produtor do resíduo: Ecológicos – Controlo e Protecção Ambiental (*nome fictício*)

Contacto: Av. da Ponte, lote 37, Parque Industrial
Tel.: 111111111 (*morada fictícia*)

Transportador do resíduo: Transportes, Lda.
(*nome fictício*)

Contacto: Parque Industrial Tel.: 222222222
(*morada fictícia*)

Cliente (entidade): Centro de Tratamento de Resíduos Industriais (*nome fictício*)

Contacto: Parque Industrial, Apartado XXX, Tel.: 000000000 (*morada fictícia*)



Local da amostragem: frente de descarga do alvéolo do aterro em exploração

Feita por (entidade): Inspeção de Resíduos (*nome fictício*)

Contacto: Rua YYY, n.º XX

Objectivo e resultados da amostragem

A amostragem de resíduos no âmbito da inspeção a este aterro de resíduos não perigosos teve como objectivo verificar o cumprimento dos critérios de admissão de resíduos em aterro de resíduos industriais não perigosos, conforme estipulado no Anexo IV do Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto (verificação da conformidade).

Parâmetros analisados e respectivos resultados (VLE):

Antimónio - < 0,04 mg/kg (m.s.) (0,7) / Arsénio - < 0,04 mg/kg (m.s.) (5) / Bário - 43 mg/kg (m.s.) (100) / Cádmio - < 0,2 mg/kg (m.s.) (2) / Chumbo - < 0,5 mg/kg (m.s.) (10) / Cobre - < 0,5 mg/kg (m.s.) (50) / Crómio Total - < 0,3 mg/kg (m.s.) (20) / Mercúrio - < 0,01 mg/kg (m.s.) (0,5) / Molibdénio - < 0,5 mg/kg (m.s.) (10) / Níquel - < 0,5 mg/kg (m.s.) (10) / Selénio - < 0,04 mg/kg (m.s.) (0,5) / Zinco - 0,5 mg/kg (m.s.) (50) / Cloreto - 58 mg/kg (m.s.) (50000) / Fluoreto - < 50 mg/kg (m.s.) (250) / Sulfato - < 30 mg/kg (m.s.) (20000) / Carbono Orgânico Dissolvido - 80 mg/kg (m.s.) (1000) / Sólidos Dissolvidos Totais - 20150 mg/kg (m.s.) (60000)

Nota: os parâmetros com indicação de "<" encontram-se abaixo do limite de quantificação.

Face aos resultados obtidos, os valores limite constantes da tabela n.º 4 da parte B do Anexo IV do Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto, são cumpridos.

Material	
Tipo: LER 191212	% estimada de água: não aplicável
Descrição: lamas do tratamento mecânico de resíduos	

Metodologia de amostragem
Descrever população / sub-população: carga de resíduos desconhecidos com aspecto de pasta acinzentada, homogénea.
Local e ponto de amostragem: frente de descarga do alvéolo do aterro em exploração.
Problemas afectando áreas ou volumes de material: dificuldade em obter amostras em todo o volume do material dadas as suas dimensões e distribuição espacial.
Data e hora da amostragem: 20/09/2013, 14h00m
Pessoas presentes: representantes da Inspeção de Resíduos, representantes do aterro, motorista do transportador.
Procedimento: empurrou-se a pá de amostragem através do material, retirando cerca de dez incrementos individuais que foram combinados de forma a dar uma amostra composta representativa da população; transferiu-se para o recipiente de armazenamento (saco), homogeneizou-se e dividiu-se a amostra em dois.
Equipamento usado: pá de plástico.
Número de incrementos e/ou amostras recolhidos: uma amostra de dez incrementos cada dividida em duas.
Tamanho das amostras e/ou incrementos: amostra de cerca de 5 kg, incrementos com cerca de 500g.
Observações durante a amostragem: não aplicável.
Detalhes de determinações no local: não aplicável
Medidas de segurança tomadas: usaram-se luvas descartáveis e calçado e roupa adequados e cumpriram-se as regras de segurança do local.

Sub-amostragem e pré-tratamento

Localização: local de recolha (frente de descarga do aterro).

Procedimento: homogeneizou-se a amostra com a pá, dentro do próprio saco e dividiu-se por dois sacos com quantidade equivalente.

Detalhes de preservação, armazenamento e transporte

Embalagem: usaram-se sacos de segurança de plástico descartáveis, personalizados com o logótipo da Inspeção de Resíduos, e com espaços para indicar diversa informação, nomeadamente: nome do UA, localização, n.º do UA, n.º do selo, data, hora, tipo de amostra, carácter da amostra, ponto de colheita, parâmetros a analisar, observações e assinaturas dos representantes. Colocou-se um saco dentro de outro e dobrou-se a parte superior de forma que os orifícios se sobrepusessem. Introduziu-se um selo de plástico nos três orifícios do saco e fechou-se o selo. Repetiu-se para a outra amostra. Preencheu-se a informação dos dois sacos. Na amostra que ficou para o aterro, preencheu-se toda a informação, no caso da amostra para o laboratório colocou-se apenas o n.º do UA e o n.º do selo. Preencheu-se o auto de colheita n.º 83/2010, que foi assinado pelos representantes.

Preservação: no escuro e no frio, em mala térmica.

Armazenamento: em mala térmica.

Transporte: directo para o laboratório, em viatura da Inspeção de Resíduos, pelo técnico de amostragem, no próprio dia. Entregou-se o termo de responsabilidade no laboratório (modelo Inspeção de Resíduos).

Desvios ao plano de amostragem

Não aplicável

Entrega ao laboratório

Laboratório: de Análises do IST

Recebido por:

Em: 20/09/2013

Assinatura:

II - Plano de amostragem de materiais sólidos grosseiros ou granulosos

Informação Geral

Plano de amostragem elaborado por: Carla Carvalho e João Silva (*nome fictício*)

Produtor do resíduo: a determinar.

Cliente (entidade): Central de Valorização Orgânica XY (*nome fictício*)

Contacto: ---

Contacto: Herdade Azul – Apartado XX; Tel.: 333333333 (*morada fictícia*)

Amostragem a ser feita por (entidade): Inspeção de Resíduos

Amostragem a ser feita por (técnico): João Silva (*nome fictício*)

Contacto: Rua YYY, n.ºXX

Outras partes interessadas: legislador (proposta de legislação europeia), laboratório (Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico).

Objectivo da amostragem

A amostragem de resíduos no âmbito da inspeção à Central de Valorização Orgânica terá como objectivo verificar a qualidade do composto produzido e comparar os resultados analíticos obtidos com os valores propostos pelo documento da Comissão Europeia “Biological Treatment of Biowaste”, working document, 2nd draft (verificação da conformidade).

Parâmetros a analisar: pH, Matéria seca, Azoto amoniacal, Matéria orgânica, Azoto total, Azoto nítrico, Fósforo total, Cádmiu, Cobre, Níquel, Chumbo, Zinco, Mercúrio, Crómio, AOX (compostos organohalogenados adsorvíveis ou haletos orgânicos adsorvíveis), LAS (alquilo benzenossulfonatos lineares), DEHP (di(2-etilhexil) ftalato), NPE (nonilfenóis e nonilfenóis etoxilados), PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), PCB (bifenilos policlorados), PCDD/F (policlorodibenzodioxinas / furanos), *Salmonella* spp e *Escherichia coli*.

Abordagem da amostragem

Seleccionar aleatoriamente um monte de composto maturado usado como correctivo orgânico. A amostragem será do tipo não probabilístico, mas recolhendo amostras em diversas zonas e em diversos estratos em altura da população, na medida do possível. Pretende-se retirar cerca de seis incrementos do resíduo, nas suas três dimensões, formando uma amostra composta a dividir em duas, uma para a Central de Valorização, outra para seguir para análise.

Material	
<u>Tipo</u> : sólido granuloso	<u>Localização</u> : zona exterior da Central de Valorização Orgânica
<u>Fonte / processo de origem do material</u> : composto produzido a partir de resíduos sólidos urbanos bio degradáveis.	
<u>Forma e estado de armazenamento</u> : pilha de composto maturado armazenado em local específico para o efeito, com cobertura e piso impermeabilizado.	
<u>Eventuais problemas de acesso ao material que possam afectar a amostragem</u> : dificuldade em obter amostras em todo o volume do material dadas as suas dimensões e distribuição espacial.	

Metodologia de amostragem
<u>Especificar local de amostragem</u> (<i>tanque, bidão, etc.</i>): pilha de composto maturado.
<u>Definir ponto (s) de amostragem</u> : retirar amostras de, pelo menos três pontos: topo, meio e base, em cada secção retirar quatro alíquotas equidistantes, fazendo entrar o amostrador obliquamente nos amontoados.
<u>Definir população / sub-população a amostrar</u> : não determinável nesta fase (depende do transportador), devendo as amostras serem representativas da mesma.
<u>Indicar data e hora da amostragem</u> : 14/10/2013, 11h30m
<u>Indicar pessoas a estarem presentes</u> : representantes da Inspeção de Resíduos, representante da entidade.
<u>Identificar e adaptar procedimento a usar</u> : empurrar a pá de amostragem através do material, retirando uma série de incrementos individuais; combinar os incrementos de forma a dar uma amostra composta representativa da população; transferir para o recipiente de armazenamento.
<u>Identificar equipamento a usar</u> : pá; material auxiliar: luvas, fato de protecção / bata, sacos, selos, mala térmica e termoacumuladores.
<u>Especificar número de incrementos e/ou amostras</u> : para se obter uma concentração média num

resíduo, devem ser recolhidas amostras compostas, neste caso uma amostra com cerca de seis incrementos.

Especificar tamanho das amostras e/ou incrementos: o tamanho da amostra é definido pelo laboratório que fará as análises (no mínimo 1 kg, recolhemos 3 kg a dividir em duas amostras de 1,5 kg), sendo o dos incrementos definido pelo equipamento de amostragem (uma pá de composto = cerca de 500g).

Indicar requerimentos para determinações no local: não aplicável

Identificar precauções de segurança: usar luvas descartáveis e calçado e roupa adequados e cumprir as regras de segurança do local.

Identificar a metodologia de codificação da amostra: N.º do UA: XXXX + n.º do selo: XXXX. Preencher o auto de colheita (modelo Inspeção de Resíduos), que deve ser assinado por todos os representantes.

Sub-amostragem e pré-tratamento

Procedimento: divisão da amostra de 3 kg em duas de cerca de 1,5 kg. Usar a pá de amostragem e o próprio recipiente (saco).

Detalhes de preservação, armazenamento e transporte

Embalagem: sacos de segurança de plástico descartáveis, personalizados com o logótipo da Inspeção de Resíduos, e com espaços para indicar diversa informação, nomeadamente: nome do UA, localização, n.º do UA, n.º do selo, data, hora, tipo de amostra, carácter da amostra, ponto de colheita, parâmetros a analisar, observações e assinaturas dos representantes.

Não encher totalmente o saco e preencher todos os espaços em branco do mesmo. Colocar o saco dentro de outro, se necessário, e dobrar a parte superior de forma que os orifícios se sobreponham. Introduzir um selo de plástico (com numeração sequencial) nos três orifícios do saco e fechar o selo para que o mesmo estanque totalmente o conteúdo.

Preencher a informação do saco de forma legível e única a cada recipiente, utilizando marcadores de tinta indelével. Na amostra que fica para o aterro, deve-se preencher toda a informação, no caso da amostra a ser levada para o laboratório pelo representante da Inspeção de Resíduos, deve colocar-se apenas o n.º do UA e o n.º do selo, para que a sua proveniência não seja identificável no laboratório.

Preservação: é prática comum armazenar todas as amostras no escuro e no frio, a uma temperatura de (4 ± 2) °C, em mala térmica. O tempo entre a amostragem e o arrefecimento não pode exceder as

12h e a refrigeração pode manter a integridade da amostra até 24h.

Armazenamento: em mala térmica.

Transporte: directo para o laboratório, em viatura da Inspeção de Resíduos, pelo técnico de amostragem, tão cedo quanto possível. Entregar o termo de responsabilidade no laboratório (modelo Inspeção de Resíduos).

Entrega ao laboratório

Laboratório: de Análises do Instituto Superior Técnico

Contacto: Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa; Tel.:
218417954

Data de entrega: 14/10/2013

II - Registo de amostragem de materiais sólidos grosseiros ou granulosos

Código da amostra: UA XXXX, selo n.º XXXX

Data da amostragem: 14/10/2013

Assinatura do técnico de amostragem:

Informação Geral

Produtor do resíduo: Central de Valorização Orgânica XY (*nome fictício*)

Contacto: Herdade Azul – Apartado XX; Tel.:
333333333 (*morada fictícia*)

Transportador do resíduo: -

Contacto: -

Cliente (entidade): Central de Valorização Orgânica XY (*nome fictício*)

Contacto: Herdade Azul – Apartado XX; Tel.:
333333333 (*morada fictícia*)



Local da amostragem: pilha de composto maturado, cobertura e piso impermeabilizados.

Feita por (entidade): Inspeção de Resíduos

Contacto: Rua YYY, n.º XX

Objectivo e resultados da amostragem

A amostragem de resíduos no âmbito da inspecção à Central de Valorização Orgânica teve como objectivo verificar a qualidade do composto produzido e comparar os resultados analíticos obtidos com os valores propostos pelo documento da Comissão Europeia “Biological Treatment of Biowaste”, working document, 2nd draft (verificação da conformidade).

Parâmetros analisados e resultados (VLE de alguns parâmetros para classe I de composto segundo o documento acima mencionado):

pH - 8,5 a 21°C / Matéria seca - 88% / Azoto amoniacal - 0,9 g N/kg (m.s.) / Matéria orgânica - 33% (m.s.) / Azoto total - 2,0% (m.s.) / Azoto nítrico - < 0,01 g N/kg (m.s.) / Fósforo total - 6700 mg/kg (m.s.) / Cádmio - < 4 mg/kg (m.s.) (0,7) / Cobre - 412 mg/kg (m.s.) (100) / Níquel - mg/kg (m.s.) (50) / Chumbo - 152 mg/kg (m.s.) (100) / Zinco - 578 mg/kg (m.s.) (200) / Mercúrio - < 0,4 mg/kg (m.s.) (0,5) / Crómio - 26 mg/kg (m.s.) (100) / AOX (compostos organohalogenados adsorvíveis ou haletos orgânicos adsorvíveis) - 107 mg Cl/kg (m.s.) / LAS (alquilo benzenossulfonatos lineares) - 1346 mg/kg (m.s.) / DEHP (di(2-etilhexil) ftalato) - < 0,0067 mg/kg C₁₅H₂₄O / NPE (nonilfenóis e nonilfenóis etoxilados) - 0,4 e < 0,3 mg/kg (m.s.) / PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) - 1,35 mg/kg (m.s.) / PCB (bifenilos policlorados) - 0,035 mg/kg (m.s.) / PCDD/F (policlorodibenzodioxinas / furanos) - inferior aos limites de detecção (100 ng TE/kg) / *Salmonella* spp - negativo / 50g (ausente em 50g de matéria fresca) / *Escherichia coli* - não detectado.

Material

Tipo: Composto maturado para ser usado como correctivo orgânico

% estimada de água: não aplicável

Descrição: fertilizante de origem vegetal ou vegetal e animal, utilizado principalmente com o objectivo de aumentar o nível de matéria orgânica no solo, a fim de melhorar ou manter as suas propriedades físicas, químicas e biológicas.

Metodologia de amostragem

Descrever população / sub-população: carga de resíduos desconhecidos com aspecto de pasta acinzentada, homogénea.

Local e ponto de amostragem: pilha de composto maturado.

Problemas afectando áreas ou volumes de material: dificuldade em obter amostras em todo o volume do material dadas as suas dimensões e distribuição espacial.

Data e hora da amostragem: 14/10/2013, 11h50m
Pessoas presentes: representantes da Inspeção de Resíduos, representantes do aterro, motorista do transportador.
Procedimento: empurrou-se a pá de amostragem através do material, retirando cerca de dez incrementos individuais que foram combinados de forma a dar uma amostra composta representativa da população; transferiu-se para o recipiente de armazenamento (saco), homogeneizou-se e dividiu-se a amostra em dois.
Equipamento usado: pá de plástico.
Número de incrementos e/ou amostras recolhidos: uma amostra de dez incrementos cada dividida em duas.
Tamanho das amostras e/ou incrementos: amostra de cerca de 5 kg, incrementos com cerca de 500g.
Observações durante a amostragem: não aplicável
Detalhes de determinações no local: não aplicável
Medidas de segurança tomadas: usaram-se luvas descartáveis e calçado e roupa adequados e cumpriram-se as regras de segurança do local.

Sub-amostragem e pré-tratamento

Localização: local de recolha (frente de descarga do aterro).

Procedimento: homogeneizou-se a amostra com a pá, dentro do próprio saco e dividiu-se por dois sacos com quantidade equivalente.

Detalhes de preservação, armazenamento e transporte

Embalagem: usaram-se sacos de segurança de plástico descartáveis, personalizados com o logotipo da Inspeção de Resíduos, e com espaços para indicar diversa informação, nomeadamente: nome do UA, localização, n.º do UA, n.º do selo, data, hora, tipo de amostra, carácter da amostra, ponto de colheita, parâmetros a analisar, observações e assinaturas dos representantes. Colocou-se um saco dentro de outro e dobrou-se a parte superior de forma que os orifícios se sobrepusessem. Introduziu-se um selo de plástico nos três orifícios do saco e fechou-se o selo. Repetiu-se para a outra amostra. Preencheu-se a informação dos dois sacos. Na amostra que ficou para a empresa, preencheu-se toda a informação, no caso da amostra para o laboratório colocou-se apenas o n.º do UA e o n.º do

selo. Preencheu-se o auto de colheita n.º 116/2010, que foi assinado pelos representantes.
Preservação: no escuro e no frio, em mala térmica.
Armazenamento: em mala térmica.
Transporte: directo para o laboratório, em viatura da Inspeção de Resíduos, pelo técnico de amostragem, no próprio dia. Entregou-se o termo de responsabilidade no laboratório (modelo Inspeção de Resíduos).

Desvios ao plano de amostragem
Não aplicável

Entrega ao laboratório
Laboratório: de Análises do Instituto Superior Técnico
Recebido por: Em: 14/10/2013
Assinatura:

III - Plano de amostragem de materiais sólidos grosseiros ou granulosos II

Informação Geral	
<u>Plano de amostragem elaborado por:</u> Carla Carvalho e João Silva (<i>nome fictício</i>)	
<u>Produtor do resíduo:</u> vários	<u>Cliente (entidade):</u> TV - Recolha, Triagem, Reciclagem e Reutilização de Produtos Eléctricos e Electrónicos (<i>nome fictício</i>)
<u>Contacto:</u> ---	<u>Contacto:</u> Rua MMMMM Tel.: 555555555 (<i>morada fictícia</i>)
<u>Amostragem a ser feita por (entidade):</u> Inspeção de Resíduos	<u>Amostragem a ser feita por (técnico):</u> João Silva (<i>nome fictício</i>)
<u>Contacto:</u> Rua YYY, n.º XX	
<u>Outras partes interessadas:</u> legislador, laboratório (Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico).	

Objectivo da amostragem

A amostragem terá como objectivo recolher resíduos resultantes do desmantelamento de televisores e monitores de computadores fora de uso (resíduos de equipamento eléctrico e electrónicos - REEE), designadamente de tubos de raios catódicos (CRT) que constituem estes equipamentos. Pretende-se verificar os valores de limite de lixiviação do chumbo e mercúrio constantes na tabela n.º 4 da parte B do Anexo IV do Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto, relativamente a dois tipos de vidro: painel frontal e cone (verificação da conformidade). Parâmetros a analisar: Chumbo total e Mercúrio total.

Abordagem da amostragem

Recolher uma amostra composta de vidro do painel frontal (parte da frente do cinescópio) de CRT (tubos de raios catódicos), proveniente de recolha efectuada em três big-bags. Recolher amostra composta de vidro do cone (parte de trás do cinescópio) de CRT (tubos de raios catódicos), proveniente da recolha efectuada também em três big-bags. Ambas as amostras deverão ser divididas em duas para que a empresa fique na posse dos respectivos duplicados. A amostragem será do tipo não probabilístico, mas recolhendo amostras em diversas zonas e em diversos estratos em altura da população, na medida do possível. Pretende-se retirar cerca de seis incrementos do resíduo, nas suas três dimensões, para cada amostra composta.

Material

Tipo: sólido grosseiro

Localização: big-bags armazenados na empresa

Fonte / processo de origem do material: equipamentos de particulares.

Forma e estado de armazenamento: em big-bags.

Eventuais problemas de acesso ao material que possam afectar a amostragem: dificuldade em obter amostras em profundidade dadas as suas características (vidro cortante).

Metodologia de amostragem

Especificar local de amostragem (*tanque, bidão, etc.*): big-bags armazenados na bacia de retenção e na zona de armazenagem para REEE.

Definir ponto (s) de amostragem: recolher cerca de seis incrementos para duas amostras em diversas zonas e em diversos estratos dos big-bags, se possível. Estas amostras serão subdivididas em duas.

Definir população / sub-população a amostrar: Algumas dezenas de big-bags com vidro proveniente de REEE.

Indicar data e hora da amostragem: 24/09/2013, 14h00m

Indicar pessoas a estarem presentes: representante da Inspeção de Resíduos, representante da entidade.

Identificar e adaptar procedimento a usar: empurrar a pá de amostragem através do material, retirando uma série de incrementos individuais; combinar os incrementos de forma a dar uma amostra composta representativa da população; transferir para o recipiente de armazenamento.

Identificar equipamento a usar: pá de plástico; material auxiliar: luvas, fato de protecção / bata, panos de algodão, martelo, sacos, selos, mala térmica.

Especificar número de incrementos e/ou amostras: para se obter uma concentração média num resíduo, devem ser recolhidas amostras compostas, neste caso com cerca de seis incrementos.

Especificar tamanho das amostras e/ou incrementos: o tamanho da amostra é definido pelo laboratório que fará as análises (no mínimo 1 kg, recolhemos 3 kg a dividir em duas amostras de 1,5 kg), sendo o dos incrementos definido pelo equipamento de amostragem (uma pá de vidro = cerca de 500g).

Indicar requerimentos para determinações no local: não aplicável

Identificar precauções de segurança: usar luvas descartáveis e de protecção e calçado e roupa adequados e cumprir as regras de segurança do local.

Identificar a metodologia de codificação da amostra: N.º do UA: XXXX + n.º dos selos: XXXX e XXXX. Preencher o auto de colheita (modelo Inspeção de Resíduos), que deve ser assinado por todos os representantes.

Sub-amostragem e pré-tratamento

Procedimento: identificar uma área protegida do vento e da chuva, que permita acesso fácil à volta da amostra espalhada numa superfície ou do contentor da amostra; cobrir o chão com plástico forte para proteger a amostra de contaminação; os equipamentos e ferramentas devem estar limpos para evitar contaminação cruzada. Se necessário, reduzir o tamanho da amostra (por exemplo, tijolos, vidro, etc.), isto deve ser feito nas condições previstas ou em laboratório, se não for possível em campo.

Detalhes de preservação, armazenamento e transporte

Embalagem: sacos de segurança de plástico descartáveis, personalizados com o logótipo da Inspeção de Resíduos, e com espaços para indicar diversa informação, nomeadamente: nome do UA, localização, n.º do UA, n.º do selo, data, hora, tipo de amostra, carácter da amostra, ponto de

colheita, parâmetros a analisar, observações e assinaturas dos representantes.

Não encher totalmente o saco e preencher todos os espaços em branco do mesmo. Colocar o saco dentro de outro, se necessário, e dobrar a parte superior de forma que os orifícios se sobreponham. Introduzir um selo de plástico (com numeração sequencial) nos três orifícios do saco e fechar o selo para que o mesmo estanque totalmente o conteúdo.

Preencher a informação do saco de forma legível e única a cada recipiente, utilizando marcadores de tinta indelével. Na amostra que fica para o aterro, deve-se preencher toda a informação, no caso da amostra a ser levada para o laboratório pelo representante da Inspeção de Resíduos, deve colocar-se apenas o n.º do UA e o n.º do selo, para que a sua proveniência não seja identificável no laboratório.

Preservação: é prática comum armazenar todas as amostras no escuro e no frio, a uma temperatura de (4 ± 2) °C, em mala térmica. Neste caso, como se pretendem analisar metais, a temperatura não é tão relevante.

Armazenamento: em mala térmica.

Transporte: directo para o laboratório, em viatura da Inspeção de Resíduos, pelo técnico de amostragem. Entregar o termo de responsabilidade no laboratório (modelo Inspeção de Resíduos).

Entrega ao laboratório

Laboratório: de Análises do Instituto Superior Técnico

Contacto: Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa; Tel.:
218417954

Data de entrega: 27/09/2013

III - Registo de amostragem de materiais sólidos grosseiros ou granulosos II

Código da amostra: UA XXXX, selos n.º XXXX e XXXX


Data da amostragem: 24/09/2013

Assinatura do técnico de amostragem:

Informação Geral

Produtor do resíduo: vários

Cliente (entidade): TV - Recolha, Triagem,
Reciclagem e Reutilização de Produtos

<p>Contacto: -</p> <p>Transportador do resíduo: vários</p> <p>Contacto: -</p>	<p>Eléctricos e Electrónicos (<i>nome fictício</i>)</p> <p><u>Contacto:</u> Rua MMMMM Tel.: 555555555 (<i>morada fictícia</i>)</p>
<p>Local da amostragem: big-bags armazenados na empresa, na bacia de retenção e na zona de armazenagem para REEE</p> 	<p>Feita por (entidade): Inspecção de Resíduos</p> <p>Contacto: Rua YYY, n.º XX</p>

Objectivo e resultados da amostragem

A amostragem teve como objectivo recolher resíduos resultantes do desmantelamento de televisores e monitores de computadores fora de uso (resíduos de equipamento eléctrico e electrónico - REEE), designadamente de tubos de raios catódicos (CRT) que constituem estes equipamentos. Pretendeu-se verificar os valores de limite de lixiviação do chumbo e mercúrio constantes na tabela n.º 4 da parte B do Anexo IV do Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto, relativamente a dois tipos de vidro: painel frontal e cone (verificação da conformidade).

Parâmetros analisados e respectivos resultados (VLE segundo o DL 183/2009 de 10 de Agosto):

Amostra com selo XXXX:

Chumbo total - <0,5 mg/kg (m.s.) (10) / Mercúrio total - <0,008 mg/kg (m.s.) (0,5)

Amostra com selo XXXX:

Chumbo total - 1,5 mg/kg (m.s.) (10) / Mercúrio total - < 0,008 mg/kg (m.s.) (0,5)

Nota: valores de lixiviação (eluato obtido segundo a Norma EN 12457-4, conforme requisito do DL n.º 183/2009).

Material

Tipo: Sólido grosseiro

% estimada de água: não aplicável

Descrição: Pedacos de vidro proveniente de tubos de raios catódicos de REEE (painel frontal e cone)

Metodologia de amostragem

Descrever população / sub-população: cerca de 50 big-bags com pedaços de vidro.

Local e ponto de amostragem: quatro big-bags localizados na bacia de retenção para REEE e dois big-bags na área de armazenagem de REEE.

Problemas afectando áreas ou volumes de material: não aplicável

Data e hora da amostragem: 24/09/2013, 11h50m

Pessoas presentes: representante da Inspeção de Resíduos, representante da empresa.

Procedimento: empurrou-se a pá de amostragem através do material, retirando uma série de incrementos individuais; combinar os incrementos de forma a dar uma amostra composta representativa da população; transferir para o recipiente de armazenamento.

Equipamento usado: pá de plástico; material auxiliar: luvas, fato de protecção / bata, panos de algodão, martelo, sacos, selos, mala térmica.

Número de incrementos e/ou amostras recolhidos: duas amostras de seis incrementos cada.

Tamanho das amostras e/ou incrementos: amostras de cerca de 3 kg, a dividir em duas cada, incrementos com cerca de 500g.

Observações durante a amostragem: não aplicável

Detalhes de determinações no local: não aplicável

Medidas de segurança tomadas: usaram-se luvas descartáveis e calçado e roupa adequados e cumpriram-se as regras de segurança do local.

Sub-amostragem e pré-tratamento

Localização: chão perto do local de amostragem.

Procedimento: espalharam-se as amostras no chão embrulhadas em panos limpos e quebrou-se o mais possível com o martelo, de forma a reduzir os pedaços de vidro.

Detalhes de preservação, armazenamento e transporte

Embalagem: usaram-se sacos de segurança de plástico descartáveis, personalizados com o logotipo da Inspeção de Resíduos, e com espaços para indicar diversa informação, nomeadamente: nome do UA, localização, n.º do UA, n.º do selo, data, hora, tipo de amostra, carácter da amostra, ponto de

colheita, parâmetros a analisar, observações e assinaturas dos representantes. Colocou-se um saco dentro de outro e dobrou-se a parte superior de forma que os orifícios se sobrepusessem. Introduziu-se um selo de plástico nos três orifícios do saco e fechou-se o selo. Repetiu-se para a outra amostra. Preencheu-se a informação dos dois sacos. Na amostra que ficou para a empresa, preencheu-se toda a informação, no caso da amostra para o laboratório colocou-se apenas o n.º do UA e o n.º do selo. Preencheu-se o auto de colheita n.º 83/2010, que foi assinado pelos representantes.

Preservação: no escuro e no frio, em mala térmica.

Armazenamento: em mala térmica.

Transporte: directo para o laboratório, em viatura da Inspeção de Resíduos, pelo técnico de amostragem. Entregou-se o termo de responsabilidade no laboratório (modelo Inspeção de Resíduos).

Desvios ao plano de amostragem

Não aplicável

Entrega ao laboratório

Laboratório: de Análises do Instituto Superior
Técnico

Recebido por: -

Em: 27/09/2013

Assinatura:

IV - Plano de amostragem de líquidos em lagoas, fossas ou poças

Informação Geral

Plano de amostragem elaborado por: Carla Carvalho e Mário Dias

Produtor do resíduo: Repsol Portuguesa S.A.

Cliente (entidade): Repsol Portuguesa S.A.

Contacto: Est. Banática, Trafaria, 21 294 52 00

Contacto: Est. Banática, Trafaria, 21 294 52 00

Amostragem a ser feita por (entidade):

Laboratório de Análises do Instituto Superior
Técnico

Amostragem a ser feita por (técnico): Mário Dias

Contacto: Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco

Pais 1, 1049-001 Lisboa, 21 841 79 54

Outras partes interessadas: legislador, SMAS Almada

Objectivo da amostragem

A amostragem de águas residuais do sistema de lavagem exterior das garrafas de GPL da Repsol terá como objectivo verificar se o efluente está de acordo com os parâmetros de qualidade exigidos pelo SMAS de Almada. Pretendeu-se também exemplificar uma técnica de amostragem de águas residuais numa ETAR, em conformidade com as normas ISO 5667 (1, 3 e 10) e EN 14899 e respectivos relatórios técnicos.

Parâmetros a analisar (e respectivos valores limite): temperatura ($\leq 35^{\circ}\text{C}$), pH ($6 < \text{pH} < 9$), condutividade (n.a.), metais – Zn (5 mg/L), Fe (n.a.), Cu (5 mg/L), Ni (5 mg/L), Pb (5 mg/L); o teor total dos metais não deve ultrapassar os 10 mg/L.

Abordagem da amostragem

A amostragem será do tipo probabilístico, sendo recolhidas amostras compostas representativas do *bulk* da fossa onde desagua a corrente das águas residuais. Para isso serão utilizados amostradores automáticos no maior período de tempo possível. Também serão recolhidas, pelo menos, três amostras pontuais. Para as amostras compostas pretende-se utilizar 2 amostradores automáticos com 24 frascos recolhendo 100ml de água residual de 5 em 5 minutos.

Material

Tipo: água residual

Localização: fossa de recolha das águas residuais

Fonte / processo de origem do material: água de lavagem da linha de limpeza exterior das garrafas das garrafas de GPL da Repsol (contendo um baixo teor de gordura).

Forma e estado de armazenamento: ETAR

Eventuais problemas de acesso ao material que possam afectar a amostragem: ---

Metodologia de amostragem

Especificar local de amostragem (tanque, bidão, etc.): saída da água residual na ETAR.

Definir ponto (s) de amostragem: saída da água residual na ETAR (amostras compostas e duplicados e amostras pontuais).

Definir população / sub-população a amostrar: toda a fossa

Indicar data e hora da amostragem: 14/02/2013, entre as 10h00 e as 13h00

Indicar pessoas a estarem presentes: Representante da empresa, técnicos de amostragem

Identificar e adaptar procedimento a usar: programar os amostradores automáticos para fazerem a recolha em duplicado com início desfasado; recolher as amostras pontuais da saída da corrente.

Identificar equipamento a usar: amostradores automáticos, balde (sonda), termómetro, material auxiliar: luvas, frascos, termoacumuladores, mala térmica.

Especificar número de incrementos e/ou amostras: para se obter uma concentração média numa água residual, devem ser recolhidas uma ou mais amostras compostas, neste caso 2 amostras compostas com 24 X 4 incrementos de 100 ml.

Especificar tamanho das amostras e/ou incrementos: cerca de 9,6 L para as amostras compostas, com incrementos de 100 ml; 500 ml para as amostras pontuais.

Indicar requerimentos para determinações no local: a temperatura deve ser medida na saída da corrente e não no *bulk*.

Identificar precauções de segurança: usar luvas descartáveis e roupa e calçado adequados e cumprir as regras de segurança do local.

Identificar a metodologia de codificação da amostra: Amostras compostas – C + numeração e indicação de duplicado (C1, C2, C1d, C2d); amostras pontuais – P + numeração (P1, P2, P3).

Sub-amostragem e pré-tratamento

Procedimento: dividir cada amostra composta em 2, armazenando 500 ml por amostra e duplicado.

Detalhes de preservação, armazenamento e transporte

Embalagem: em frascos de plástico transparente identificados com o código de cada amostra. Os frascos devem estar completamente cheios, para que não exista ar que possa alterar alguns parâmetros (como o pH).

Preservação: é prática comum armazenar todas as amostras no escuro e no frio, a uma temperatura de (4 ± 2) °C, em mala térmica. Acidificar as destinadas à determinação dos metais.

Armazenamento: em mala térmica

Transporte: directo para o laboratório, em viatura do Laboratório de Análises do IST, pelo técnico de amostragem.

Entrega ao laboratório

Laboratório: de Análises do Instituto Superior Técnico

Data de entrega: 14/02/2013

Contacto: Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa; Tel.: 218417954

IV - Registo de amostragem de líquidos em lagoas, fossas ou poças

Código das amostras: C1, C2, C1d, C2d, P1, P2 e P3

Data da amostragem: 14/02/2013

Assinatura do técnico de amostragem:

Informação Geral

Produtor do resíduo: Repsol Portuguesa S.A.

Contacto: Est. Banática, Trafaria, 21 294 52 00

Transportador do resíduo: Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico

Contacto: Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa; Tel.: 218417954

Cliente (entidade): Repsol Portuguesa S.A.

Contacto: Est. Banática, Trafaria

21 294 52 00

Local da amostragem: saída das águas residuais da ETAR



Feita por (entidade): Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico

Contacto: Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa; Tel.: 218417954

Objectivo e resultados da amostragem

A amostragem de águas residuais do sistema de lavagem exterior das garrafas de GPL da Repsol teve como objectivo verificar se o efluente estava de acordo com os parâmetros de qualidade exigidos pelos SMAS de Almada. Pretendeu-se também exemplificar uma técnica de amostragem de águas residuais numa ETAR, em conformidade com as normas ISO 5667 (1, 3 e 10) e EN 14899 e respectivos relatórios técnicos. A temperatura foi determinada no local de recolha, só para as amostras pontuais, no momento de descarga.

Em relação às características do produtor dos resíduos, a instalação industrial de Almada onde está instalada a Repsol (instalação 254/2006 SEVESO), em Almada, já é antiga - em 1914 fazia o abastecimento de navios de guerra ingleses. O produto chega via marítima e é descarregado no cais ao pé da empresa, subindo até à instalação através de *pipelines*. O sistema de enchimento é automático e seguido de um sistema de detecção de fugas, sendo o selo das garrafas colocado manualmente e tapado com uma espécie de válvula com tampão. O produto que se utiliza para odorização do gás (GPL) é o etil-mercaptano. Enquanto as garrafas industriais se encontram em fase líquida, as garrafas para consumo doméstico têm uma fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida.

A posterior descarga das águas residuais da lavagem das garrafas de GPL é feita no colector municipal e, na verdade, a ETAR da instalação não tem uma função essencial, pois a água que sai já tem uma qualidade praticamente de acordo com o exigido: a ETAR basicamente retira partículas em suspensão. No entanto, para se ter a certificação ISO14000 é necessária a presença da ETAR. Assim, geralmente são elaborados dois registos de análises, um para os parâmetros SMAS, outro para controlo interno (mais completo).

Parâmetros analisados e respectivos resultados (valores limite SMAS):

Temperatura ($\leq 35^{\circ}\text{C}$):

Amostra	Hora	Temperatura
P1	11h00m	14,0°C
P2	11h55m	14,6°C
P3	13h00m	15,8°C

pH ($6 < \text{pH} < 9$) e Condutividade:

Código amostra	Amostra	pH (calibração - 7,03)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
C1	Amostra composta 1	7,51	669
C1d	Amostra composta 1 – duplicado analítico	7,61	621

C2	Amostra composta 2 – duplicado de amostragem	7,57	624
C2d	Amostra composta 2 – duplicado analítico	7,60	624
P1	Amostra pontual 1	7,65	588
P2	Amostra pontual 2	7,68	582
P3	Amostra pontual 3	7,70	575

Metais: Zn (5 mg/L), Fe (n.a.), Cu (5 mg/L), Ni (5 mg/L), Pb (5 mg/L)

Metal	Concentração média na amostra
Zn	1,5 ± 0,2 mg/L
Fe	9,1 ± 0,2 mg/L
Cu	Abaixo do LD
Ni	Abaixo do LD
Pb	Abaixo do LD

LD = limite de detecção

Material

Tipo: líquido - águas residuais

% estimada de água: não aplicável

Descrição: solução com pequenos sólidos em suspensão (um pouco turva).

Metodologia de amostragem

Descrever população / sub-população: fossa com água proveniente das correntes de lavagem das garrafas de GPL.

Local e ponto de amostragem: saída da água residual na ETAR

Problemas afectando áreas ou volumes de material: não aplicável

Data e hora da amostragem: 14/02/2013; Amostrador ACA/4: Início - 10h50m / Fim - 13h05m;
Amostrador ACA/5: Início - 11h00m / Fim - 13h15m

Pessoas presentes: Carla Carvalho, Eng.º Mário Dias, Prof.ª Margarida Romão, Eng.º Luís Santos

Procedimento: as amostras de águas residuais podem ser pontuais, compostas em função do tempo ou compostas em função do caudal. Neste caso, o mais indicado era utilizar amostras compostas em função do tempo e em alguns parâmetros, pontuais [7].

A amostragem (composta) foi efectuada com 2 amostradores automáticos que funcionam com bateria (ou corrente eléctrica). A programação de cada amostrador é geralmente feita em função do tipo de amostragem que se pretende, através de alguns cálculos, de modo a reter-se a quantidade desejada de líquido em cada garrafa do amostrador. O amostrador prepara automaticamente o sistema de recolha de forma a prevenir entupimentos e só depois começa a recolher as amostras. Teve-se o devido cuidado a colocar a sonda, de forma a esta não bater no fundo para não agitar os sedimentos acumulados. Tomou-se nota do nº do amostrador e do nº do vasilhame.

Fizeram-se também colheitas pontuais para verificar a constância das características da água tendo-se medido a temperatura no local de amostragem. Neste caso a água foi recolhida directamente da saída e não do *bulk* da fossa. O pH, a condutividade e concentração de metais foram determinados em laboratório.

Equipamento usado: amostradores automáticos, balde, termómetro CRISON PH25, material auxiliar: luvas, frascos, termoacumuladores, mala térmica.

Imagens dos amostradores automáticos:



Número de incrementos e/ou amostras recolhidos: para as amostras compostas (amostradores automáticos) recolheram-se 4 tomas em cada um dos 24 frascos de cada amostrador.

Tamanho das amostras e/ou incrementos: em cada amostrador - amostra com 9,6 L; incrementos de 100ml.

Observações durante a amostragem: não aplicável

Detalhes de determinações no local: não aplicável

Medidas de segurança tomadas: usaram-se luvas descartáveis e calçado e roupa adequados e cumpriram-se as regras de segurança do local.

Sub-amostragem e pré-tratamento

Localização: local de recolha

Procedimento: as amostras pontuais foram transferidas do balde de recolha para os respectivos frascos, os incrementos das compostas foram misturados e recolheram-se 2 X 500ml para os frascos.

Detalhes de preservação, armazenamento e transporte

Embalagem: as amostras foram armazenadas em frascos de plástico limpos e descontaminados que depois de cheios foram passados por água desionizada por fora e colocados numa arca refrigerada a cerca de 4°C. Os frascos foram totalmente cheios para evitar a presença de ar, que pode adulterar os resultados de medição de pH.

Preservação: no escuro e no frio, em mala térmica.

Armazenamento: em mala térmica.

Transporte: directo para o laboratório, em viatura do laboratório, pelo técnico de amostragem.

Desvios ao plano de amostragem

Não aplicável

Entrega ao laboratório

Laboratório: de Análises do Instituto Superior Técnico

Recebido por: -

Em: 14/02/2013

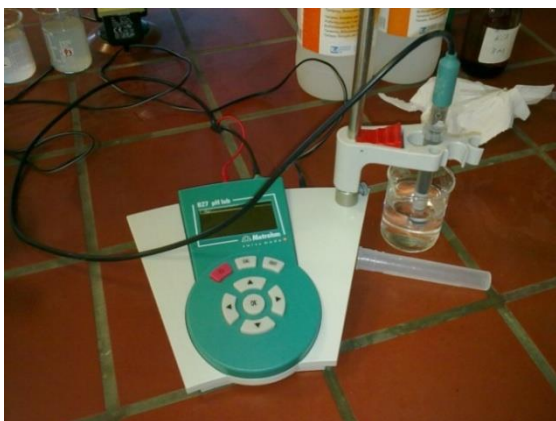
Assinatura:

6.2. Determinações analíticas relativas ao caso estudado IV

Como indicado anteriormente, a temperatura foi medida no local, só no caso das amostras pontuais. No caso de se pretender um perfil de temperatura de descarga, podem acoplar-se sondas de temperatura. Embora não relevantes para este trabalho, existem outros parâmetros que, pela sua natureza, devem ser determinados em amostras pontuais: óleos e gorduras, oxigénio dissolvido, cloro e sulfuretos [7]. No decorrer deste procedimento, tomou-se cuidado para não se contaminarem as amostras durante o tratamento preliminar, evitando o contacto com a borracha, quaisquer tipos de metais, tintas à base de metais, fumo de cigarro ou lenços de papel. Antes da utilização deixou-se o material a utilizar imerso em HNO₃ 2N durante vários dias e depois lavou-se com água desionizada.

6.2.1. Determinação do pH e da condutividade

O pH e a condutividade foram medidos no laboratório no próprio dia da amostragem e até às medições serem efectuadas mantiveram-se as amostras refrigeradas. O pH foi medido com um aparelho Metrohm 744 pH Meter (type:1.744.0010) e eléctrodos Metrohm «LL» Solitrode with Pt 1000 (6.0228.000). Para a medição da condutividade usou-se um equipamento de campo WTW LF330/SET Nr.300204, como se ilustra nas figuras 6.1 e 6.2 respectivamente.



Figs 6.1 - Medição do pH



Fig. 6.2 - Medição da condutividade

6.2.2. Digestão das amostras por microondas

Para preservar os metais, uma vez determinados o pH e a condutividade de cada amostra, acidificaram-se as amostras a pH<2 com HNO₃ concentrado e guardaram-se a 5 +/- 3° C até à sua digestão. O HNO₃ concentrado deve ser adicionado logo após a chegada das amostras, devendo-se garantir pelo menos 16h de conservação antes da análise, o que foi feito. Os metais conservam-se assim por 3 a 6 meses [7].

As amostras com fase única, transparentes e incolores (principalmente água potável), com uma turbidez <1 NTU e sem odor, podem ser analisadas directamente por espectroscopia de absorção atómica ou ICP, sem digestão prévia. Quando existem partículas ou material orgânico, como é o caso das amostras em estudo, é necessário um pré-tratamento antes da análise espectroscópica, ou seja,

digerir as amostras antes da determinação dos metais, o que foi feito em data posterior à amostragem.

Neste trabalho as amostras foram digeridas em microondas (digestão ácida a alta temperatura e pressão). Na filtração e digestão acompanharam-se as amostras com brancos e fizeram-se ensaios de recuperação na digestão. Este procedimento baseia-se em aquecer as amostras acidificadas em duas etapas: i) atingir a temperatura de $160 \pm 4^\circ\text{C}$ em 10 minutos; ii) posterior aumento até 170°C durante os 10 minutos seguintes [16].

Na tabela 6.1 indicam-se as amostras que foram tratadas por micro-ondas:

Vaso	Amostra	Vol (ml)	Reagentes	Vol final (ml)
11	P1	25	2,5 ml HNO ₃	50
12	P2	25	2,5 ml HNO ₃	50
13	P3	25	2,5 ml HNO ₃	50
14	P3 <i>spike</i>	25	2,5 ml HNO ₃ + 25 µl ICP-IV	50
15	Br1 - branco	25	2,5 ml HNO ₃	50
16	C1	25	2,5 ml HNO ₃	50
17	C1d - separação	25	2,5 ml HNO ₃	50
18	C2	25	2,5 ml HNO ₃	50
19	C2d - separação	25	2,5 ml HNO ₃	50
20	P1d - digestão	25	2,5 ml HNO ₃	50

Tabela 6.1 - Conteúdos dos recipientes a serem tratados por microondas

O procedimento analítico foi feito de acordo com as ferramentas de controlo da qualidade, que servem para garantir a veracidade dos resultados obtidos. Incluem-se assim as amostras compostas e pontuais, dois duplicados das amostras compostas para avaliação da homogeneidade, um branco, um duplicado de digestão de uma amostra pontual, um duplicado de adição de uma amostra pontual (*spike*) + quantidade conhecida do analito: neste caso adicionou-se 25 µl de padrão 1000 ppm multielementar, o que equivale a 0,5 mg/L Cu, Zn, Fe, Pb, Ni. Fez-se o duplicado analítico para avaliação do erro associado ao processo analítico. A diluição das amostras após digestão era de 1:2. [16]. A preparação das amostras para digestão é exemplificada na figura 6.3.



Fig 6.3 - Colocação dos recipientes de digestão no suporte

6.2.3. Espectroscopia de Absorção Atômica

Nesta técnica uma amostra de solução é aspirada para uma chama e atomizada. Incide-se então um feixe de luz com determinado comprimento de onda através da chama, em direcção a um monocromador e a um detector que mede a quantidade de luz absorvida pelo elemento atomizado na chama. Uma vez que cada metal tem o seu próprio comprimento de onda de absorção característico, utiliza-se uma lâmpada do elemento a ser analisado, o que torna o método relativamente livre de interferências espectrais ou de radiação. A radiação absorvida ao comprimento de onda característico é proporcional à concentração do elemento na amostra, de acordo com a Lei de Beer [17]. Os metais determinados neste trabalho foram Zn, Fe, Cu, Ni e Pb e fez-se ainda a determinação do Fe na presença de cálcio (CaCO_3) [16].

6.2.4. Resultados e conclusões

Os resultados relativos às medições de temperatura, pH e condutividade estão incluídos no registo de amostragem, assim como a tabela final com os valores de concentração dos metais na água residual e os valores definidos pelos “Parâmetros de Qualidade para admissão de águas residuais industriais em sistemas de drenagem” (SMAS Almada). O facto de o pH aumentar um pouco pode dever-se a ter estado algum tempo ao ar.

Relativamente à espectroscopia de absorção atômica, a sua sensibilidade é a concentração de metal que produz uma absorção de 1% (absorvância de cerca de 0,0044). O limite de detecção (LD) é a concentração que produz uma absorção equivalente a duas vezes a magnitude da flutuação do fundo (na prática é a concentração a partir da qual o equipamento consegue diferenciar o branco). A sensibilidade e o limite de detecção variam de acordo com o instrumento, o elemento a determinar, a complexidade da matriz e a técnica utilizada. A gama de concentração óptima começa normalmente a partir da concentração de várias vezes o limite de detecção e estende-se até à concentração à qual a curva de calibração começa a apresentar um desvio negativo. Usaram-se assim concentrações de amostras e padrões dentro da gama de concentração óptima do espectrómetro. Fez-se a regressão linear dos valores de concentração em função da absorvância medida para cada padrão e calculou-se a concentração dos metais para cada absorvância medida, tendo-se repetido a calibração e

medições para o ferro por a concentração determinada estar no limite da gama de concentrações dos padrões. Na tabela 6.2 apresenta-se, para cada metal, a gama de concentrações usada, a respectiva equação da recta de calibração, o seu factor de correlação (r) e o limite de detecção (LD) operacional:

Metal	Equação da recta de calibração	r	LD (mg/L)	Gama de concentrações (mg/L)
Zn	$y = (0,62 \pm 0,05) x + (0,02 \pm 0,03)$	0,997	0,09	0,1 – 1,0
Cu	$y = (0,174 \pm 0,004) x + (0,005 \pm 0,008)$	0,9998	0,08	0,5 – 3,0
Pb	$y = (0,070 \pm 0,001) x + (0,002 \pm 0,005)$	0,9999	0,13	0,5 – 7,0
Ni	$y = (0,102 \pm 0,008) x + (0,01 \pm 0,02)$	0,998	0,28	0,5 – 4,0
Fe	$y = (0,103 \pm 0,008) x + (0,01 \pm 0,02)$	0,998	0,35	1,0 – 5,0
Fe (+ Ca)	$y = (0,085 \pm 0,003) x + (0,006 \pm 0,006)$	0,994	0,12	0,5 – 4,0

Tabela 6.2 – Dados estatísticos da calibração

Para cada solução de trabalho, fez-se seguidamente a medição da absorvância de cada metal, incluindo os duplicados e o *spike*. Na tabela 6.3 apresentam-se os resultados para a concentração dos metais obtida.

Os brancos permitem determinar eventuais contaminações, o que não se verificou neste caso. Os duplicados permitem avaliar a precisão (reprodutibilidade) dos ensaios. As amostras fortificadas permitem determinar a exactidão e verificar se não há perdas de analito na digestão. Deste modo, fizeram-se ensaios de recuperação adicionando o padrão multielementar a P3 spike e a percentagem de recuperação foi calculada como indicado:

Cálculo % recuperação (exemplo - ensaio de recuperação para o Zn):

$$(C_{\text{Amostra adicionada}} - C_{\text{Amostra}}) / C_{\text{adição}} \times 100 = (0,9278 - 0,4646) / 0,5 \times 100 = 92,6\%$$

(no caso do Fe+Ca, $C_{\text{adição}} = 0,25 \text{ mg/L}$)

Na tabela 6.4 apresentam-se os valores dos ensaios de recuperação para todos os metais.

Amostras	Abs	C _{Zn} (mg/L)	Abs	C _{Cu} (mg/L)	Abs	C _{Pb} (mg/L)	Abs	C _{Ni} (mg/L)	Abs	C _{Fe} (mg/L)	Abs	C _{Fe(+Ca)} (mg/L)
Br1 – branco	-0,0045	< LD	-0,0002	< LD	-0,0002	< LD	-0,0024	< LD	0,0054	< LD	0,014	< LD
C1	0,4523	0,6976	0,0063	< LD	0,0014	< LD	-0,0010	< LD	0,4817	4,5570	0,1012	1,1150
C1d - separação	0,4629	0,7146	0,0066	< LD	0,0014	< LD	-0,0011	< LD	0,4806	4,5463	0,1004	1,1054
C2	0,6028	0,9396	0,0066	< LD	0,0022	< LD	-0,0017	< LD	0,4873	4,6114	0,1051	1,1614
C2d - separação	0,4674	0,7219	0,0065	< LD	0,0045	< LD	-0,0028	< LD	0,5148	4,8789	0,1050	1,1594
P1	0,3884	0,5948	0,0046	< LD	0,0020	< LD	-0,0003	< LD	0,3071	2,8586	0,0933	1,0226
P2	0,3239	0,4911	0,0045	< LD	0,0236	< LD	-0,0039	< LD	0,3616	3,3887	0,0781	0,8449
P3	0,3074	0,4646	0,0043	< LD	0,0030	< LD	-0,0017	< LD	0,3583	3,3566	0,0776	0,8385
P1d - digestão	0,3836	0,5871	0,0019	< LD	0,0010	< LD	-0,0010	< LD	0,3120	2,9063	0,0638	0,6770
P3 spike	0,5955	0,9278	0,0860	0,464013	0,0379	0,5099	0,0616	0,4990	0,3942	3,7058	0,0918	1,0047

Tabela 6.3 – Estimativa das concentrações (mg/L) de metais (Zn, Cu, Pb, Ni, Fe) nas soluções diluídas das amostras

Nota: no caso do ferro, o valor de concentração estava muito próximo do valor mais elevado usado para a recta de calibração, pelo que se optou por fazer uma diluição da solução e nova medição

Zn	Cu	Pb	Ni	Fe	Fe (+Ca)
92,6%	92,8%	102,0%	99,8%	69,8%	66,5%

6.4 - Tabela com a percentagem de recuperação dos vários metais

Da análise da tabela 6.3 verifica-se que em três dos metais estudados, os valores dos resultados ficaram abaixo do limite de detecção. No caso da amostra composta C2, o duplicado para o Zn dá um valor um pouco alto. Uma vez que não existe branco de amostragem, isto pode dever-se a heterogeneidade das amostras ou a um vasilhame contaminado. Os valores do Zn e do Fe são de resto concordantes entre as amostras compostas e entre as pontuais, embora neste caso sejam um pouco mais baixos.

Quanto aos ensaios de recuperação, neste tipo de ataques as recuperações são geralmente boas – não há perdas no ataque das microondas. As diferenças poderão indiciar problemas da matriz, devendo-se sempre que possível reproduzir nos padrões a matriz da amostra. Se a matriz da amostra for complexa e os componentes, tensão superficial ou viscosidade não puderem ser comparados com precisão às normas, poderá usar-se o método da adição de padrão para corrigir os efeitos da matriz.

Como se pode ver através da tabela 6.4, os ensaios de recuperação deram valores próximos dos 100%, excepto no caso do Fe: em compostos com maiores dificuldades de atomização, os fosfatos (FePO_4) presentes em solução podem ficar retidos. Para verificar essa situação, adicionou-se cálcio às soluções e padrões a analisar. Assim, prepararam-se padrões de ferro com cálcio, na gama 0,5 a 4 mg/L. Diluíram-se as amostras 1:4 (partiu-se das soluções já diluídas 1:2) e adicionou-se 2,5 ml da solução de cálcio às novas soluções, que ficaram com uma concentração final de HNO_3 de 1,25%. Determinou-se o Fe na presença de cálcio - verificou-se que a introdução do cálcio não alterou significativamente os resultados das recuperações, o erro persistiu: a ordem de grandeza do padrão poderia não estar adequada à concentração de Fe presente (as adições devem ser em concentrações entre 50 e 150% da concentração na amostra de modo a que os resultados possam ser conclusivos).

A partir dos valores apresentados na tabela 6.3, fazendo a média aos valores das concentrações obtidas para as amostras compostas e tendo em atenção a sua diluição, calculou-se a concentração média final de cada elemento na água da ETAR. No caso do ferro fizeram-se os cálculos com base nos resultados das soluções mais diluídas, adicionadas com o cálcio, uma vez que as concentrações estavam dentro dos limites da recta de calibração. Os resultados para a concentração dos metais na água residual estão apresentados na tabela 6.5.

Metal	Zn	Cu	Pb	Ni	Fe
Concentração média na água residual	1,5 ± 0,2 mg/L	Abaixo do limite de detecção	Abaixo do limite de detecção	Abaixo do limite de detecção	9,1 ± 0,2 mg/L

6.5 – Valores de concentração média dos metais na água residual

Pode concluir-se que os valores de concentração dos vários metais na água residual analisada respeitam os parâmetros de qualidade exigidos pelo SMAS de Almada para descarga no colector municipal. No caso do zinco a concentração está bastante abaixo do limite (5mg/L) e no caso dos outros metais (Cu, Pb e Ni), os resultados da espectroscopia de absorção atómica estão abaixo dos limites de detecção operacional, pelo que se consideram não quantificáveis na amostra. Relativamente ao ferro, não há um limite definido nos parâmetros do SMAS.

7. Bibliografia

[1] Norma europeia EN 14899: 2005 - Characterization of waste; Sampling of waste materials — Framework for the preparation and application of a Sampling Plan.

[2] Relatório Técnico CEN/TR 15310-1: 2006 - Characterization of waste; Sampling of waste materials — Part 1: Guidance on selection and application of criteria for sampling under various conditions.

[3] Relatório Técnico CEN/TR 15310-2: 2006 - Characterization of waste; Sampling of waste materials — Part 2: Guidance on sampling techniques.

[4] Relatório Técnico CEN/TR 15310-3: 2006 - Characterization of waste; Sampling of waste materials — Part 3: Guidance on procedures for sub-sampling in the field.

[5] Relatório Técnico CEN/TR 15310-4: 2006 - Characterization of waste; Sampling of waste materials — Part 4: Guidance on procedures for sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.

[6] Relatório Técnico CEN/TR 15310-5: 2006 - Characterization of waste; Sampling of waste materials — Part 5: Guidance on the process of defining the sampling plan.

[7] Norma internacional ISO 5667 – Water Quality – Sampling (partes 1, 3 e 10).

[8] Decreto Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto (estabelece o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro).

[9] Portaria n.º 200/2002 de 5 de Março (procedimentos e material para recolha de prova em amostragem de resíduos).

[10] Operating Procedure SESDPROC-302-R1 (2007) - Waste Sampling, U. S. Environmental Protection Agency, Science and Ecosystem Support Division.

[11] Guidance on monitoring MBT and other pre-treatment processes for the landfill allowances schemes (England and Wales) (2005), Environment Agency.

[12] Norma brasileira ABNT NBR 10007:2004 - Amostragem de resíduos sólidos.

[13] Standard Operating Procedure EIASOP_SOILSAMPLING2, Revision #2 (2004) – Soil, sediment and solid waste sampling, The Office of Environmental Measurement and Evaluation, EPA New England - Region 1.

[14] Waste Sampling Draft Technical Guidance EPA530-D-02-002 (2002) - Planning, implementation and assessment, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste.

[15] Lapa, Nuno, J. Morais, B. Mendes e J. F. Santos Oliveira (200?), "Preparação e execução de planos de amostragem de águas" Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera (GDEH).

[16] Standard Methods - For the Examination of Water and Wastewater 22^aed, secções 3030K e 3111B.

[17] Gonçalves, Maria de Lurdes Sadler Simões (2001), "Métodos instrumentais para análise de soluções: análise quantitativa", 4^a ed., Fundação Calouste Gulbenkian.

[18] Guia Relacre nº13 - Validação de métodos Internos de Ensaios em Análise Química.

[19] Carvalho, Carla (2010), "Guia de Procedimentos de Amostragem de Resíduos", Instituto Nacional de Administração, trabalho de conclusão do Curso de Estudos Avançados em Gestão Pública.

[20] Carvalho, Carla (2010), "Manual de Amostragem de Resíduos", Inspeção Geral do Ambiente e Ordenamento do Território.

[21] <http://www.wikipedia.org>

8. Anexos

Anexo I - Equipamento de amostragem, pré-tratamento e sub-amostragem e material auxiliar

A selecção do equipamento é um ponto muito importante e desafiante do plano de amostragem e deve considerar a avaliação do risco da amostragem, procedimentos de segurança, a razão sólido / líquido, a consistência, a estrutura física, a acessibilidade dos pontos de amostragem, o tipo de deposição / armazenamento e as características da amostra (viscosidade, corrosividade, volatilidade, inflamabilidade, etc), bem como possíveis variações às mesmas (temperatura, humidade, pressão).

Os materiais dos equipamentos não podem interagir física ou quimicamente com as amostras e ao escolher-se o equipamento deve ainda ter-se em conta: se é apropriado para o objectivo em causa (nomeadamente o tamanho), se é seguro, se é capaz de recolher uma amostra representativa e de manter a sua integridade até a mesma ser armazenada, se é fácil de limpar, se é de utilização simples e cómoda, se é resistente, se tem facilidade de ser construído (se não existir comercialmente). Todos os equipamentos e ferramentas devem ser limpos de forma a reduzir o risco de contaminação cruzada e se isso não for possível, deve ser referenciado no registo de amostragem. Se aplicável, devem ser calibrados também.

O material auxiliar também deve ser escolhido com cuidado, tendo em conta as características dos resíduos. O mais obviamente necessário são os recipientes de armazenamento, em vidro, claro ou escuro, ou plástico, dependendo das características do resíduo ou do parâmetro a analisar. Em geral, o vidro é mais frágil e pesado, mas o plástico pode reagir com alguns solventes. Poderão ainda ser necessários: pipetas, pompets, provetas, fitas de pH, esguichos de água desionizada, papel de cozinha, papel de alumínio, caixas térmicas, luvas, fatos de protecção, fita métrica, sacos com fecho, detergente, álcoois etílico e isopropílico, ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico (para lavagens e descontaminações e ajustes de pH), solução aquosa de cloreto de mercúrio, álcool etílico, etiquetas para identificação dos recipientes, malas térmicas e termo-acumuladores. Ver também os capítulos sobre sub-amostragem e armazenamento, preservação e transporte.

Seguidamente apresentam-se os equipamentos e ferramentas mais utilizados. Também é possível utilizar outros, desde que sirvam os propósitos do plano de amostragem.

Equipamento de amostragem	Líquidos	Lamas	Sólidos macios	Pós, grãos	Sólidos grosseiros	Peças grandes
Garrafa amostradora pesada (<i>weighted bottle, Van Dorn</i>)	+ (não para muito viscosos)	+ (não para muito viscosos)	-	-	-	-
Outros amostradores de profundidade (<i>depth, sinker, bottom samplers</i>)	+	+	-	-	-	-
Amostrador de coluna (<i>column sampler</i>)	+ (não para profundidade > 1,5 m)	+ (não para profundidade > 1,5 m)	-	-	-	-
Amostrador de tubo (<i>tube sampler</i>)	+	+	+	-	-	-
Amostrador de lagoas (<i>pond sampler</i>)	+ (não para profundidade > 4 m)	+ (não para profundidade > 4 m)	-	-	-	-
Bombas (<i>pumps</i>)	+	+	-	+	-	-
Verruma (<i>auger</i>)	-	-	+	-	-	-
Sonda, furador (<i>corer</i>)	-	-	+	-	-	-
Broca de amostragem (<i>sampling drill</i>)	-	-	+	-	+	+
Tubo de amostragem (<i>sampling tube</i>)	+	+	-	-	-	-
Pá (<i>shovel</i>)	-	-	+	+	+ (não para contentores fundos)	+ (se esmagado antes da amostragem)
Concha de amostragem (<i>scoop</i>)	-	-	+	+	+ (não para contentores fundos)	+ (se esmagado antes da amostragem)
Colher de pedreiro (<i>trowel</i>)	-	-	+	+	+ (não para contentores fundos)	+ (se esmagado antes da amostragem)
Amostrador de grãos (<i>thief</i>)	-	-	-	+ ($\Phi < 6$ mm)	-	-
Amostrador de montes e pilhas (<i>trier</i>)	-	-	+	+	+ (difícil reter a amostra se muito seco)	+ (se esmagado antes da amostragem)

Tab. A1.1 – Equipamento de amostragem em função dos resíduos a amostrar

A garrafa amostradora pesada pode ser indicada para amostrar líquidos e lamas fluídas, por exemplo, num tanque ou outro contentor muito profundo. Geralmente consiste ou numa garrafa de vidro ou plástico, um suporte pesado, uma rolha de material inerte e dois cabos, um para abrir a garrafa na profundidade desejada e outro para abaixá-la e suspendê-la (esta não é indicada para líquidos viscosos), ou num contentor de aço inox de cerca de 500 ml, com uma base pesada e um gargalo cónico, uma pega de arame e uma rolha presa à mesma (para maiores profundidades).

Posiciona-se a garrafa na profundidade desejada, retira-se a rolha puxando o cabo de abertura e deixa-se a garrafa encher completamente (o que pode ser notado pelo desaparecimento das bolhas de ar). A garrafa pode ser usada para recolher amostras a uma profundidade específica ou todas as profundidades, dependendo da altura de remoção da tampa, da velocidade de abaixamento e da habilidade do amostrador. Prosseguem-se os procedimentos adequados de armazenamento (em algumas situações a própria garrafa pode servir como frasco de armazenamento), preservação e registo.

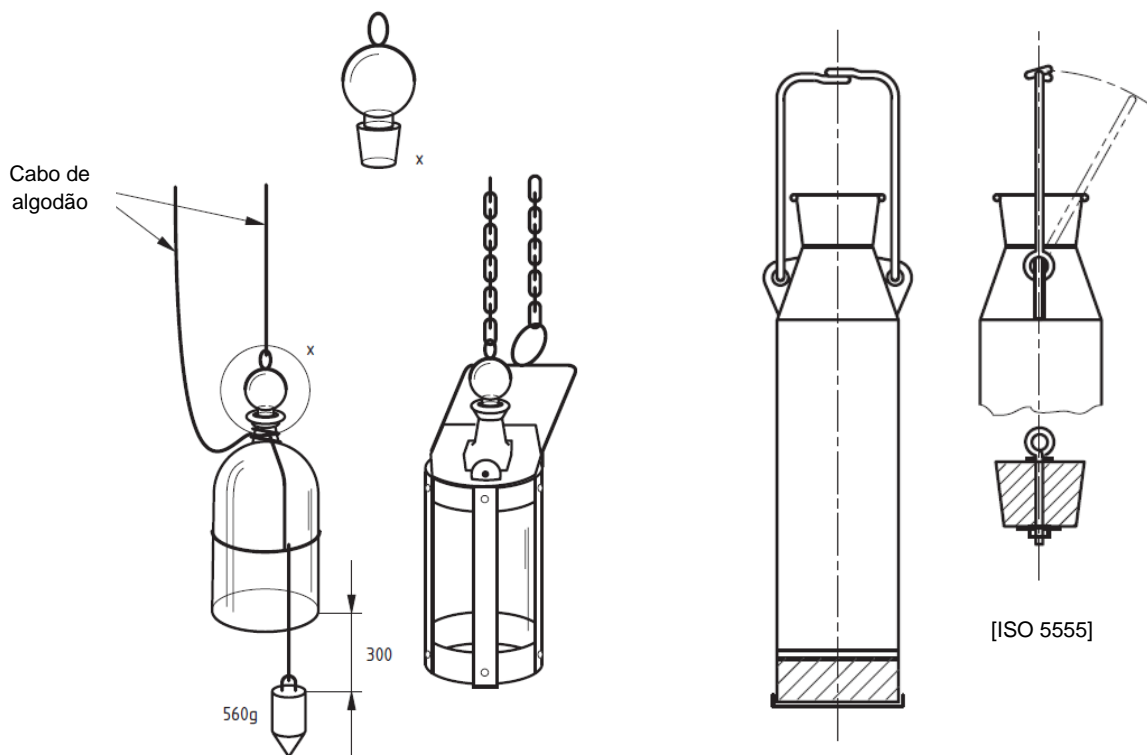


Fig. A1.1 – Garrafas amostradoras pesadas (medidas em milímetros)

Para amostragem em profundidade também se pode utilizar uma gaiola pesada com uma garrafa de vidro comum (de cerca de 500 ml) para amostragem em todos os tipos de tanques. Trata-se de uma base pesada com três tiras e um fecho na parte superior, assim como um anel de arame e um cabo ligado à rolha da garrafa. O procedimento é o mesmo que para a garrafa amostradora pesada.

O cilindro de válvula é um cilindro aberto no topo com uma válvula no fundo, que se mantém aberta devido à pressão do líquido enquanto o cilindro desce no líquido. Quando se atinge a profundidade pretendida, pára-se e a válvula fecha ficando-se com a amostra à profundidade pretendida.

O amostrador de fundos é feito em aço inox e tem um corpo cilíndrico (com cerca de 500 ml) com base e topo de atarraxar e válvulas de disco que permitem a entrada do líquido e a saída do ar. No topo tem um aro ligado a um cabo que controla o sistema da mola do carretel da válvula. Este fica abaixo do fundo do amostrador e quando toca o fundo do tanque é empurrado para o cilindro abrindo a válvula de disco da base e depois a do topo, para que o líquido entre por baixo. Noutra versão deste amostrador, a válvula de baixo é mantida fechada por um peso morto e o ar é libertado por uma secção da válvula do topo.

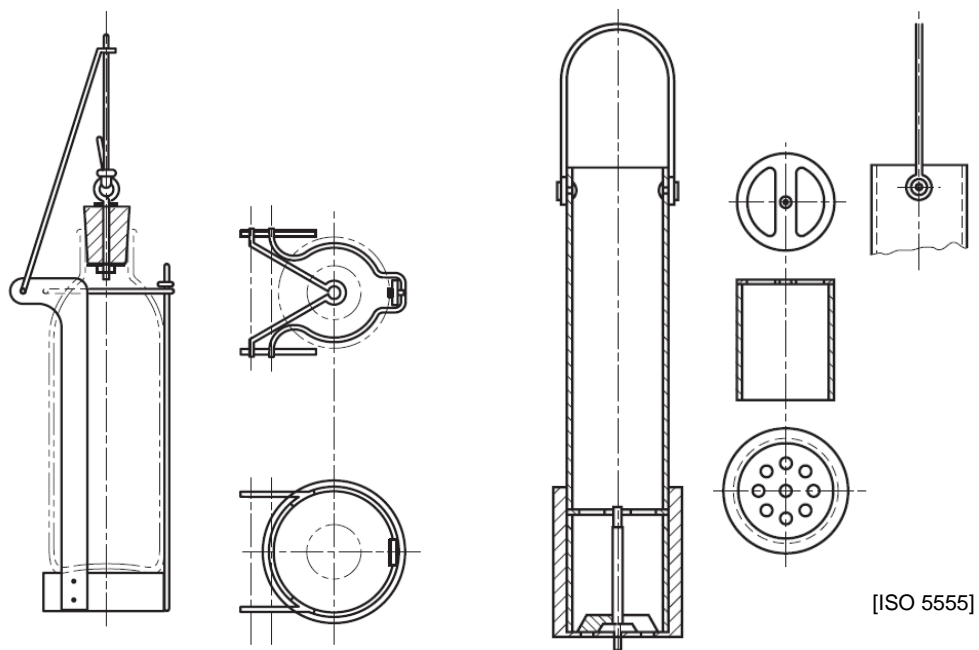


Fig. Al.2 – Gaiola pesada e cilindro de válvula

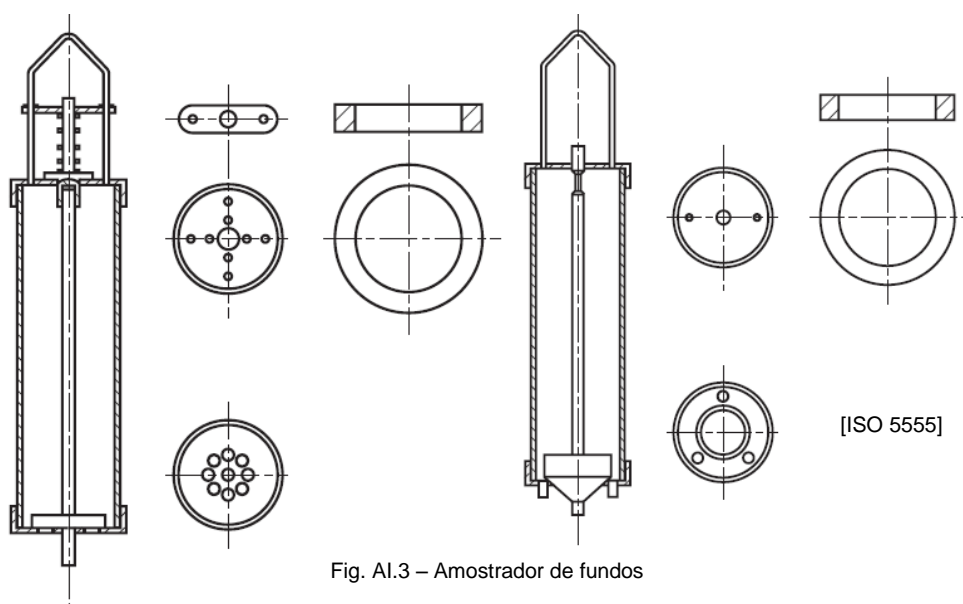


Fig. Al.3 – Amostrador de fundos

O amostrador de coluna é um dos mais importantes amostradores utilizados para resíduos líquidos ou lamas perigosas em contentores. Consiste num tubo e numa vara em plástico (PVC ou PE) ou vidro, ligados a uma tampa de neopreno e num mecanismo de fecho. O PVC é usado para a maioria dos líquidos excepto os solventes incompatíveis que contêm cetonas, nitrobenzeno, dimetilformamida e tetrahidrofurano. O vidro pode ser usado para quase tudo excepto bases fortes e ácido fluorídrico. O amostrador é mergulhado vagarosamente para que a altura de líquido seja similar dentro e fora do tubo de amostragem. Depois é empurrado em direcção ao fundo do contentor e fecha-se com a pega em T. Retira-se, limpa-se e prosseguem-se os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

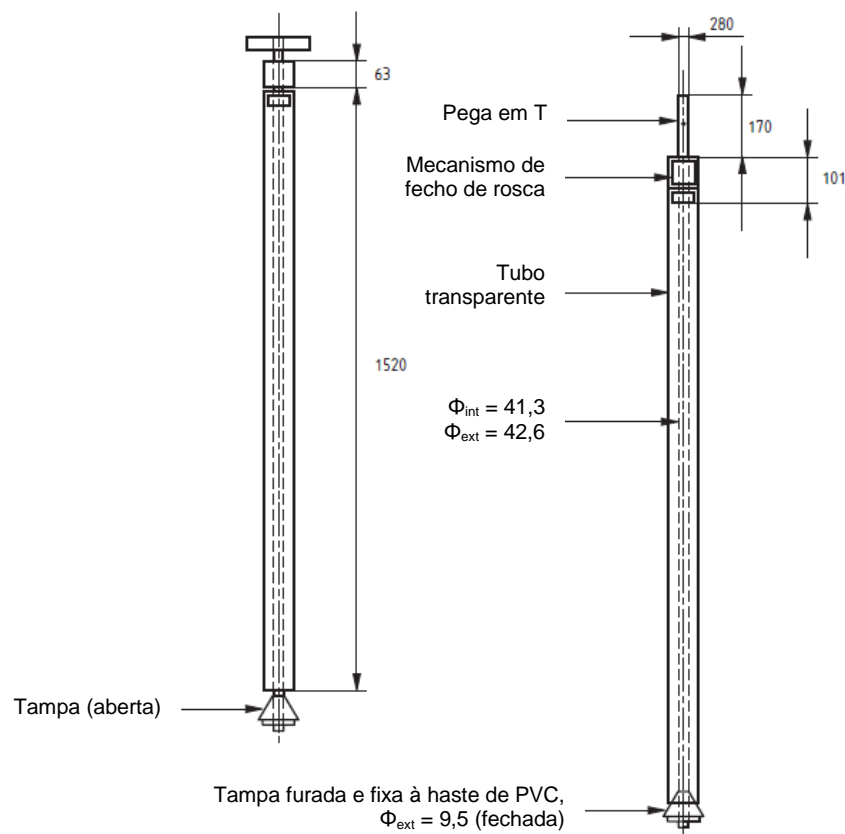


Fig. A1.4 – Amostrador de coluna (medidas em milímetros)

O 'Slick Stick™' é um dispositivo similar que consiste num tubo de cerca de 1m de PVC transparente, com uma válvula automática e um filtro amovível na base. É geralmente usado para recolher amostras compostas de líquidos estratificados a diferentes profundidades.

O amostrador de tubo aplica-se à recolha de amostras em bidões e contentores similares e pode ser fabricado em vidro, politetrafluoretileno (teflon) ou aço inox, em tamanhos de 500 ml ou 1000 ml, conforme a capacidade do contentor do resíduo. A técnica é simples: mergulha-se o tubo e tapa-se com o dedo (com luvas), retira-se, limpa-se e prosseguem-se os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

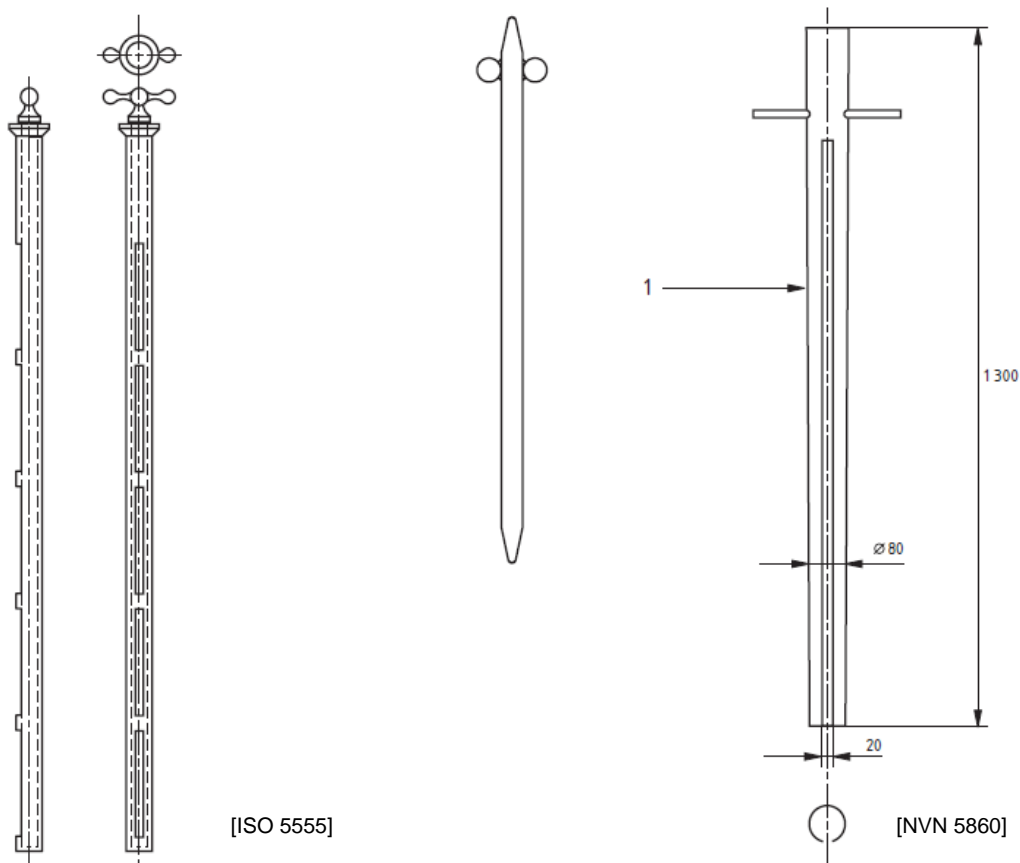


Fig. A1.5 – Amostrador de tubo (medidas em milímetros)

O amostrador de lagoas é uma espécie de caneca em plástico ou vidro, presa a um cabo telescópico de duas ou três peças, em alumínio ou fibra de vidro, podendo chegar a 4 m da margem. Insere-se no líquido voltada para baixo até à profundidade pretendida. Não é aconselhada para profundidades superiores a 4m.

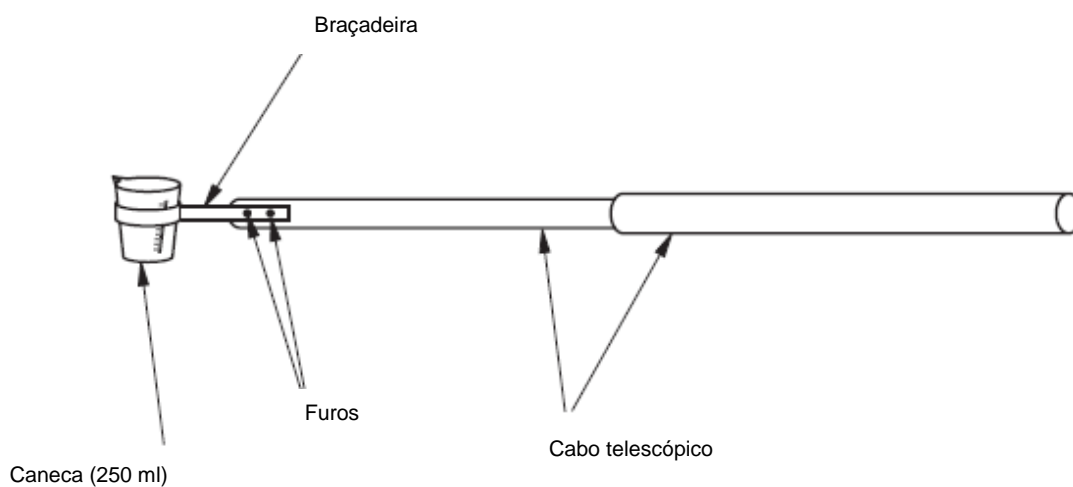


Fig. A1.6 – Amostrador de lagoas

Existem vários tipos de bombas disponíveis para amostrar líquidos. As bombas de vácuo não são tão indicadas para materiais voláteis devido à formação de vapor, reduzindo a eficiência da bomba.

Detritos, areia, pós compactados e materiais granulados em sacos, bidões, barris e recipientes similares e sólidos macios podem ser amostrados com uma verruma, que pode no entanto não ser muito útil em sólidos pouco coesos. Consiste numa vara central de metal com lâminas afiadas que vão cortando para cima, enquanto a vara desce no material. Obtêm-se assim uma amostra misturada (não se distingue material da superfície e do fundo). Brocas, sondas e furadores têm função similar e podem ser usados para materiais mais duros.

O tubo de amostragem é um instrumento geralmente de aço inox, alumínio ou politetrafluoretileno (teflon), consistindo em dois tubos concêntricos encaixados, com aberturas longitudinais. O tubo interior tem 20 a 40 mm de diâmetro. Na posição de aberto recolhe-se a amostra, permitindo que os materiais entrem pelas aberturas, roda-se o tubo interior e fica-se com um contentor selado. Ambos os tubos têm furos que devem ser alinhados para o esvaziamento da amostra, com as aberturas longitudinais fechadas. Retira-se, limpa-se e prosseguem-se os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo. É utilizado para líquidos sendo, no entanto, da família de instrumentos das verrumas e brocas. Para material volátil deve ter uma tampa no fundo e uma bomba de válvula de bola é adequada excepto no caso de líquidos viscosos ou agressivos.

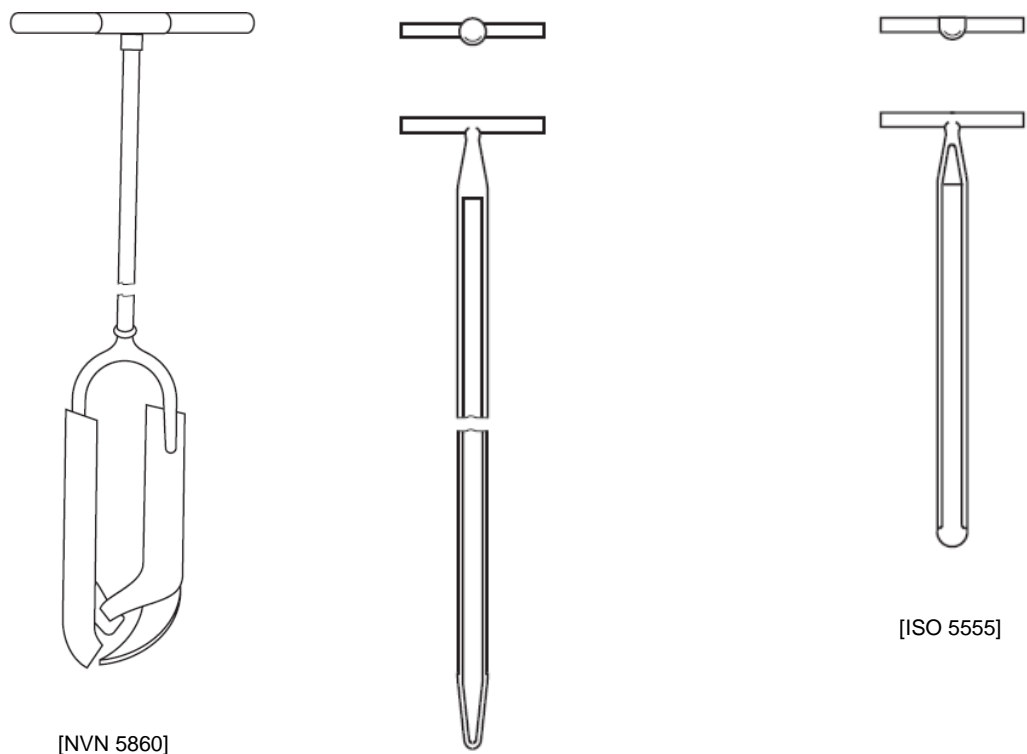


Fig. A1.7 – Verruma e tubos de amostragem

Pós e grãos em contentores baixos podem ser amostrados com uma concha de amostragem ou uma pá, de preferência de polipropileno, pois é resistente à corrosão e às reacções químicas e é descartável. As conchas são preferíveis para não deixar escapar partículas um pouco maiores.

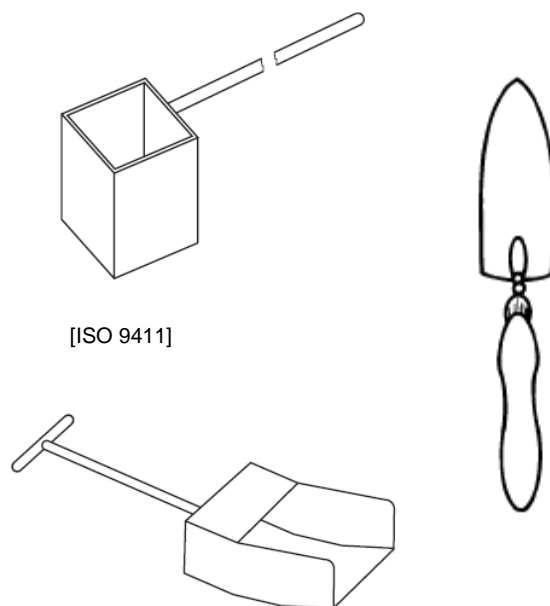


Fig. A1.8 – Conchas de amostragem e pá

O amostrador de grãos pode usar-se para recolher amostras de pós, grãos e pequenos cristais provenientes de sacos, bidões, barris e similares e que tenham menos de um terço do tamanho das aberturas do amostrador, que consiste em dois tubos concêntricos de aço inox ou latão. O tubo exterior tem uma ponta cónica que permite a introdução fácil na massa de resíduos a amostrar e o tubo interior roda para abrir / fechar o amostrador. O amostrador fechado é introduzido no material a partir de um ponto do topo próximo de uma aresta ou canto e atravessa o contentor diagonalmente. Roda-se o tubo interior e agita-se para permitir a entrada do material. Fecha-se e retira-se na horizontal com as aberturas para cima e prosseguem-se os procedimentos adequados de armazenamento, preservação e registo.

Um amostrador de montes e pilhas consiste num tubo longo de aço inox, com uma parte chanfrada em quase todo o comprimento e bordas afiadas. A ponta e as bordas são afiadas para permitir que o material a ser amostrado seja cortado quando o amostrador girar no interior da massa de resíduos. Este amostrador é usado de modo similar ao amostrador de grãos. Quando o pó ou material granular está húmido ou aglomerado, deve-se usar este amostrador e não o amostrador de grãos. As partículas devem ter menos de metade do diâmetro do amostrador. Também pode ser usado em amostras de consistência solta até uma profundidade de 60 cm. Os tamanhos variam entre 60 a 100 cm e 127 a 254 cm. Quando as amostras se encontram em pilhas ou montes com secções de 1 m ou mais ou em contentores ou camiões onde um dos amostradores normais não é longo o suficiente, usa-se um bem maior, em PVC, fácil de fabricar a partir de um tubo de 1,5m ($\Phi_{int} = 300$ mm, espessura = 0,3 mm). Faz-se uma fenda de bordos afiados no comprimento quase total e a parte inteira serve de pega.

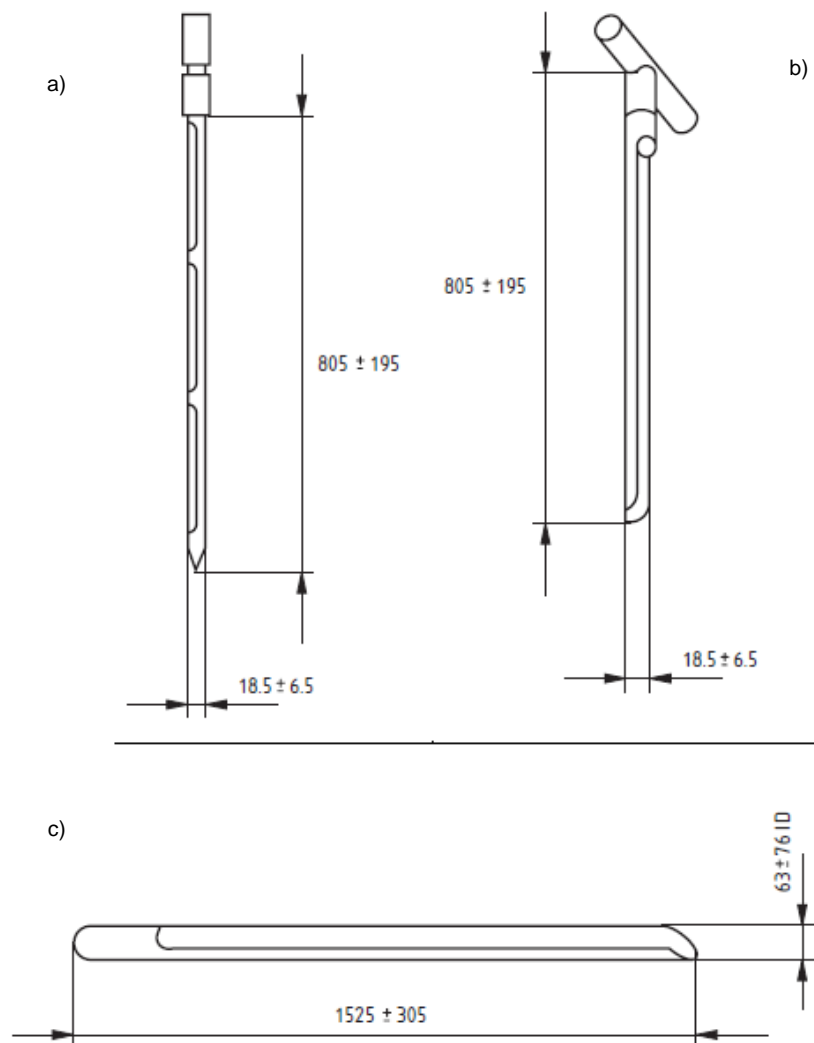


Fig. A1.9 – Amostrador de grãos - a) e amostradores de montes e pilhas – b), c) (medidas em milímetros)

Equipamento de pré-tratamento e sub-amostragem

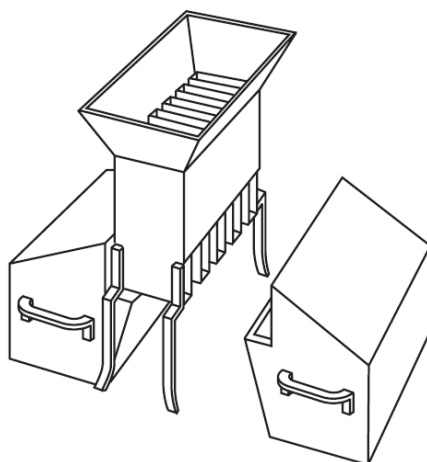


Fig. A1.10 – Exemplo de uma *riffle box*, o número de divisões é no mínimo oito e par [EN 932-1]

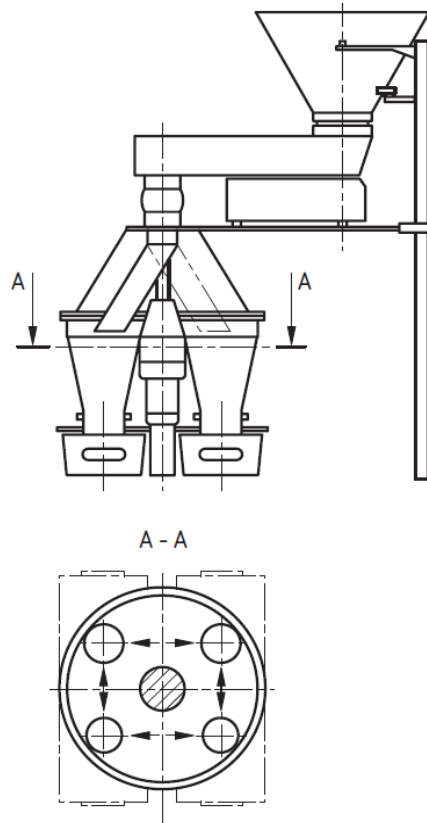


Fig. AI.11 – Divisor rotacional para partículas grandes [EN 932-1]

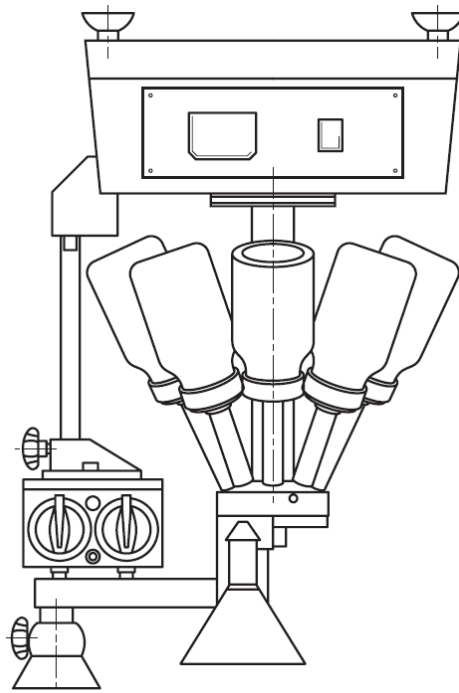


Fig. AI.12 – Divisor rotacional para partículas pequeñas [EN 932-1]

Anexo II – Exemplos de documentação

II.a – Auto de colheita de líquidos

AUTO DE COLHEITA Nº. . . /201 . . .
<p>Aos . . . dias do mês de . . . do ano 200 . . . , pelas . . . horas e . . . minutos, nas instalações da empresa denominada . . . , sita no lugar de . . . , freguesia de . . . , concelho de . . . , e representada por . . . , a Inspeção de Resíduos, representada neste acto por . . . , colocou um amostrador automático da marca . . . , modelo . . . , para recolha de uma amostra . . . (tipo de amostra) de efluente . . . (doméstico, industrial, pluvial ou misto) no local . . . (identificação precisa do local de amostragem), para análise dos parâmetros . . . (indicação dos parâmetros por extenso).</p> <p>O(s) . . . (quantidade) recipiente(s) utilizado(s) nesta colheita foi(foram) devidamente selado(s) com o selo de segurança nº . . . , preservado(s), acondicionado(s) e transportado(s) para o laboratório acreditado . . . , para efeito da realização das análises constantes da requisição de ensaio anexa ao presente auto de colheita.</p> <p>Inquirido sobre a possibilidade de a empresa ficar na posse de um duplicado da amostra recolhida, para análise sob sua responsabilidade em laboratório acreditado, o representante da mesma declarou pretender ficar com o referido duplicado, que foi devidamente selado com o selo de segurança nº . . . /não pretender ficar com o referido duplicado (*).</p> <p>O representante da empresa quis assistir/não quis assistir (*) a todos estes actos.</p> <p>Foi ainda o mesmo informado de que poderia estar presente no laboratório no acto de abertura do(s) recipiente(s), podendo assistir à realização das análises, ao que declarou: . . .</p> <p>Por ser verdade e para constar se lavrou este auto, que, depois de lido e achado conforme, vai assinado por todos os intervenientes.</p>
O Representante da Empresa,
O(s) Representante(s) da Inspeção de Resíduos,

(*) Riscar o que não interessa

II.b – Auto de colheita de sólidos

AUTO DE COLHEITA Nº. . ./200 . . .
<p>Aos . . . dias do mês de . . . do ano 200 . . . , pelas . . . horas e . . . minutos, nas instalações da empresa denominada . . . , sita no lugar de . . . , freguesia de . . . , concelho de . . . , e representada por . . . , a Inspeção de Resíduos, representada neste acto por . . . , recolheu uma amostra de resíduos de . . . (identificação do tipo de resíduos) no local . . . (identificação precisa do local de amostragem), para análise dos parâmetros . . . (indicação dos parâmetros por extenso).</p> <p>O(s) . . . (quantidade) recipiente(s) utilizado(s) nesta colheita foi(foram) devidamente selado(s) com o selo de segurança nº . . . , preservado(s), acondicionado(s) e transportado(s) para o laboratório acreditado . . . , para efeito da realização das análises constantes da requisição de ensaio anexa ao presente auto de colheita.</p> <p>Inquirido sobre a possibilidade de a empresa ficar na posse de um duplicado da amostra recolhida, para análise sob sua responsabilidade em laboratório acreditado, o representante da mesma declarou pretender ficar com o referido duplicado, que foi devidamente selado com o selo de segurança nº . . . /não pretender ficar com o referido duplicado (*).</p> <p>O representante da empresa quis assistir/não quis assistir (*) a todos estes actos.</p> <p>Foi ainda o mesmo informado de que poderia estar presente no laboratório no acto de abertura do(s) recipiente(s), podendo assistir à realização das análises, ao que declarou: . . .</p> <p>Por ser verdade e para constar se lavrou este auto, que, depois de lido e achado conforme, vai assinado por todos os intervenientes.</p>
O Representante da Empresa,
O(s) Representante(s) da Inspeção de Resíduos,

(*) Riscar o que não interessa

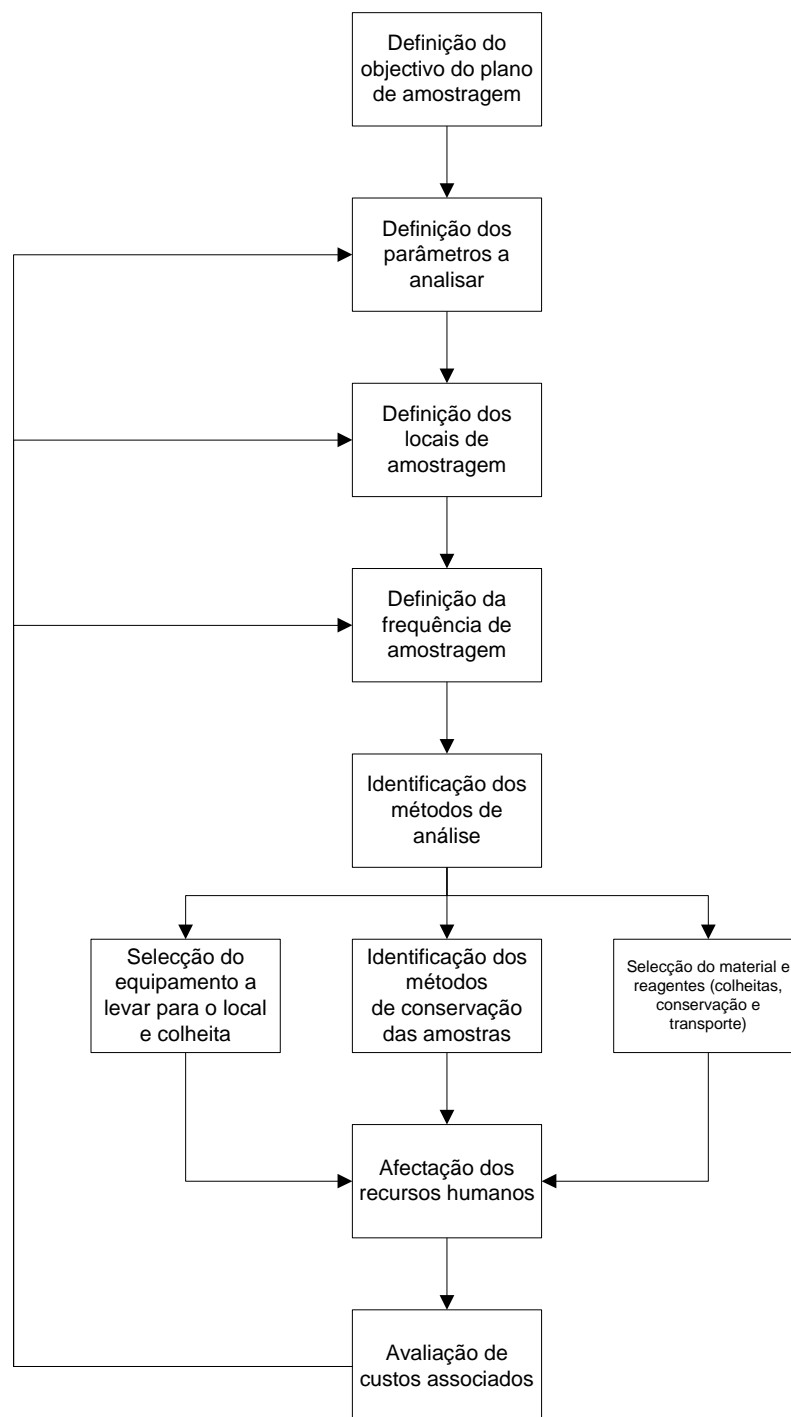
II.c - Termo de responsabilidade

TERMO DE RESPONSABILIDADE
Para os devidos efeitos se declara, sob compromisso de honra, que a amostra entregue no laboratório . . . , por . . . , no dia . . . , pelas . . . horas, para análise dos parâmetros . . . , se encontrava devidamente selada com o selo de segurança n.o . . . , sem quaisquer indícios de violação.
O Laboratório, . . .

II.d – Exemplo de formulário de cadeia de custódia

FORMULÁRIO DE CADEIA DE CUSTÓDIA	
Emitido por:	
Contacto:	
Local visitado: Dono do local:	Endereço: Telefone: Pessoa de contacto:
Análises subcontractadas a: Laboratório:	Endereço: Telefone: Pessoa de contacto:
Transportador:	Endereço: Telefone:
Amostra recolhida por: Nome: Assinatura: Protocolo usado:	Data: Local:
Amostra entregue por: Nome: Assinatura: Data: Hora:	Amostra recebida em laboratório por: Nome: Assinatura: Data: Hora:
Descrição da amostra:	Classificação do risco da amostra:
Comentários adicionais:	
Análises laboratoriais efectuadas:	
Data de recebimento da amostra:	
Tempo de armazenamento da amostra:	
Data das análises efectuadas:	

Anexo III - Exemplo de plano de amostragem e possíveis fases da sua preparação



8. Os sólidos grosseiros não devem apresentar dimensões, em qualquer dos eixos de medição possíveis, iguais ou superiores a 5 centímetros.

9. Os sólidos suspensos totais não devem exceder 1000 mg/l.

10. Os sólidos dissolvidos totais não devem exceder 7500 mg/l.

11. O teor em óleos e gorduras não deve exceder 100 mg/l.

12. Os detergentes devem ser biodegradáveis e o seu teor não exceder 75 mg/l.

13. Os elementos e substâncias químicas, enumerados a seguir, não devem exceder os teores indicados, em miligramas por litro:

a) alumínio, em Al.....	30
b) cianetos, em CN.....	1
c) cloro livre, em Cl.....	2
d) cromatos, em CrO ₃	2
e) fenóis, em C ₆ H ₅ (OH).....	10
f) fluoretos, em F.....	10
g) sulfatos, em SO ₄	1500
h) sulfuretos, em S.....	1

14. Os metais com possível acção tóxica, enumerados a seguir, não devem exceder os teores indicados, em miligramas por litro:

a) arsénio, em As.....	1
b) cádmio, em Cd.....	1
c) chumbo, em Pb.....	5
d) cobalto, em Co.....	5
e) cobre, em Cu.....	5
f) cromo trivalente, em Cr.....	2
g) cromo hexavalente, em Cr.....	1
h) cromo total, em Cr.....	5

Edital n.º 3/2012/SMAS

José Manuel Raposo Gonçalves, Presidente do Conselho de Administração dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento do Município de Almada, no uso da competência que lhe é atribuída pelo artigo 81.º, n.º 3, do Regulamento Municipal do Abastecimento de Água e do Saneamento de Águas Residuais (RAASAR), toma público que o mesmo Conselho de Administração, na sua reunião de 2.5.2012, aprovou, ao abrigo do disposto nos artigos 55.º, 1 e 88.º, 1 do RAASAR, os seguintes parâmetros de qualidade a que devem obedecer as águas residuais industriais para poderem ser lançadas no sistema público municipal de drenagem:

Especificação Técnica:

"PARÂMETROS DE QUALIDADE, PARA ADMISSÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS INDUSTRIAIS EM SISTEMAS DE DRENAGEM"

1. Antes da sua descarga em sistemas colectivos, do tipo unitário ou separativo, as águas residuais industriais, cujas características se não conformem com os parâmetros de qualidade constantes nesta especificação técnica, deverão ser submetidas a pré-tratamento apropriado.
2. A concentração hidrogeniónica deverá corresponder a um pH situado entre limites normais, não devendo ser, nem inferior a 6 nem superior a 9.
3. Quando se fizer a neutralização do efluente com o auxílio de cal, o limite superior do pH é elevado, a título excepcional, para 10.
4. A temperatura deve ser inferior ou igual a 35º C.
5. A cor, medida na escala platina-cobalto, não deve exceder 45 unidades, nem, duma maneira geral, ser susceptível de causar reclamações por parte da entidade operadora da estação de tratamento ou de membros da comunidade.
6. A carência bioquímica de oxigénio, medida aos 5 dias e a 20º C, não deve exceder 1000 mg/l.
7. A carência química de oxigénio não deve exceder 2000 mg/l.

- i) estanho, em Sn.....1
- j) mercúrio, em Hg.....1
- l) níquel, em Ni.....5
- m) prata, em Ag.....5
- n) zinco, em Zn.....5
- o) o teor total, nos metais indicados neste número, não deve exceder 10 mg/l.

15. As flutuações das características das águas residuais industriais, diárias ou sazonais, não devem ser de molde a causar perturbações nas estações de tratamento.

16. Para além das características numéricas dos parâmetros enunciados nos números 2. a 14, as águas residuais industriais devem ser isentas de:

- a) composto cíclicos hidroxilados e seus derivados halogenados;
- b) matérias sedimentáveis, precipitáveis e flutuantes que, por si ou após mistura com outras substâncias existentes nos sistemas, possam pôr em risco a saúde dos trabalhadores ou as estruturas dos sistemas;
- c) substâncias que impliquem a destruição dos ecossistemas de tratamento biológico;
- d) substâncias que possam causar a destruição dos ecossistemas aquáticos ou terrestres nos meios receptores;
- e) microrganismos patogénicos para a espécie humana;
- f) quaisquer substâncias que estimulem, para além do razoável, o desenvolvimento de vectores ou reservatórios de agentes patogénicos.

Almada, 3 de Maio de 2012

O Presidente do Conselho de Administração



(José Gonçalves)