



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E AMBIENTE
Núcleo de Águas Subterrâneas

Proc. 0607/14/15798

AVALIAÇÃO DO IMPACTE DE FOGOS FLORESTAIS NOS RECURSOS HÍDRICOS SUBTERRÂNEOS

**Análise do impacte dos fogos florestais na qualidade química
das águas superficiais e subterrâneas
das áreas de estudo da Região Centro**

3.º Relatório de Progresso relativo ao ano de 2007

POCI/AGR/59180/2004

Estudo realizado para: FCT – Fundação para a Ciência
e a Tecnologia

Lisboa • Março de 2008

I&D HIDRÁULICA E AMBIENTE

RELATÓRIO 63/2008 – NAS



MINISTÉRIO DAS OBRAS PÚBLICAS, TRANSPORTES E COMUNICAÇÕES
Laboratório Nacional de Engenharia Civil

DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E AMBIENTE
Núcleo de Águas Subterrâneas

Proc. 0607/14/15798

POCI/AGR/59180/2004

**AVALIAÇÃO DO IMPACTE DE FOGOS FLORESTAIS
NOS RECURSOS HÍDRICOS SUBTERRÂNEOS**

**Análise do impacte dos fogos florestais na qualidade química das águas
superficiais e subterrâneas das áreas de estudo da Região Centro**

3.º Relatório de Progresso relativo ao ano de 2007

Lisboa, Março de 2008

Estudo realizado para:

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

**Ciência. Inovação
2010**

Programa Operacional Ciência e Inovação 2010

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, INOVAÇÃO E ENSINO SUPERIOR

Avaliação do Impacte de Fogos Florestais nos Recursos Hídricos Subterrâneos

Análise do impacte dos fogos florestais na qualidade química das águas superficiais e subterrâneas das áreas de estudo da Região Centro

RESUMO

É objectivo do Projecto em curso a análise do impacte dos fogos florestais na qualidade química das águas superficiais e subterrâneas, bem como dos solos, procurando relacioná-lo, na medida do possível, com as espécies florestais presentes nas áreas de estudo, nomeadamente o pinheiro (*Pinus pinaster* Aiton) e o eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill), bem como outras espécies arbustivas susceptíveis de influenciar a qualidade das águas e dos solos locais.

Os trabalhos experimentais desenvolvem-se no concelho de Mação que se localiza no distrito de Santarém, na parte sul da Região Centro.

De acordo com o objectivo traçado seleccionaram-se quatro pequenas bacias para estudo: Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso. Admite-se que os diferentes cenários analisados - áreas não ardidadas recentemente, áreas ardidadas recentemente e áreas não ardidadas - são suficientemente distintos para uma apreciação comparativa e evolutiva do efeito dos fogos florestais no ciclo hidrológico e na qualidade dos solos e das águas de superfície e subterrâneas.

Atendendo ao objectivo referido, a análise global da qualidade química dos solos e das águas foi orientada de acordo com os elementos poluentes provenientes dos fogos florestais. Na sua origem estão incluídos grupos de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) e de elementos maiores (e.g. cloreto, sulfato, bicarbonato, nitrato, fluoreto, fosfato, cálcio, magnésio, sódio e potássio).

Apresenta-se uma síntese bibliográfica da génese dos HAPs, na qual se pretende relevar a importância do seu estudo em áreas florestais sujeitas a fogos, apresentando noções fundamentais sobre o problema da poluição por hidrocarbonetos dos solos e das águas nessas zonas, de que se destaca a sua origem, características e efeitos da contaminação no meio ambiente envolvente.

No conjunto das áreas englobadas no Projecto foram escolhidos 23 pontos de amostragem de água, sendo 3 em charcas, 5 em linhas de água, 10 em poços existentes, 3 em nascentes, 1 num talhão de escoamento directo e 1 num furo de abastecimento de água. Foram também seleccionados 4 pontos de amostragem de solos.

A análise dos resultados da monitorização nos quatro locais de estudo permitiu verificar, em 2006, a presença de diversos elementos nos solos cuja origem se deverá às cinzas dos incêndios. Pelo menos 10 dos 16 HAPs considerados prioritários pela US EPA - acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, criseno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno e pireno - foram identificados nas amostras de solos queimados recolhidas na área de estudo de Penhascoso, verificando-se que os valores registados para os HAPs individualmente são bastante inferiores aos esperados. Nas amostras de solos recolhidas em 2007 já não se encontraram HAPs.

Não se verificou a presença de HAPs na maioria das amostras de água subterrânea e superficial recolhidas em 2006 e 2007, com excepção das amostras de água recolhidas no talhão de escoamento em 2006, onde se verificou a presença de acenafteno e naftaleno.

De entre o conjunto de elementos maiores identificados como potencialmente originados pelos incêndios, especialmente na zona de Penhascoso (ardida em 4 de Agosto de 2006) referem-se: carbono, potássio, fósforo e sílica. A presença de outros elementos, como o cálcio, magnésio, sódio, azoto, sulfato não tem origem inequívoca nos fogos florestais.

O cruzamento dos resultados da monitorização da qualidade da água superficial na bacia do Rio do Zêzere (vale de Manteigas), em 2005, confirmou a existência de valores elevados de Mn (manganês), o que sugere que este elemento é mobilizado do solo após a ocorrência dos fogos florestais.

Palavras-chave: HAPs; elementos maiores; solo; cinzas; água; fogos florestais.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam o seu agradecimento:

Ao Dr. Manuel M. Oliveira, do Núcleo de Águas Subterrâneas do LNEC, Dr. Miguel Gamboa do LNEC e Dr. Eduardo Paralta do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.- Departamento de Hidráulica (INETI-DH) pela preciosa colaboração na recolha de amostras de águas e solos.

Aos Sr. Etelvino Dias da Câmara Municipal de Mação, Eng.^a Paula Dias, Eng.^a Sónia Oliveira, Sr. Francisco Loureiro e demais técnicos do Gabinete Técnico Florestal da Câmara Municipal de Mação, que têm prestado um valiosíssimo apoio a este Projecto.

Ao Eng.^o António Louro, vereador do ambiente da Câmara Municipal de Mação.

Aos colegas do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Dr.^a Maria José Henriques (Núcleo de Águas Subterrâneas do LNEC) pela realização das figuras e Sr. Odair Maurício do LNEC pelo seu apoio no trabalho de campo.

Ao Sr. Amílcar Bartolomeu, do Núcleo de Ferreira do Alentejo da Delegação de Beja do INETI.

Aos Srs. Carlos Fernandes, António Antunes e José Oliveira, motoristas do LNEC, pelo apoio também dado nos trabalhos de campo.

Por último agradece-se à Dr.^a Ana Heitor do Instituto Ricardo Jorge pela realização de análises de água da região de Manteigas.

ÍNDICE DO TEXTO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Considerações gerais	1
1.2	Objectivos genéricos e âmbito do estudo	1
1.3	Objectivos específicos	2
1.4	Enquadramento da temática dos fogos florestais	3
2	ÁREAS DE ESTUDO	5
2.1	Caracterização da região de Mação e da sua ocupação	5
2.2	Enquadramento das áreas de estudo na região de Mação	7
3	PLANO DE MONITORIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO	8
3.1	Introdução	8
3.2	Descrição geral	9
3.2.1	Seleção de parâmetros e métodos analíticos	9
3.2.2	Critérios de selecção dos pontos de amostragem de água	11
3.2.3	Critérios de selecção dos pontos de amostragem de solos	13
4	DESCRIÇÃO DAS CAMPANHAS DE MONITORIZAÇÃO	13
4.1	Introdução	13
4.2	Bacia do Caratão (ardeu em 1999 e 2003)	14
4.2.1	Pontos de amostragem de água	14
4.2.2	Pontos de amostragem de solos	16
4.3	Bacia do Carvoeiro (ardeu em 2003)	17
4.3.1	Pontos de amostragem de água	17
4.3.2	Pontos de amostragem de solos	20
4.4	Bacia de Penhascoso (ardeu a 4 de Agosto de 2006)	21
4.4.1	Considerações gerais	21
4.4.2	Pontos de amostragem de água	21
4.4.3	Pontos de amostragem de solos e de cinzas	23
4.5	Bacia da Quebrada (área não ardida)	25
4.5.1	Pontos de amostragem de água	26
4.5.2	Pontos de amostragem de solos	28
5	QUALIDADE DAS ÁGUAS E DOS SOLOS EM ÁREAS FLORESTAIS QUEIMADAS	30
5.1	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs)	30
5.1.1	Introdução	30
5.1.2	Relevância dos HAPs em fogos florestais	30
5.1.3	Definição	31
5.1.4	Origem	32
5.1.5	Propriedades físico-químicas	34
5.1.6	Propriedades químicas	38
5.2	Identificação e caracterização das fontes de HAPs em áreas florestais queimadas	39

5.2.1	Introdução.....	39
5.2.2	Fases de desenvolvimento de um fogo florestal.....	39
5.2.3	Emissão de substâncias contaminantes pelos fogos florestais	41
5.2.3.1	Introdução.....	41
5.2.3.2	Composição do fumo.....	41
5.2.3.3	Origem e distribuição de HAPs na atmosfera	42
5.2.3.4	Níveis de concentração de HAPs no fumo	42
5.2.3.5	Taxas de emissão de HAPs.....	44
5.3	Concentração e distribuição de HAPs no solo.....	46
5.3.1	Introdução.....	46
5.3.2	Origem dos HAPs nos solos	46
5.4	Outros elementos químicos originados pelos fogos florestais	48
5.4.1	Introdução.....	48
5.4.2	Relevância da alteração da qualidade da água em fogos florestais.....	48
5.5	Valores orientadores para a gestão da qualidade dos solos e das águas subterrâneas e superficiais.....	50
5.5.1	Legislação portuguesa.....	50
5.5.2	Legislação canadiana e holandesa e americana para solos e águas subterrâneas.....	51
6	RESULTADOS	54
6.1	Solos.....	54
6.1.1	Introdução.....	54
6.1.2	Concentração de HAPs nos solos	55
6.1.3	Distribuição de HAPs no solo em função do número de anéis	57
6.1.4	Determinação da possível origem dos HAPs nos solos	60
6.2	Águas subterrâneas e superficiais.....	61
6.2.1	Parâmetros físicos	61
6.2.1.1	Introdução.....	61
6.2.1.2	Condutividade eléctrica.....	62
6.2.1.3	pH.....	63
6.2.2	Parâmetros químicos.....	64
6.2.3	Valores de concentração em manganês (Mn) na água da bacia do rio Zêzere (vale de Manteigas)	70
6.3	Considerações finais	71
	BIBLIOGRAFIA.....	74
	ANEXO 1	81
	ANEXO 2	82
	ANEXO 3	83
	ANEXO 4	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 - Evolução da ocupação florestal em Portugal Continental (10 ³ ha).....	4
Fig. 2 - Distrito de Santarém e Freguesias do Concelho de Mação: GTF CMM.....	5
Fig. 3 - Sub-região estatística de Pinhal Interior Sul: GTF CMM	6
Fig. 4 - Incêndios florestais ocorridos no Concelho de Mação desde 1991 (GTF CMM).....	7
Fig. 5 - Localização das áreas de estudo no Concelho de Mação:.....	8
Fig. 6 - Sonda multiparamétrica para medição <i>in situ</i> da temperatura, pH, condutividade eléctrica e potencial redox	10
Fig. 7 - Local de recolha de amostras de água superficial (ribeira dos Currais) na bacia do Caratão (1 de Junho 2006).....	15
Fig. 8 - Local de recolha de amostras de água subterrânea (nascente das Fontainhas) na bacia do Caratão (1 de Junho 2006).....	15
Fig. 9 - Localização dos pontos de amostragem de água na bacia do Caratão	15
Fig. 10 - Locais de recolha de amostras de água na bacia do Carvoeiro	17
Fig. 11 - Localização e coordenadas dos pontos de amostragem de água na bacia do Caratão	18
Fig. 12 - Perfil do solo queimado na bacia do Carvoeiro (12 de Junho de 2006)	20
Fig. 13 - Locais de recolha de amostras de água em Penhascoso.....	21
Fig. 14 - Delimitação da área ardida de Penhascoso e localização dos pontos de amostragem de água	22
Fig. 15 - Locais de amostragem de solos na bacia do Penhascoso	24
Fig. 16 - Ocupação e uso do solo na bacia da Quebrada	25
Fig. 17 - Pontos de amostragem de água na bacia da Quebrada (área não ardida).....	26
Fig. 18 - Delimitação da bacia da Quebrada e localização dos pontos de amostragem de água	27
Fig. 19 - Locais de amostragem abandonados	28
Fig. 20 - Esquema do comportamento dos HAPs nos solos e nas superfícies freáticas (modificado de Lemièrre <i>et al.</i> , 2001)	36
Fig. 21 - Curva típica de desenvolvimento de um fogo florestal.....	40
Fig. 22 - Resultados da qualidade dos solos na área de Penhascoso para os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAPs), no ano de 2006	56
Fig. 23 - Número de anéis dos grupos de HAPs encontrados nas amostras de solos sob coberto de <i>Pinus pinaster</i> Aiton.....	58
Fig. 24 - Percentagem (%) de HAPs contidos nas amostras de solo sob coberto de <i>Pinus pinaster</i> Aiton	59
Fig. 25 - Número de anéis dos grupos de HAPs encontrados nas amostras de solos sob coberto de <i>Eucalyptus globulus</i> Labill	59
Fig. 26 - Percentagem (%) de HAPs contidos nas amostras de solo sob coberto de <i>Eucalyptus globulus</i> Labill	60
Fig. 27 - Variação dos valores da condutividade eléctrica medida <i>in situ</i> nas amostras de água nas bacias do Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso	62

Fig. 28 - Variação dos valores de pH medidos <i>in situ</i> nas amostras de água das bacias do Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso	63
Fig. 29 - Valores de concentração em matéria orgânica nos quatro locais de estudo.....	65
Fig. 30 - Valores de concentração em sílica nos quatro locais de estudo	66
Fig. 31 - Valores de concentração em potássio nos quatro locais de estudo	67
Fig. 32 - Valores de concentração em fosfatos nos quatro locais de estudo.....	67
Fig. 33 - Valores de concentração em sódio nos quatro locais de estudo.....	68
Fig. 34 - Valores de concentração em cloretos nos quatro locais de estudo.....	69
Fig. 35 - Valores de concentração em sulfatos nos quatro locais de estudo	69
Fig. 36 - Valores de concentração em nitratos nos quatro locais de estudo.....	70
Fig. 37 - Valores de concentração em magnésio nos quatro locais de estudo.....	70

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Principais características das 4 bacias em estudo no Concelho de Mação:	8
Quadro 2 - Inventário dos pontos de amostragem	12
Quadro 3 - Síntese das principais características químicas dos pontos de amostragem de água na bacia do Caratão (anos 2006 e 2007)	16
Quadro 4 - Características dos pontos de amostragem de solos queimados na bacia do Caratão	16
Quadro 5 - Síntese das principais características químicas dos pontos de amostragem de água na bacia do Carvoeiro (Ano de 2006 e 2007).....	19
Quadro 6 - Síntese do ponto de amostragem de solos na bacia do Carvoeiro	20
Quadro 7 - Síntese das principais características químicas dos pontos de amostragem de água na área de Penhascoso (Ano de 2006 e 2007).....	23
Quadro 8 - Lista de amostras de solos e cinzas recolhidas na área ardida de Penhascoso.....	25
Quadro 9 - Síntese do ponto de amostragem de solos na bacia da Quebrada	28
Quadro 10 - Síntese das principais características dos pontos de amostragem de água na bacia da Quebrada	29
Quadro 11 - Concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos HAPs encontrados em amostras ambientais e biológicas (Netto <i>et al.</i> , 2000).....	31
Quadro 12 - Tempo de semi vida no solo de alguns HAPs.....	32
Quadro 13 - Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos classificados US EPA como poluentes prioritários (Lane <i>et al.</i> , 1997; Sander <i>et al.</i> , 1997)	33
Quadro 14 - Propriedades físico-químicas dos 16 HAPs prioritários da US-EPA.....	35
Quadro 15 - Valores médios ($\mu\text{g m}^{-3}$) de HAPs analisados em amostras de fumo produzido pela combustão de madeira e agulhas de pinheiro.....	44
Quadro 16 - Taxas de emissão de compostos orgânicos (mg/kg de madeira queimada) (Schauer <i>et al.</i> , 2001)	45
Quadro 17 - Rácios geoquímicos utilizados na avaliação da origem dos HAPs.....	47
Quadro 18 - Síntese das alterações da qualidade dos solos e águas como resultado de fogos florestais.....	49
Quadro 19 - Legislação Canadiana, Holandesa e Americana para solos e águas subterrâneas	53
Quadro 20 - Índices para os HAPs dos pontos de amostragem PS6 e PS3	61
Quadro 21 - Parâmetros detectados nas águas analisadas nos quatro locais de estudo e parâmetros a analisar no futuro.....	72
Quadro 22 - Resultados da qualidade das águas superficiais e subterrâneas na área de estudo da bacia do Caratão (Ardeu em 2003)	81
Quadro 23 - Resultados da qualidade das águas superficiais e subterrâneas na área de estudo da bacia do Carvoeiro (Ardeu em 2003)	82
Quadro 24 - Resultados dos solos na área de estudo do Penhascoso (Laboratório LQA - Ambiente).....	83
Quadro 25 - Resultados dos solos na bacia da Quebrada (Laboratório LQA - Ambiente)	84

SÍMBOLOS

GTF CMM – Gabinete Técnico Florestal da Câmara Municipal de Mação

NUTS – Nomenclaturas de Unidades Territoriais – para fins Estatísticos

Avaliação do Impacte de Fogos Florestais nos Recursos Hídricos Subterrâneos

1 Introdução

1.1 Considerações gerais

Apresenta-se um dos relatórios que faz parte do 3.º Relatório de Progresso da execução material do projecto POCI/AGR/59180/2004 intitulado "Avaliação do Impacte de Fogos Florestais nos Recursos Hídricos Subterrâneos", em curso desde 1 de Maio de 2005. Este relatório refere-se ao período de 1 de Janeiro de 2007 a 31 de Dezembro de 2007.

O presente relatório descreve as actividades desenvolvidas no âmbito deste projecto relativamente a trabalhos previstos para a Tarefa 4: caracterização e monitorização da qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

Para tal foram seleccionadas quatro áreas no Concelho de Mação: Quebrada, Carvoeiro, Caratão e Penhascoso. A primeira é representativa de uma área não ardida, a segunda e terceira de áreas que sofreram um incêndio em 2003 e a quarta área de estudo de uma área que foi sujeita a um incêndio em 4 de Agosto de 2006. Esta última área de estudo foi seleccionada com o objectivo de monitorizar uma área imediatamente a seguir à ocorrência de um incêndio.

O desenvolvimento dos trabalhos de campo conta com a parceria do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), da Escola Superior Agrária de Castelo Branco (ESACB), do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.– Departamento de Hidráulica (INETI-DH), do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.– Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (INETI-DEECA) e da Câmara Municipal de Mação (CMM).

1.2 Objectivos genéricos e âmbito do estudo

Os objectivos genéricos deste estudo podem sintetizar-se nos seguintes dois aspectos principais:

- Concluir sobre o impacte dos fogos florestais nos diversos processos do ciclo hidrológico.
- Pesquisar eventuais contaminações químicas das águas superficiais e subterrâneas,

em áreas aridas, bem como dos solos, procurando relacioná-las na medida do possível, com a presença ou ausência nessas áreas das espécies florestais pinheiro (*Pinus pinaster* Aiton) e eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill) e espécies arbustivas susceptíveis de influenciar a qualidade das águas e dos solos locais.

Atendendo aos objectivos acima descritos, a selecção do Concelho de Mação, como zona de estudo do impacte dos fogos florestais na qualidade dos solos e dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, foi efectuada por corresponder aos seguintes requisitos: (1) ocupação do solo predominantemente por espécies arbóreas, pinheiro (*Pinus pinaster* Aiton) e eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill); (2) representatividade espacial das áreas de estudo, isto é respeitando o interesse de obtenção de informação em áreas aridas recentemente e áreas não aridas e (3) disponibilidade dos técnicos da Câmara Municipal de Mação e o seu apoio logístico (gabineteflorestal@cmm.pt).

1.3 Objectivos específicos

São objectivos específicos do Projecto a análise do impacte das florestas de pinheiro (*Pinus pinaster* Aiton) e eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill) nos processos hidrológicos e hidroquímicos em áreas aridas e não aridas, compreendendo três partes distintas.

Uma primeira parte tem como objectivo avaliar como a água da precipitação se distribui pelas três componentes principais do ciclo hidrológico terrestre (escoamento directo, escoamento subterrâneo e evapotranspiração) em três áreas de estudo: uma que tenha sofrido recentemente um fogo, outra que tenha sido sujeita a um fogo há mais tempo e uma terceira área que não tenha ardido.

O seu estudo passa pela monitorização da precipitação e do escoamento superficial (composto pelo escoamento directo e pela descarga do escoamento subterrâneo para a superfície).

Uma segunda parte em que se comparam as três áreas de estudo conhecendo todos os dados de entrada necessários para o Projecto (coberto vegetal, solos, hidrogeologia, clima e condições de escoamento), e se faz uma previsão do impacte dos fogos florestais sobre as componentes regionais do ciclo da água.

O estudo inclui: a caracterização da composição das comunidades vegetais a uma escala mais pormenorizada, com especial incidência no estudo das espécies arbóreas e arbustivas; o desenvolvimento de uma metodologia de amostragem e recolha de águas, solos e cinzas e material vegetal para incinerar, para caracterização química; a elaboração de uma metodologia de análise espacial para integração de diferentes variáveis com influência na quantidade e qualidade dos recursos hídricos.

Na terceira e última parte com base na quantificação das alterações hidrológicas pretende-se verificar quais os efeitos dos incêndios florestais na qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

1.4 Enquadramento da temática dos fogos florestais

A Europa Mediterrânica é uma região particularmente afectada pelos fogos florestais. Todos os anos mais de 50 000 fogos queimam uma área de 600 000 a 800 000 ha, uma área comparável com a ilha da Córsega, e representa 1,3% - 1,7% do total da floresta Mediterrânea (Olivella *et al.*, 2006). Devido à sua localização geográfica, às características climáticas nomeadamente as temperaturas elevadas no Verão, à variabilidade interanual da precipitação, à abundância de vegetação arbustível (sob povoamentos arbóreos de pinheiros e eucaliptos, todos eles bastante inflamáveis), ao abandono dos sistemas tradicionais de exploração da terra, aos inadequados padrões de uso do solo, bem como a uma reflorestação frequentemente inadequada, o risco de incêndios florestais aumentou consideravelmente e, com ele, o risco da degradação física, química e biológica dos solos e a poluição dos recursos hídricos de jusante.

Países como Espanha, Portugal, Itália, França e Grécia são os Estados-Membros da União Europeia com maior índice de risco de deflagração de incêndios florestais e onde se registam as maiores perdas em termos de área florestal ardida. Os países mediterrânicos contribuem com 94% da área total queimada da Europa de acordo com dados estatísticos (1975-2000) analisados pelo Instituto Europeu da Floresta (Xanthopoulos *et al.*, 2006). A média da área total queimada nestes países quadruplicou desde 1960. Só em 2005, no conjunto destes cinco países, arderam um total de 589 559 hectares e o número de incêndios ultrapassou a média de anos anteriores, saldando-se em 73 325 sinistros ocorridos nos meses de Verão. Desde 1966 a 2000, aproximadamente 12 000 ha de pinheiros (*Pinus pinaster* Aiton) foram destruídos anualmente pelo fogo em Espanha (Fernandez *et al.*, 2007). Mais recentemente na Grécia entre Junho e Setembro de 2007 registaram-se mais de 3000 fogos florestais, devido a condições de tempo extremamente quentes e secas e ventos fortes. De acordo com o World Wide Fund for Nature-Greece foram destruídos mais de 177 265 ha entre 24 e 30 de Agosto. No total foram queimados 268 834 ha de floresta. Em 31 de Julho de 2007 arderam 80 970 ha. Desta área 11 753 ha estavam em locais NATURA 2000.

Em Portugal, o Plano Nacional de Defesa da Floresta Contra Incêndios (PNDFCI) refere que, desde 1980, arderam no nosso País mais de 2,7 milhões de hectares, dos quais 1,4 mha foram de área arborizada. Entre Junho e Setembro de 2003 arderam mais de 280 000 ha de floresta de sobro, de azinho, de pinho e de eucalipto (áreas maioritariamente com gestão florestal) e 170 000 ha de matagais.

Em Portugal, a natureza e a complexidade dos impactes decorrentes dos fogos tornam-se mais evidentes sobretudo no Norte e Centro do País onde, em termos regionais, o Norte e o Centro representam mais de 80% da área ardida e de ocorrências totais, registando o Norte

mais de 50% das ocorrências e o Centro mais de 50% da área ardida (PDR 2000-2006). Esta incidência regional reflecte o facto de ser o pinheiro bravo (*Pinus pinaster* Aiton) a espécie mais susceptível e mais atingida pelos fogos florestais, para além das áreas de eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill), cuja espécie tem vindo a ser introduzida desde os anos 80 nesta região, sem qualquer tipo de condução silvícola (Fig. 1).

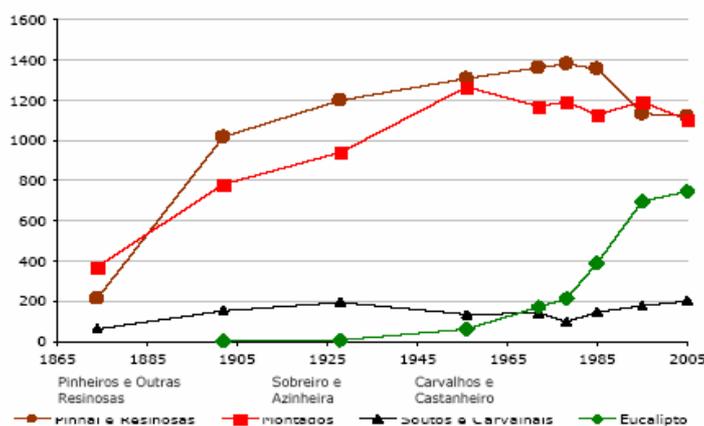


Fig. 1 - Evolução da ocupação florestal em Portugal Continental (10³ ha)

(Fonte PENDR 2007-2013)

A problemática ambiental associada aos fogos florestais deriva sobretudo dos efeitos adversos e diversificados nas diferentes componentes ambientais: solo, água, ar, biodiversidade e paisagem.

Em resultado da intensificação dos fogos florestais, a capacidade de regeneração dos ecossistemas mediterrâneos diminui em muitas áreas enquanto outras são afectadas pela perda da biodiversidade, escassez de água, alterações de temperatura, erosão do solo (consequência da eliminação do coberto vegetal devido à acção do fogo) e poluição dos recursos hídricos.

A descrição da situação actual do espaço florestal em Portugal, face às áreas ardidas, aconselha a que sejam devidamente ponderados e estudados os problemas associados aos fogos florestais, à preservação dos recursos naturais e à revitalização do sector agrícola e florestal. Neste contexto, e tendo em vista a representatividade de que se revestem as espécies arbóreas, pinheiro (*Pinus pinaster* Aiton) e eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill) na floresta portuguesa, nomeadamente nas áreas sujeitas a fogos florestais, a identificação e avaliação dos impactes nestas áreas, após a ocorrência dos incêndios, com destaque, na qualidade dos solos e nos recursos hídricos assumem um papel importante; os impactes, pela sua natureza, podem assumir algum significado, dado que estão associados a alterações das características físico-químicas dos solo e dos ecossistemas, com potencial incremento na degradação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, condicionando os próprio usos.

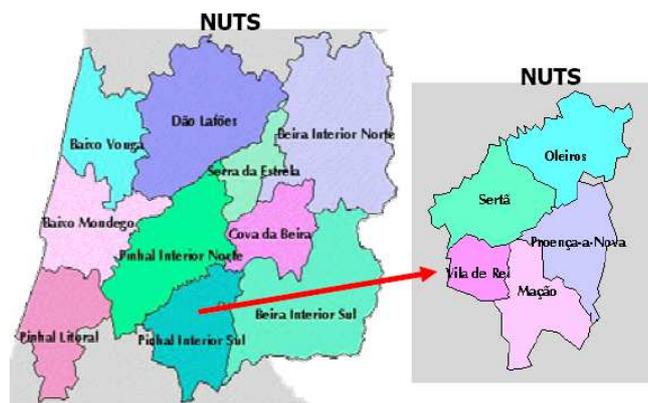


Fig. 3 - Sub-região estatística de Pinhal Interior Sul: GTF CMM

Toda a região encontra-se na zona de transição entre climas tipicamente Atlântico e Mediterrânico. A precipitação varia entre 1000 mm, a norte, e menos de 600 mm por ano, a sul. A litologia compreende xistos, quartzitos e depósitos terciários (rañas) que formam litossolos juntamente com cambissolos húmicos e dístricos.

A floresta cobre praticamente toda a região desde o início do Século XX, caracterizando-se por uma agricultura de subsistência nos vales, onde o solo é mais profundo (Carvalho *et al.*, 2002). Em 1920 a floresta era tipicamente Mediterrânica predominando o sobreiro (*Quercus suber*) e a azinheira (*Quercus ilex*) com algumas manchas de pinhal (*Pinus pinaster*) cuja plantação foi encorajada pela Direcção-Geral de Florestas. Nos anos quarenta, para evitar a degradação dos solos, foram efectuadas várias campanhas de arborização que resultaram na ocupação de extensas áreas de baldio com resinosas (nomeadamente *Pinus pinaster*). Mais tarde procedeu-se à reconversão dessas áreas florestais, com a substituição do pinheiro pelo *Eucalyptus globulus* Labill. Particularmente nos últimos vinte anos, os incêndios florestais e as lavragens no sentido do maior declive da vertente têm acelerado a erosão dos solos (Carvalho *et al.*, 2002).

A acumulação de biomassa sobre extensas e contínuas áreas de floresta resultou na ocorrência de fogos florestais a partir de meados dos anos 80. Muitas das áreas queimadas são reflorestadas com *Eucalyptus globulus* Labill, mantendo a continuidade de extensas áreas florestais e consequentemente aumentando o risco de incêndio (Coelho *et al.*, 2004).

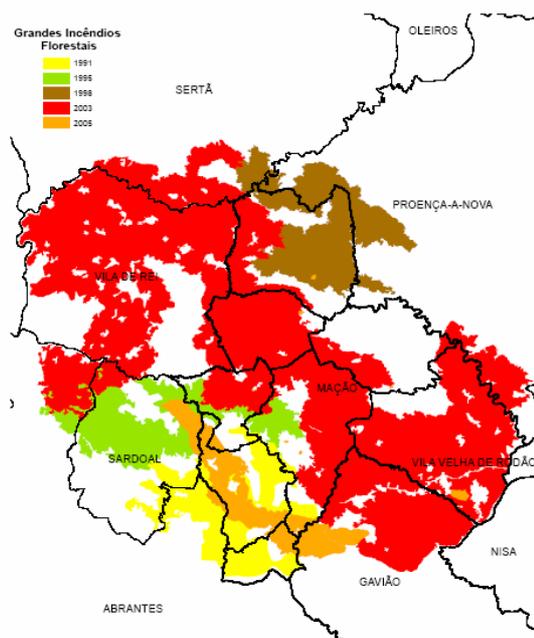


Fig. 4 - Incêndios florestais ocorridos no Concelho de Mação desde 1991 (GTF CMM)

Nos anos 50 e 60 devido ao êxodo da população para Lisboa, a região de Mação sofre alterações importantes na sua estrutura produtiva, com reflexos importantes ao nível da paisagem e na estrutura demográfica e socio-económica da região. Nos últimos 40 anos, o município de Mação perdeu 47% da população. O decréscimo da população levou ao abandono da agricultura; as áreas destinadas à pastagem e à agricultura foram abandonadas, levando à ocupação dessas áreas por florestas e matos. Cerca de 75% do município de Mação está coberto por floresta e matos, estando 90% dessa área coberta por *Pinus pinaster*. As áreas de floresta na região de Mação são praticamente todas privadas e distribuem-se por pequenas parcelas individuais (60% têm menos de 2 ha) (Carvalho *et al.*, 2002).

2.2 Enquadramento das áreas de estudo na região de Mação

De acordo com os objectivos deste Projecto seleccionaram-se 4 áreas para estudo sob cobertos vegetais de *Pinus pinaster* e *Eucalyptus globulus* em diferentes estádios de desenvolvimento.

A selecção das áreas de estudo em Mação foi estabelecida de forma a individualizar pequenas bacias mais ou menos distintas do ponto de vista do coberto vegetal, geologia e condições de escoamento. As bacias seleccionadas são a bacia do Caratão, bacia do Carveiro, bacia da Quebrada e a área de Penhascoso (Fig. 5). Consideraram-se unicamente estas 4 situações, admitindo-se que os diferentes cenários – áreas não ardidas recentemente, áreas ardidas recentemente e áreas não ardidas - eram suficientemente distintos para uma apreciação evolutiva do efeito dos fogos florestais no ciclo hidrológico e na qualidade dos solos e das águas de superfície e subterrâneas.

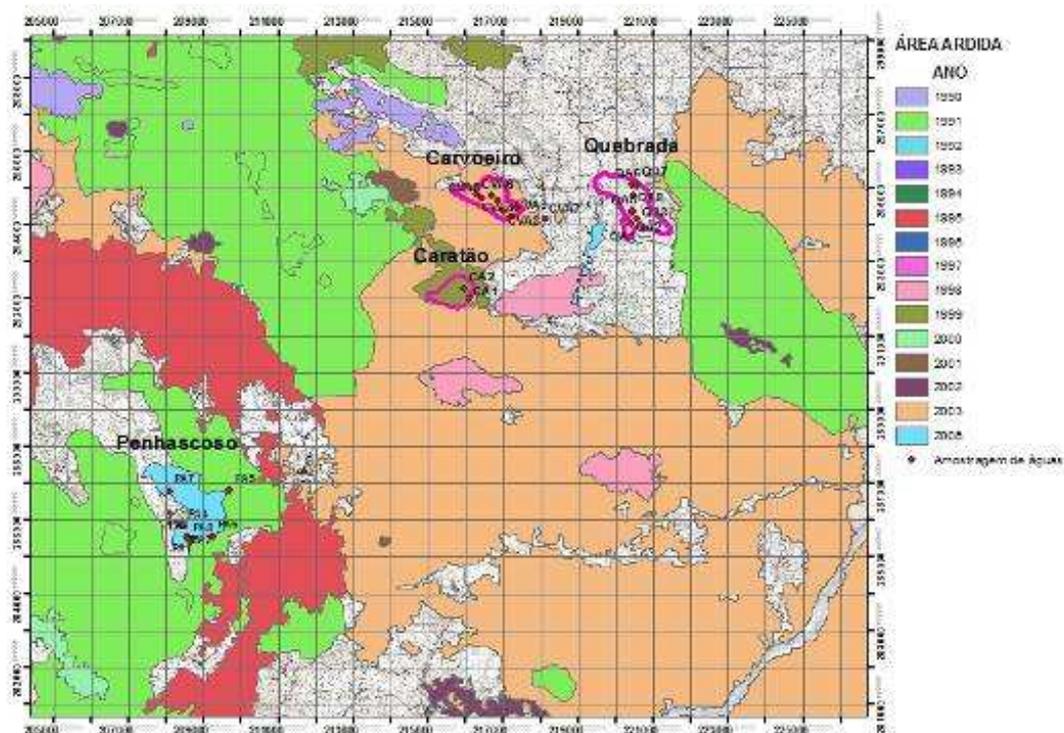


Fig. 5 - Localização das áreas de estudo no Concelho de Mação:
Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso

No Quadro 1 apresenta-se uma síntese das características principais das 4 bacias em estudo no concelho de Mação.

Quadro 1 - Principais características das 4 bacias em estudo no Concelho de Mação:
Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso

Bacias	Caudais	Ocupação florestal	Observações
Caratão	Área não ardida recentemente	Monitorização desde 1997	Pinheiro
Carvoeiro	Área não ardida recentemente	Sem monitorização	Pinheiro
Penhascoso	Área ardida recentemente	Sem monitorização	Pinheiro Eucalipto
Quebrada	Área não ardida	Sem monitorização	Pinheiro

3 Plano de monitorização das áreas de estudo

3.1 Introdução

A monitorização da qualidade química dos solos e das águas subterrâneas e superficiais, que está na base deste trabalho, foi realizada durante o período de 2006 a 2007, nas seguintes quatro áreas de estudo: Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso. Tem como objectivos, avaliar o estado actual, grau e extensão da contaminação dos solos e das águas com hidrocarbonetos e outros elementos em áreas ardidas e não ardidas, ocupadas por pinheiro

bravo (*Pinus pinaster* Aiton) e eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill). Para a concretização deste objectivo deu-se início, em 2006, à monitorização das áreas em causa, actividade que assenta na comparação do cenário ambiental sem fogos (situação de referência), com o cenário ambiental que ocorre após um fogo florestal.

Atendendo aos objectivos referidos, a análise global da qualidade química dos solo e das águas foi orientada de acordo com os elementos poluentes provenientes do principal foco de poluição: os fogos florestais. Na sua origem estão incluídos grupos de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) e de elementos maiores na água (cloreto, sulfato, bicarbonato, nitrato, fluoreto, fosfato, cálcio, magnésio, sódio e potássio). Estes elementos, uma vez que são os compostos mais largamente estudados em trabalhos semelhantes (Low *et al.*, 1988; Barriuso *et al.*, 1996; Netto *et al.*, 2000; Olivella *et al.*, 2004; Rollin *et al.*, 2005; Gill, 2005; Falcón *et al.*, 2006; Bitner *et al.*, 2001), oferecem uma maior possibilidade de comparação entre resultados anteriormente obtidos e os resultados do presente estudo.

3.2 Descrição geral

3.2.1 Selecção de parâmetros e métodos analíticos

Após a selecção das áreas de estudo foi traçado um plano de trabalhos para a caracterização da qualidade das águas subterrâneas, das superficiais e dos solos. O plano de monitorização foi estabelecido de forma a investigar as principais alterações químicas que se processam nos solos e nas águas após a ocorrência de um fogo florestal.

Na elaboração do plano de monitorização teve-se em conta que o grau e a extensão de contaminação do solo e dos recursos hídricos nas áreas ardidas depende das características do fogo (frequência, intensidade, duração e extensão da área queimada), das características da bacia hidrográfica (clima, declive), das propriedades físicas (textura, estrutura, permeabilidade e densidade), químicas, mineralógicas e biológicas dos solos, e do tempo decorrido após o incêndio.

O plano compreende, em cada campanha de amostragem de água, os seguintes aspectos:

1. Medição *in situ* dos valores da temperatura, pH, condutividade eléctrica e potencial redox (Eh), através da utilização de uma sonda multiparamétrica (Fig. 6) para caracterização das condições físico-químicas gerais das águas no local.

Seleccionaram-se estes parâmetros como descritores das características gerais de qualidade da água nos sistemas em estudo. Assim, a temperatura da água é um parâmetro que influencia directa ou indirectamente todas as reacções químicas e biológicas que se processam no meio aquático. O potencial redox mede o estado redutor ou oxidante de um meio, especialmente da água. O pH é um indicador da acidez ou da basicidade da água que está

estritamente ligado à solubilidade dos metais, com consequências significativas em termos de risco de poluição.

2. Recolha de amostras de água, para posterior análise química em laboratório com vista à determinação dos seguintes parâmetros: Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(ghi)pirileno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno, pireno) e análise, entre outros, dos seguintes elementos: cloretos, sulfatos, bicarbonatos, nitratos, cálcio, magnésio, sódio e potássio.

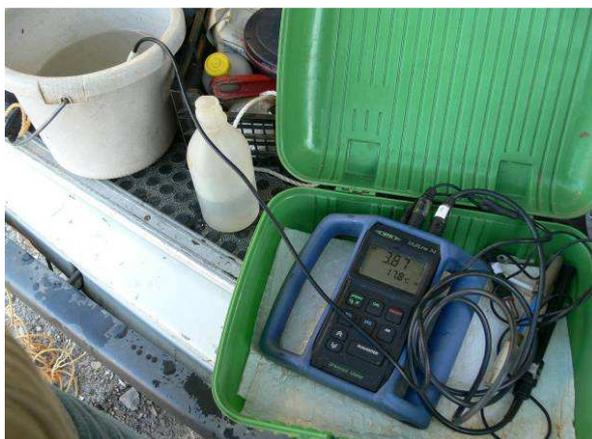


Fig. 6 - Sonda multiparamétrica para medição *in situ* da temperatura, pH, condutividade eléctrica e potencial redox

Para a colheita das amostras de água foram utilizados os recipientes apropriados, colocados numa mala térmica para minimizar as perdas de alguns elementos químicos durante a permanência no campo e o transporte para o laboratório.

A amostragem das águas foi efectuada por técnicos do LNEC e as amostras foram entregues ao:

- Laboratório da LQA – Ambiente, para a determinação dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) em amostras de água, cinza e solo.
 - Laboratório de Análises Físico-Químicas do Departamento de Hidrogeologia do INETI-DH, para determinação dos elementos maiores em amostras de água.
3. Com vista à caracterização da composição elementar total, da fracção de elementos disponíveis dos solos, teores totais em carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S), estudo da lixiviabilidade e solubilidade dos elementos presentes procedeu-se a recolha de solos nas áreas de estudo a diversas profundidades no perfil.

A amostragem de solos foi efectuada por técnicos do LNEC e as amostras foram entregues para análise ao laboratório do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI-DEECA onde foi efectuada a análise da composição elementar das amostras de solos e de cinzas. A análise incidiu na fracção separada por peneiração abaixo dos 2 mm. Efectuou-se uma caracterização de composição elementar total, designada por MW. De acordo com este método as amostras são completamente solubilizadas mediante a adição de mistura de ácidos HCL, HNO₃, HF e H₃BO₃ e digestão por microondas.

Paralelamente efectuou-se a caracterização da fracção dos elementos disponíveis, designada por EPA. De acordo com este método, é analisada apenas a fracção disponível uma vez que a solubilização é efectuada apenas com Água-régia. A análise de metais foi efectuada nos dois casos por espectrofotometria de absorção atómica. Efectuou-se a determinação dos teores totais de carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S) recorrendo a analisados automáticos. Para além da caracterização elementar efectuou-se o estudo da lixiviabilidade das amostras de cinzas e solos, de acordo com método normalizado (Norma EN-12457) sendo, além da solubilidade dos componentes presentes nos solos e cinzas, determinadas as características dos lixiviados produzidos (Lopes *et al.*, 2007).

A conjugação dos registos de parâmetros físico-químicos e elementos maiores com a análise de HAPs contribui para o esclarecimento da influência dos fogos florestais para a poluição dos ambientes aquáticos.

3.2.2 Critérios de selecção dos pontos de amostragem de água

A selecção de pontos de amostragem de água nas bacias em estudo (Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso) foi definida com base na representatividade no espaço que cada corpo de água (furos, nascentes, charcas e poços) representa dentro de cada bacia hidrográfica.

Uma vez que não havia conhecimento das infra-estruturas existentes nesta região foi feito um reconhecimento ao local por forma a identificar, nos mapas das respectivas bacias hidrográficas, os pontos a monitorizar tendo-se em consideração os objectivos do estudo, a acessibilidade aos locais, as características físicas dos cursos de água (presença de afluentes, condições de mistura) e os meios logísticos e recursos humanos disponíveis, procurando-se distribuir os pontos ao longo dos eixos longitudinais das ribeiras.

Deste modo, nas áreas englobadas no Projecto (bacias do Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso), foram escolhidos 23 pontos de amostragem de água (*cf.* Quadro 2), sendo 3 em charcas, 5 em linhas de água, 10 em poços existentes, 3 em nascentes, 1 num talhão de escoamento directo e 1 num furo de abastecimento de água.

Quadro 2 - Inventário dos pontos de amostragem

Bacias	Furos	Nascentes	Charcas	Poços	Linhas de água	Talhão (recolha de água de escoamento directo)
Caratão		1			1	
Carvoeiro		2	1	2	1	
Quebrada			1	5	1	
Penhascoso	1		1	3	2	1
TOTAL	1	3	3	10	5	1

O conjunto de infra-estruturas de amostragem seleccionado teve como objectivo avaliar o efeito dos fogos na qualidade, pelo que se efectuou a análise: (1) da água de escoamento directo (talhão) e (2) dos meios hídricos receptores: (a) superficial (charcas e linhas de água), resultante do escoamento à superfície, e (b) o subterrâneo (nascentes, poços, furos) resultante da infiltração.

Para a monitorização química da água de escoamento directo e da erosão, utilizou-se um talhão experimental, que representa uma unidade de solo delimitada por chapas metálicas, em que todo o excedente superficial de água nela ocorrido é encaminhado por uma mangueira para um recipiente de recolha.

As perdas de água por escoamento directo constituem a principal fonte de contaminação de águas superficiais (ribeiras, rios, lagos e albufeiras). As características poluidoras desta componente do ciclo hidrológico referem-se ao facto de a água de escoamento directo poder conter elevados teores de sais, nutrientes e sedimentos resultantes do fenómeno da erosão. Muita dessa perda de elementos químicos e de sedimentos ocorre no primeiro ano após o incêndio, com uma acção negativa sobre a qualidade da água (Moreno, 2004). A perda mais importante de solutos numa área ardida de *Pinus pinaster* Aiton ocorre nos 4 primeiros meses após o incêndio (Ferreira *et al.*, 2005). Os efeitos são potencialmente elevados em zonas com declives acentuados, dependendo também do tipo de solo, da quantidade de vegetação destruída, da intensidade e da duração do fogo bem como do intervalo entre incêndios.

A contaminação de águas subterrâneas corresponde à fracção da água de precipitação infiltrada abaixo do solo após os processos de evapotranspiração e de escoamento directo. A água infiltrada pode lixiviar os elementos das cinzas depositados. Por sua vez, esta água pode alimentar o caudal base de um rio durante os períodos em que as chuvas são escassas ou nulas. Também a química do caudal base de um rio é consequência da geoquímica do solo e da rocha mãe, e dos componentes químicos que podem chegar às águas subterrâneas por lixiviação.

3.2.3 Critérios de selecção dos pontos de amostragem de solos

A caracterização química dos solos nas 4 bacias é também um dos objectivos centrais do estudo em curso. Visa, em primeiro lugar, avaliar o grau de poluição dos solos em hidrocarbonetos e iões maiores, e paralelamente, completar o estudo da qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

Em face dos objectivos propostos, a selecção dos locais de amostragem dos solos foi efectuada com base na representatividade espacial das amostras, isto é, respeitando o interesse de obtenção de informação em todas as áreas do Projecto, neste caso em áreas ardidadas recentemente ou há mais tempo e em áreas não ardidadas, em parcelas sob cobertos de pinheiro bravo e eucaliptos. Considerou-se que as características dos solos das áreas das bacias estudadas reflectem processos essencialmente cíclicos a várias escalas temporais e espaciais, de que se destacam as sazonais (Verão e Inverno).

Não existem também dúvidas quanto às funções protectoras da vegetação sobre os solos (e sobre os recursos hídricos), dependendo do seu estado de desenvolvimento. Evitando a erosão e a remoção de sedimentos, a vegetação mantém as características físicas, químicas e biológicas dos solos, contribuindo para a manutenção do equilíbrio hídrico do solo e conservação dos níveis freáticos, aumentando a infiltração no solo e diminuindo o escoamento superficial da água. Evita, também, o transporte de solos e a erosão, regularizando o processo de infiltração subsuperficial. Desta forma, consegue-se entender a influência que a reflorestação natural após um incêndio pode ter na qualidade da água.

4 Descrição das campanhas de monitorização

4.1 Introdução

Com base no Relatório do 2.º ano (Laranjeira *et al.*, 2007) onde se apresenta uma descrição detalhada das campanhas de monitorização em 2006, o objectivo deste capítulo consiste na apresentação global do trabalho realizado nas campanhas de amostragem desenvolvidas durante os anos de 2006 e 2007, centrando-se sobre a descrição dos locais onde decorreram os trabalhos, nomeadamente das características principais dos pontos de amostragem de águas e solos, em áreas ardidadas e não ardidadas, englobando as 4 bacias hidrográficas localizadas no concelho de Mação – Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso.

Basicamente, o que caracteriza a rede de monitorização relativa a cada bacia são os seguintes aspectos: (1) os locais monitorizados; (2) a frequência de amostragem e (3) os parâmetros medidos.

Tendo em vista os objectivos do Projecto, em 2007, tal como em 2006, a análise da qualidade das águas baseou-se em amostras recolhidas em: 1) poços; 2) charcas ; 3) linhas de água; 4) furos de abastecimento de água às populações e 5) talhão para recolha de água de escoamento directo.

Procurando atender-se à influência das condições hidrodinâmicas das bacias nas características dispersivas do meio hídrico, a recolha das amostras tem vindo a ser feita desde 2006 no período de Inverno e Verão, nomeadamente em períodos de cheia, de estiagem e intermédios, por se considerar, não só ser esse o período mínimo necessário para se obter uma variação significativa na quantidade de água existente nas bacias e conseqüentemente na qualidade química dos solos e águas, mas também, para diagnosticar qual a importância do tempo decorrido após o fogo florestal na qualidade química dos solos e águas nas áreas de estudo.

A recolha das amostras – embora sem uma periodicidade inicialmente estipulada – foi sensivelmente mensal. Os maiores intervalos de colheita registaram-se em 2007, registando-se apenas 3 colheitas.

Os parâmetros analisados nas águas e nos solos em 2007 são os mesmos que os estabelecidos no ano anterior (2006), seleccionando-se os parâmetros, pH, condutividade eléctrica, potencial redox e temperatura, iões e HAPs como descritores da qualidade. A decisão sobre as análises de HAPs e iões maiores nos solos e nas águas foi tomada com base nos resultados obtidos em 2006. O primeiro ano de amostragem nesta zona permitiu concluir sobre a presença de hidrocarbonetos e iões maiores nos solos e nas águas superficiais e subterrâneas.

Face à variedade das características específicas de cada bacia hidrográfica, nomeadamente, condições do coberto vegetal, características hidrodinâmicas e ocorrência ou não de incêndios florestais, optou-se por organizar este capítulo em subcapítulos com alguma independência, isto é, cada um dos subcapítulos, apresenta as características principais dos pontos de amostragem de água e solo (localização e caracterização química) relativos a cada bacia (Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso).

4.2 Bacia do Caratão (ardeu em 1999 e 2003)

4.2.1 Pontos de amostragem de água

Para uma caracterização evolutiva da qualidade da água superficial da bacia do Caratão foram efectuadas recolhas de amostras de água na ribeira dos Currais num ponto escolhido a jusante da bacia, (CA1) o qual corresponde ao ponto de coordenadas UTM M 0590635 e UTM P 4383675 (Fig. 7 e Fig. 8). A escolha deste ponto de amostragem permite fazer uma avaliação da qualidade da água superficial à saída da bacia.

Por forma a complementar a informação existente sobre a qualidade da água na bacia do Caratão, e para caracterizar especificamente a eventual contaminação, procedeu-se à recolha de água subterrânea na zona envolvente da nascente das Fontainhas (CA2) num ponto de coordenadas UTM M 059510 e UTM P 4383963 (Fig. 7 e Fig. 8).



Fig. 7 - Local de recolha de amostras de água superficial (ribeira dos Currais) na bacia do Caratão (1 de Junho 2006)



Fig. 8 - Local de recolha de amostras de água subterrânea (nascente das Fontainhas) na bacia do Caratão (1 de Junho 2006)

A amostragem foi efectuada por técnicos do LNEC. Os resultados obtidos em laboratório são apresentados no ANEXO 1.

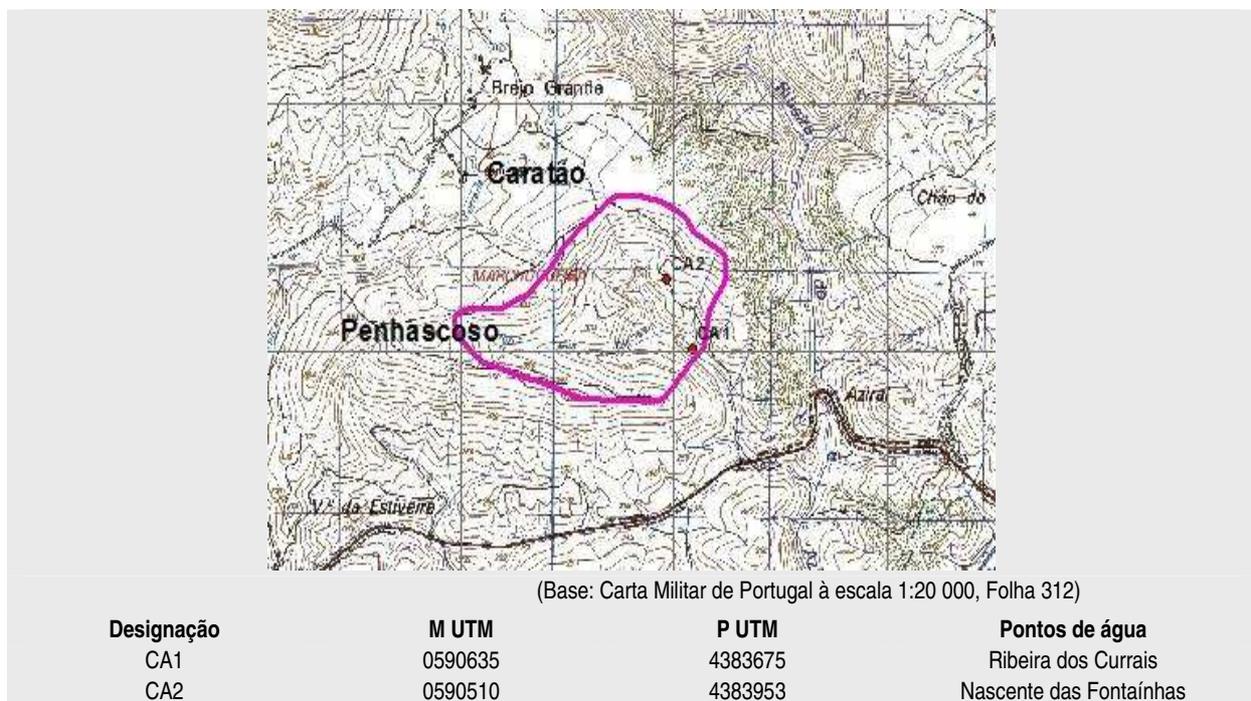


Fig. 9 - Localização dos pontos de amostragem de água na bacia do Caratão

No Quadro 3 encontra-se uma síntese da informação relativa às características medidas *in situ* (pH, condutividade eléctrica (CE), potencial redox (Eh) e temperatura) das águas com

origem superficial e subterrânea na bacia do Caratão nas estações de amostragem CA1 e CA2, respectivamente.

Quadro 3 - Síntese das principais características químicas dos pontos de amostragem de água na bacia do Caratão (anos 2006 e 2007)

Parâmetro	Unidade	CA1			CA2
		Ribeira dos Currais			Nascente das Fontainhas
		1 Jun 2006	19 Out 2006	25 Set 2007	1 Jun 2006
pH		7,60	6,71	5,28	5,10
CE	μS/cm	170	48	89	184
Eh	mV	260	389	255	300
Temperatura	°C	21,7	17,2	23,4	20,7

4.2.2 Pontos de amostragem de solos

Ao nível da investigação científica e do desenvolvimento experimental no âmbito do impacte dos fogos florestais na qualidade dos recursos hídricos, torna-se evidente, a partir da revisão bibliográfica, a necessidade de integrar um conhecimento global dos elementos químicos que compõem o solo das áreas queimadas. A obtenção desta informação poderá ser usada para compreender o efeito dos fogos florestais na qualidade das águas subterrâneas e superficiais. Por isso, para além da monitorização da água é fundamental incluir a monitorização da componente solo.

Com vista à caracterização da composição elementar de solos queimados e não queimados na bacia do Caratão pelo Laboratório do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (INETI-DEECA) foram recolhidas amostras de solos por técnicos do LNEC a 2 profundidades no perfil do solo: 0 – 15 cm e 15 – 30 cm. O Quadro 4 apresenta as características do local de amostragem de solo queimado na bacia do Caratão.

Quadro 4 - Características dos pontos de amostragem de solos queimados na bacia do Caratão

Designação	M UTM	P UTM	Profundidade	Características/observações	Data de reconhecimento da região
CS1	0590635	4383675	0 - 15 cm	Área de pinhal regenerada naturalmente após o incêndio	15-05-2006
			15 - 30 cm		
CS2			0 - 15 cm	Solo não queimado	
			15 - 30 cm		

Tendo por base a estrutura da metodologia de amostragem de solos apresentada anteriormente, os resultados obtidos encontram-se no 2.º Relatório de Progresso (cf. Ref.^a LCMM 539/06, solo queimado, e Ref.^a LCMM 540/06, solo não queimado, pág. 4/15, Lopes et al., 2007), onde é analisada a interacção entre solos e cinzas, no que diz respeito a alterações físico-químicas e fixação/libertação de poluentes.

4.3 Bacia do Carvoeiro (ardeu em 2003)

4.3.1 Pontos de amostragem de água

Na Fig. 10 e na Fig. 11 assinalam-se os vários pontos de amostragem de água na área da bacia do Carvoeiro, bem como as respectivas coordenadas. Com base em 8 pontos de amostragem, efectuou-se a caracterização da qualidade química da água da bacia. Em 2007 foi seleccionado o ponto CVA8 de amostragem de água superficial num troço da ribeira de Couces, a jusante da bacia.

Os resultados laboratoriais das amostras recolhidas encontram-se no ANEXO 2. No Quadro 5 apresenta-se uma síntese das características principais dos pontos de amostragem de água.

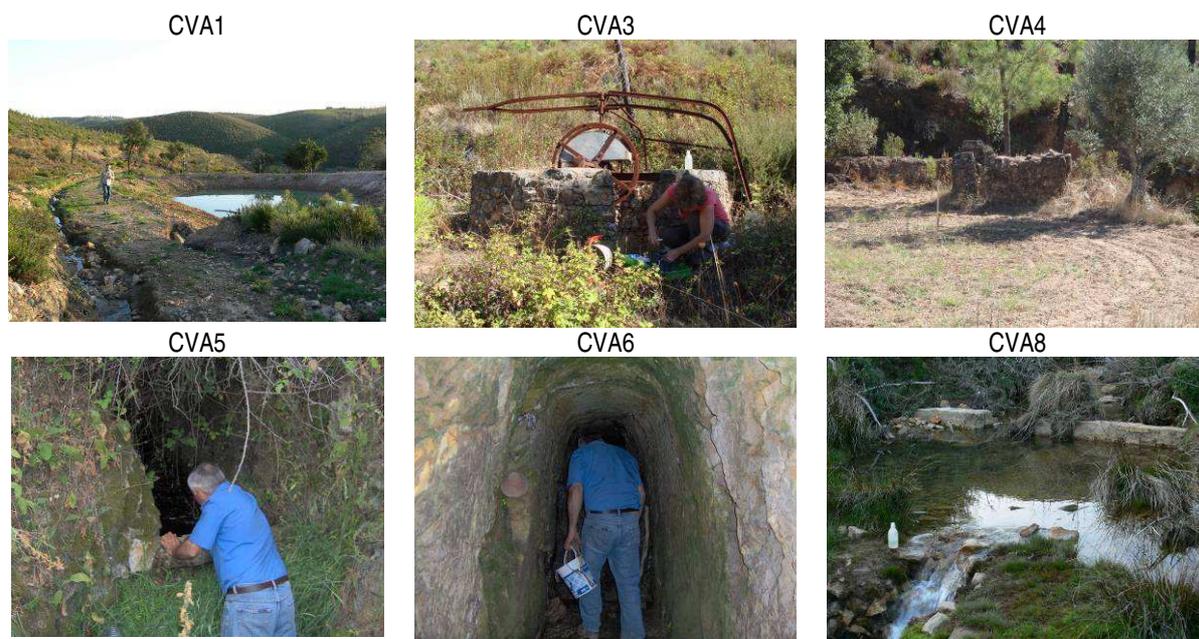


Fig. 10 - Locais de recolha de amostras de água na bacia do Carvoeiro

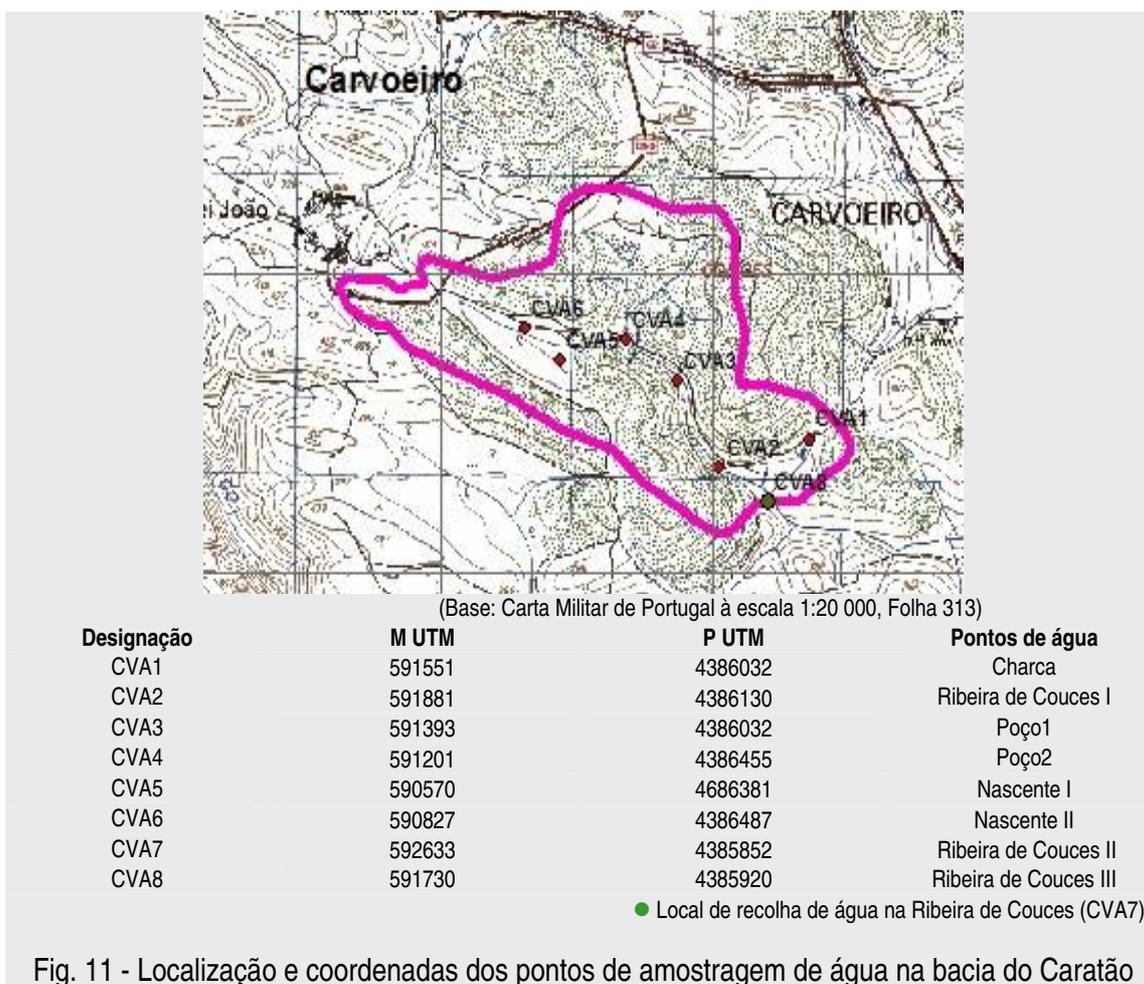


Fig. 11 - Localização e coordenadas dos pontos de amostragem de água na bacia do Caratão

4.3.2 Pontos de amostragem de solos

A monitorização dos solos constitui uma ferramenta importante para avaliar o grau de poluição dos solos e, paralelamente, completa o estudo da qualidade da água através da integração de ambas as informações permitindo a análise do estado actual de poluição local. De facto, o conhecimento dos elementos químicos capazes de traduzir as características de transporte e dispersão de poluentes no interior das bacias hidrográficas é indispensável para a previsão da evolução das respectivas concentrações nas águas subterrâneas e a jusante.

Neste sentido, e para uma primeira análise, procedeu-se a uma primeira amostragem de solos em 12 Junho de 2006. A colheita de amostras foi realizada às profundidades de 0 - 15 cm e de 15 - 30 cm (Fig. 12). As amostras foram enviadas para o laboratório do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (INETI-DEECA).



Fig. 12 - Perfil do solo queimado na bacia do Carvoeiro (12 de Junho de 2006)

No Quadro 6 é apresentada uma síntese do ponto de amostragem de solos na bacia do Carvoeiro.

Quadro 6 - Síntese do ponto de amostragem de solos na bacia do Carvoeiro

Designação	M	P	Profundidade	Características/ observações	Data de reconhecimento da região
CVS1	0591078	4386495	0 - 15 cm 15 - 30 cm	Área de pinhal de regeneração natural	12-06-2006

Os resultados obtidos relativamente à amostragem de solos encontram-se no 2.º Relatório de Progresso (cf. Lopes *et al.*, 2007, Ref.^a LCMM 668/06, pág. 4/15), onde é analisada apenas na amostra retirada às profundidades dos 0 - 15 cm a interacção entre solos e cinzas, no que diz respeito a alterações físico-químicas e fixação/libertação de poluentes.

4.4 Bacia de Penhascoso (ardeu a 4 de Agosto de 2006)

4.4.1 Considerações gerais

Com o trabalho experimental e analítico desenvolvido em Penhascoso, pretende-se contribuir para o conhecimento da dinâmica dos compostos químicos numa área florestal ardida recentemente e ocupada por pinheiro bravo (*Pinus pinaster* Aiton) e eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill), considerando também as implicações no espaço e no tempo.

A selecção de uma área em Penhascoso para zona estudo do impacte dos fogos florestais na qualidade dos solos e dos recursos hídricos deveu-se a: (1) esta área ter sido afectada por um incêndio em 4 de Agosto de 2006 e esta se situar na proximidade das outras áreas de estudo do projecto (bacias do Caratão, Carvoeiro e Quebrada), respeitando assim o interesse de obtenção dentro da mesma zona, de dados relativos à qualidade dos solos e águas de áreas não ardidas e **ardidas recentemente** ou há mais tempo e (2) a ocupação do solo ser predominantemente por resinosas (pinheiro) e folhosas (eucalipto).

4.4.2 Pontos de amostragem de água

Para uma aproximação aos esquemas de monitorização aplicados nas outras áreas de estudo, elaborou-se um plano de monitorização específico para a área de Penhascoso. Neste sentido foram escolhidos 8 pontos de amostragem de água (Fig. 13): 1 numa charca (PA1), 3 em poços (PA2, PA3 e PA4), 2 em ribeiras (PA5 e PA6), 1 num furo de abastecimento de água (PA7) e por último num talhão experimental para recolha de excedentes de escoamento directo (PA8). Os pontos encontram-se identificados na Fig. 14.



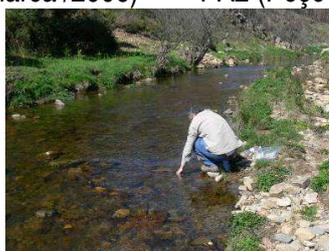
PA1 (Charca /2006)



PA2 (Poço 2/ 2006)



PA4 (Poço 5/2006)



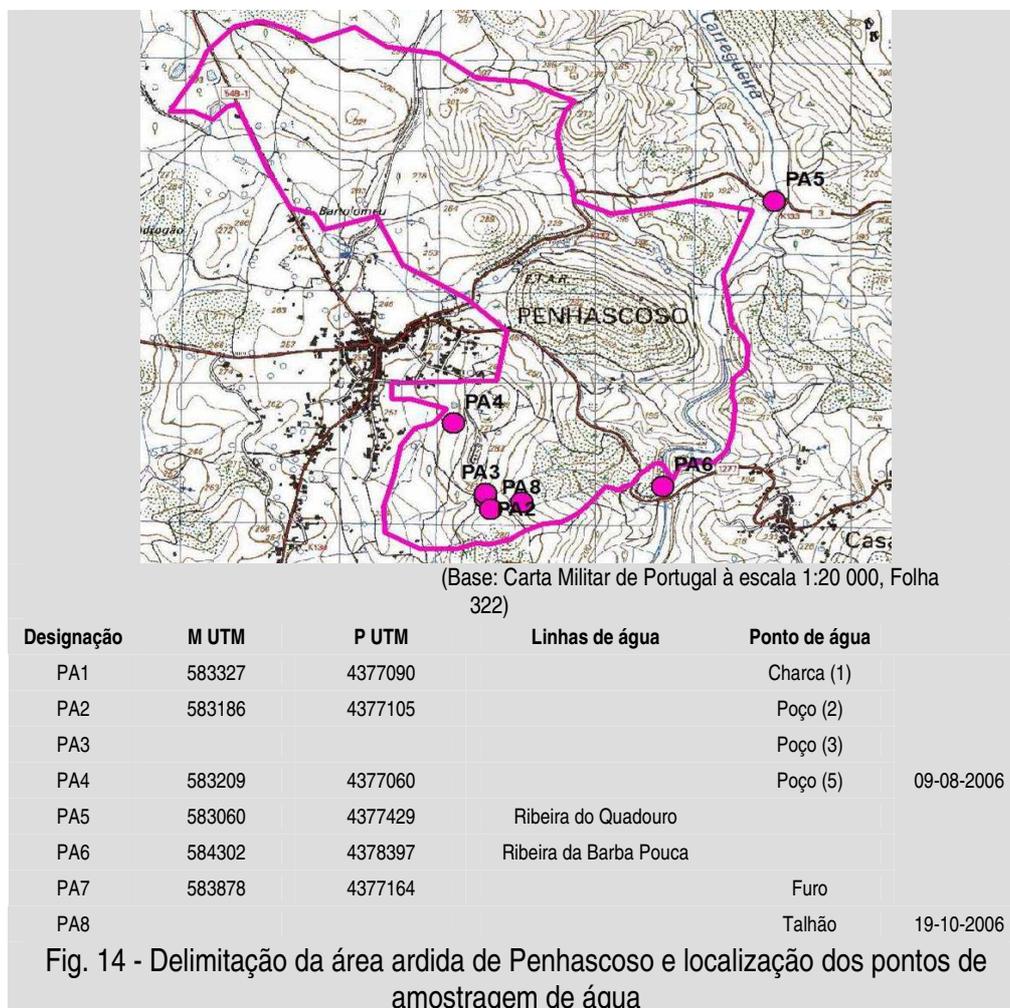
PA6 (ribeira da Barba Pouca 2007)



PA8 (Talhão/2007)

Fig. 13 - Locais de recolha de amostras de água em Penhascoso

A amostragem de água nos diferentes meios efectuou-se 5 dias após o incêndio (ocorrido a 4 de Agosto de 2006) por técnicos do LNEC. Durante as campanhas foram também efectuadas medições do pH, condutividade eléctrica (CE), potencial redox (Eh) e temperatura (T) em todos os pontos de amostragem de água (Quadro 7).



Na parcela ocupada com eucaliptos queimados foi instalado, em 19-10-2006, um talhão de escoamento com uma área de 2,56 m² (aproximadamente 1,5 x 2 m), com o objectivo de avaliar os volumes de água de escoamento directo e recolher amostras de água com cinzas para determinação de HAPs (Fig. 13).

Quadro 7 - Síntese das principais características químicas dos pontos de amostragem de água na área de Penhascoso (Ano de 2006 e 2007)

Unidade	PA1						PA2						PA3			PA4						PA5						PA6							
	Charca (1)						Poço (2)						Poço (3)			Poço (5)						Ribeira do Quadouro						Ribeira da Barba Pouca							
	09 Ago 2006	26 Set 2006	19 Out 2006	15 Mar 2007	28 Mai 2007	25 Set 2007	09 Ago 2006	26 Set 2006	19 Out 2006	07 Dez 2006	15 Mar 2007	28 Mai 2007	25 Set 2007	09 Ago 2006	15 Mar 2007	25 Set 2007	09 Ago 2006	26 Set 2006	19 Out 2006	07 Dez 2006	15 Mar 2007	28 Mai 2007	25 Set 2007	09 Ago 2006	19 Out 2006	07 Dez 2006	15 Mar 2007	28 Mai 2007	25 Set 2007	09 Ago 2006	26 Set 2006	19 Out 2006	15 Mar 2007	28 Mai 2007	25 Set 2007
	5,95	5,95	5,60	5,88	6,30	6,75	6,01	6,09	5,66	4,95	5,06	6,30	5,60	5,94	4,74	5,82	5,92	6,06	5,40	4,71	4,35	4,96	4,93	6,92	6,5	6,1	6,33	6,29	6,17	5,76	6,34	5,82	6,26	6,70	6,35
µS/cm	85	86	91	72	80	100	82	82	83	80	80	80	83	102	73	89	132	110	104	91	108	109	122	132	93	57	73	90	127	225	161	177	90	108	398
mV	287	393	350	333	338	278	310	393	337	414	353	373	241	282	372	274	325	405	340	415	391	399	251	325	308	384	330	411	271	282	404	348	349	341	201
°C	23,3	21,8	16,2	15	21,4	24,1	22,9	21,8	18	10,9	12,5	16,7	19,3	23,9	13,2	19,3	21,7	21,9	14	11,3	13,2	18,3	19,8	21,7	14,2	10,8	12,3	16,3	21,6	22,7	21,9	16,7	14,7	20,1	25,1

4.4.3 Pontos de amostragem de solos e de cinzas

Tendo em vista analisar a importância das cinzas de eucalipto e de pinheiro para a contaminação das águas subterrâneas e superficiais, optou-se pelo desenvolvimento de uma metodologia de amostragem de cinzas para essas duas espécies florestais tendo em conta a representatividade espacial das amostras, isto é, respeitando o interesse de obtenção de informação conforme a ocupação do solo (pinheiro e eucalipto).

As campanhas de amostragem de solos desenvolvidas durante o ano de 2006 centram-se nos 4 locais que a seguir se enumeram (Fig. 15):

1. Parcela com pinheiros pequenos (jovens) queimados (PS2);
2. Parcela com eucaliptos queimados, onde foi realizada uma amostragem aleatória distribuída por toda a parcela, visando conhecer o estado de poluição em HAPs em toda a parcela (PS3);
3. No sopé da vertente, debaixo de um eucalipto. Por comparação com a amostragem aleatória é possível perceber da mobilidade dos HAPs no solo (PS4);
4. Parcela com pinheiros adultos queimados. O objectivo desta amostragem (aleatória) é saber a importância do estado de desenvolvimento do pinheiro (adulto ou jovem) na produção de HAPs (PS6).

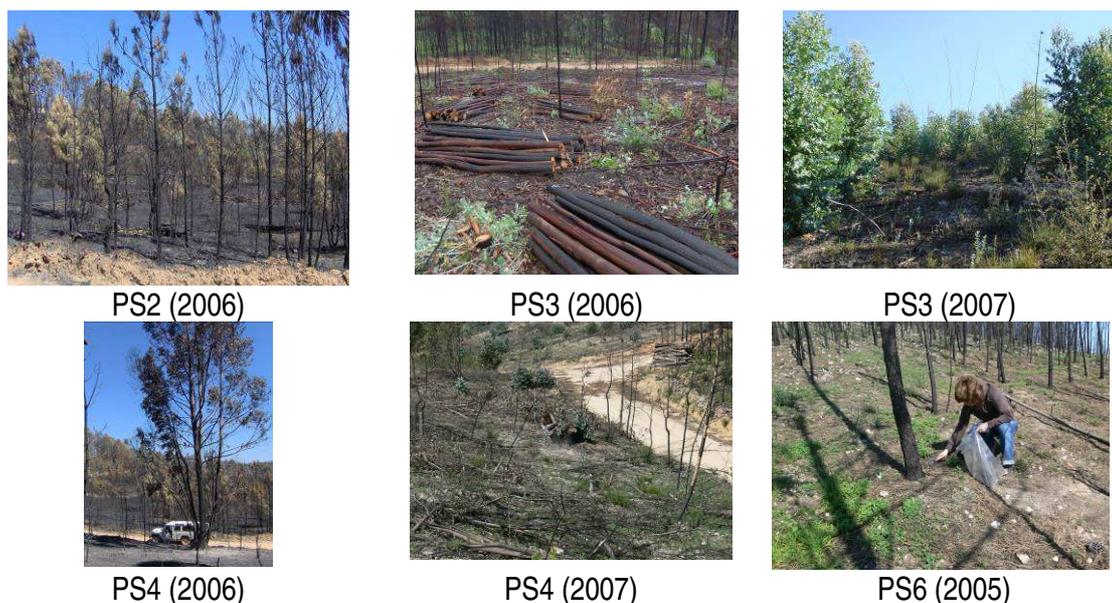


Fig. 15 - Locais de amostragem de solos na bacia do Penhascoso

Com uma frequência mensal, correspondente aos meses de Agosto, Setembro e Outubro, foram recolhidas amostras à profundidade de 0 - 15 cm para análise de HAPs.

No Quadro 8 listam-se as amostras de solos e de cinzas colhidas na área queimada, com a respectiva identificação de proveniência e enviadas para LQA - Ambiente para determinação dos seguintes HAPs: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(ghi)pirileno, benzo (a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteo, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno e pireno.

Simultaneamente, foram também enviadas amostras de solos recolhidas nos mesmos locais e na mesma data para o laboratório do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (INETI-DEECA) onde foi analisada interação entre solos e cinzas, no que diz respeito a alterações físico-químicas e fixação/libertação de poluentes. Os resultados encontram-se no 2.º Relatório de Progresso (cf. Lopes *et al.*, 2007).

A apresentação dos resultados das análises relativamente aos teores de HAPs encontra-se no ANEXO 3.

Quadro 8 - Lista de amostras de solos e cinzas recolhidas na área ardida de Penhascoso

Designação	Recolha	Identificação da amostra	Local de amostragem
PS2	09-08-2006	Cinzas	Parcela com pinheiros jovens queimados
	26-09-2006	Solos + cinzas	
PS3	19-10-2006	Solos + cinzas	Parcela com eucaliptos queimados (aleatória)
PS4	09-08-2006	Cinzas	Amostragem por baixo do eucalipto queimado
	26-09-2006	Solos + cinzas	
	19-10-2006	Solos + cinzas	
PS6	19-10-2006	Solos + cinzas	Parcela com pinheiros adultos queimados (aleatória)

4.5 Bacia da Quebrada (área não ardida)

A bacia da Quebrada tem cerca de 1,55 km² e localiza-se na ribeira da Quebrada, afluente da margem esquerda da ribeira do Carvoeiro, afluente da ribeira de Aziral, que por sua vez é afluente da ribeira de Eiras. A ribeira de Eiras é afluente da margem direita do rio Tejo, confluindo na albufeira da barragem de Belver.

Em termos socio-económicos, apesar da forte diminuição verificada nas últimas décadas, as actividades na área da bacia continuam a centrar-se na agricultura.

As explorações agrícolas são, na sua grande maioria, explorações familiares de pequena dimensão (0 - 1 ha), baseadas numa produção agrícola de regadio e baixo grau de especialização produtiva, e apresentam uma ocupação policultural essencialmente em culturas hortícolas muito relacionadas com a proximidade ao povoamento e com o autoconsumo local (Fig. 16).

A área florestal é constituída principalmente por povoamentos instalados com resinosas (pinheiro bravo), aparecendo também as folhosas (eucalipto), ainda que com menor extensão.



Fig. 16 - Ocupação e uso do solo na bacia da Quebrada

4.5.1 Pontos de amostragem de água

A avaliação da qualidade físico-química da água na bacia da Quebrada foi feita para a situação de referência nas estações de amostragem a jusante da bacia, QA1 (Poço 1), QA2 (Charca), QA3 (Poço 2), QA4 (Poço 3), QA5 (ribeira da Quebrada I), a montante da bacia QA6 (Poço A), QA7 (Poço B) (Fig. 17). A estação QA5 coincide com o ponto onde se pretendia instalar uma estação hidrométrica. Face à degradação do local devido a uma enxurrada, foi seleccionado em 2007 um outro ponto mais a montante no troço da ribeira da Quebrada (QA8) para a instalação da estação hidrométrica.



QA8 (Ribeira da Quebrada)



QA6 (Poço A)

Fig. 17 - Pontos de amostragem de água na bacia da Quebrada (área não ardida)

Todas as estações foram seleccionadas como local de referência, relativamente às outras bacias em estudo, permitindo verificar as alterações da qualidade da água das restantes estações de amostragem face às situações degradadas (Caratão, Carvoeiro e Penhascoso), visto que as condições de uso e ocupação do solo não se alteraram na bacia da Quebrada, pois trata-se de uma área que nunca esteve sujeita a fogos florestais.

A partir da monitorização dos parâmetros gerais de qualidade da água e dos iões maiores em amostras de água e solos é possível aferir-se sobre o grau de naturalidade ou de perturbação dos ecossistemas, sendo assim possível avaliar a sua evolução ao longo do tempo.

A amostragem foi efectuada por técnicos do LNEC nos pontos de água identificados na Fig. 18 e as amostras entregues aos técnicos do laboratório de Análises Físico-Químicas do Departamento de Hidrogeologia do INETI-DH. Os resultados encontram-se no (ANEXO 4).

Houve necessidade de se proceder a algumas alterações no que respeita ao plano inicial para a recolha de amostras de água na bacia da Quebrada. A mais importante resulta da forte intervenção humana nas áreas envolventes, em vários pontos de amostragem. Refira-se QA1,

QA2, QA3 e QA6. No ponto QA1 (Poço 1) o proprietário procede à transferência de água directamente da ribeira da Quebrada para o poço, verificando-se uma mistura de águas. Esta situação é representativa das actividades agrícolas que se verificam na área envolvente do Poço 1 (QA1) e da charca (QA2) (Fig. 19). Para além disso a charca foi sujeita a uma forte intervenção, associada ao aprofundamento da mesma, situação que alterou as condições da qualidade da água nesse ponto de amostragem. É notório o desmoronamento das margens e a deposição de materiais no fundo.

Verificou-se que na qualidade da água do Poço 3 poderá haver alteração da composição química da mesma, por se situar numa parcela associada a práticas agrícolas, onde são aplicados fertilizantes. Para além da evidente degradação das paredes do poço, a condição actual tornou propícia a proliferação de infestantes e o desenvolvimento de plantas aquáticas com implicações directas nos valores apurados e na qualidade da água, pelo que a amostragem neste ponto foi abandonada.

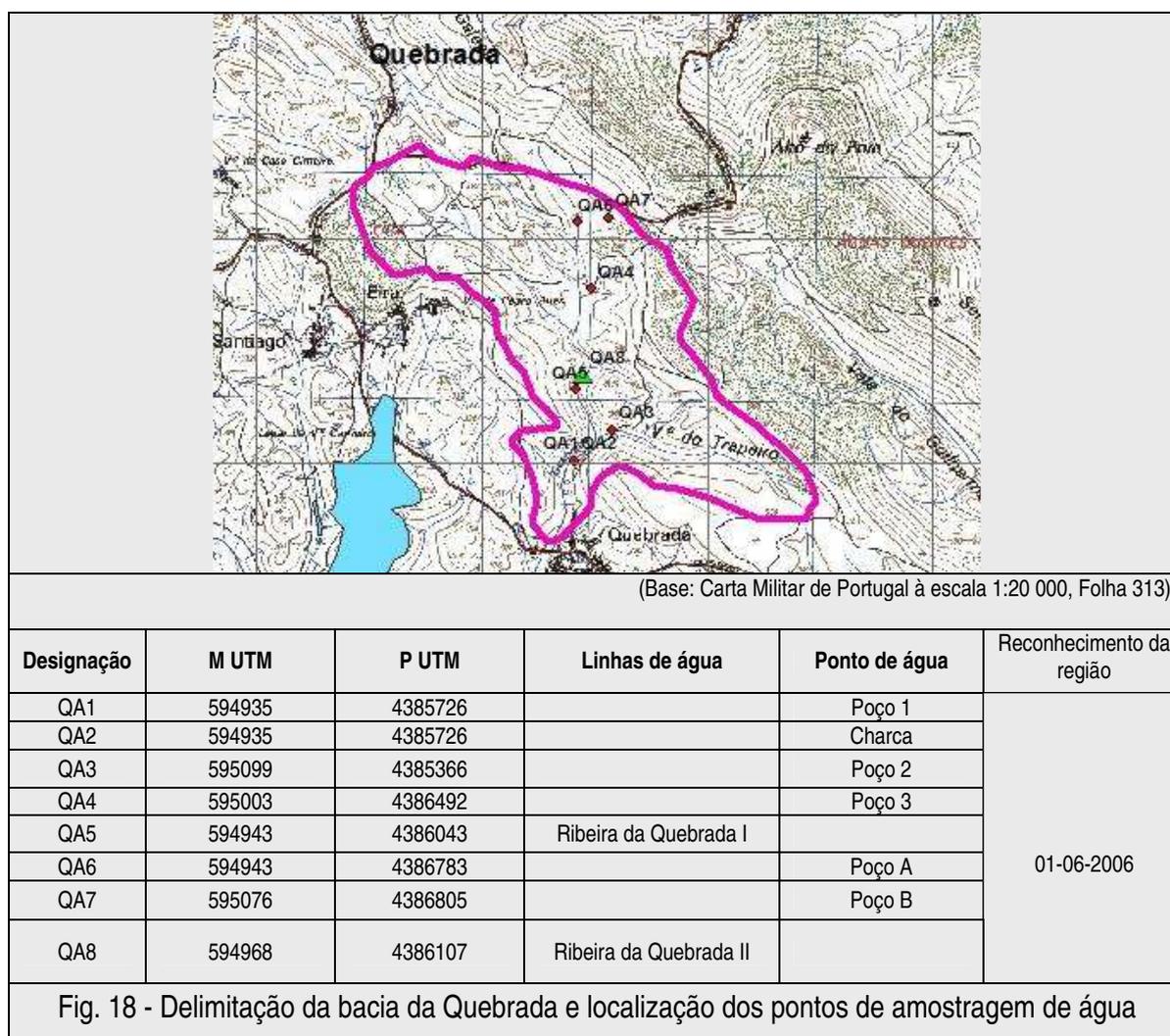




Fig. 19 - Locais de amostragem abandonados

Os valores obtidos in situ dos parâmetros físico-químicos da água são apresentados no Quadro 10.

4.5.2 Pontos de amostragem de solos

O Quadro 9 apresenta as características do local de amostragem de solo na bacia da Quebrada.

Quadro 9 - Síntese do ponto de amostragem de solos na bacia da Quebrada

Data	M UTM	P UTM	Observações
12-06-2006	594956	4386279	Foi feita uma recolha de solo às profundidades dos 0 – 15 cm e dos 15 – 30 cm
	594981	4386352	Quando o caminho atravessa a linha de água

Os resultados obtidos relativamente à amostragem na bacia da Quebrada encontram-se no 2.º Relatório de Progresso (cf. Lopes *et al.*, 2007, Ref.^a LCMM 666/06, pág. 4/15).

Quadro 10 - Síntese das principais características dos pontos de amostragem de água na bacia da Quebrada

Parâmetro	Unidade	QA2			QA3			QA4			QA5			QA6		QA7		QA8	
		Charca			Poço 2			Poço 3			Rib. Quebrada I			Poço A		Poço B		Rib. Quebrada II	
		01 Jun 2006	12 Jun 2006	09 Ago 2006	12 Jun 2006	09 Ago 2006	26 Set 2006	12 Jun 2006	15 Mar 2007	28 Mai 2007	01 Jun 2006	12 Jun 2006	07 Dez 2006	12 Jun 2006	12 Jun 2006	15 Mar 2007	15 Mar 2007	15 Mar 2007	28 Mai 2007
pH		4,10	4,50	3,87	6,00	3,87	5,7	5,50	4,92	4,60	6,8	6,04	5,06	5,75	5,70	4,51	5,35	5,27	
CE	µS/cm	211	227	238	74	97	85	72	61	65	65	62	42	49	46	47	48	54	
Eh	mV	316	157	354	73	354	416	101	406	337	260	72	371	88	89	406	389		
Temp	°C	24,0	25,7	27,5	20,0	27,5	22,0	22,6	22,0	14,3	25,0	22,8	11,1	22,5	19,7	13,6	13,8	14,3	

5 Qualidade das águas e dos solos em áreas florestais queimadas

5.1 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

5.1.1 Introdução

Este capítulo estabeleceu-se como objectivo apresentar: (1) uma análise bibliográfica, relativamente simplificada do estudo dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs), na qual se pretende realçar a importância do seu estudo em áreas florestais queimadas e (2) analisar a eventual poluição da água e do solo com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), em áreas sujeitas a fogos florestais e relacionar a presença ou ausência desses poluentes nessas áreas com as espécies florestais presentes, e.g. pinheiro (*Pinus pinaster* Aiton) e eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill).

Por forma a complementar a informação existente sobre a qualidade da água e dos solos de áreas queimadas e para caracterizar especificamente a eventual contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em áreas ardidas recentemente, a campanha de amostragem na área do Penhascoso teve início no dia 9 de Agosto de 2006, 5 dias após a ocorrência de um incêndio, onde se procedeu à recolha na zona envolvente da área do incêndio de amostras de águas subterrâneas e superficiais, solos e cinzas.

5.1.2 Relevância dos HAPs em fogos florestais

Uma das formas de avaliar o impacto dos fogos florestais nos solos e nos recursos hídricos é através dos poluentes orgânicos (Kim *et al.*, 2003; Zhou *et al.*, 2003; Rollin *et al.*, 2005; Falcón *et al.*, 2006). A determinação dos níveis desses poluentes pode indicar a importância relativa dos impactos nas áreas ardidas e a intensidade das actividades naturais e antrópicas numa região, tendo em vista que estão directamente associados a fontes conhecidas de poluição.

Os principais poluentes orgânicos existentes no ambiente são os hidrocarbonetos alifáticos halogenados (alcanos e cicloalcanos), os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos (BTEX), os hidrocarbonetos alifáticos oxigenados (álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos e ésteres), os compostos fenólicos, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), os bifenilos policlorados (PCB) e os compostos organoclorados (pesticidas) (Lemièrre *et al.*, 2001).

A origem dos poluentes orgânicos no solo e nas águas provém principalmente das actividades industriais (produção de energia, metalurgia, indústria química, etc.), urbanas (transportes, gestão e tratamentos de dejectos) e agrícolas (utilização de produtos fitossanitários). No entanto poluentes orgânicos como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) podem ter origem em **incêndios florestais**, constituindo uma fonte

importante de HAPs (Low *et al.*, 1988; Barriuso *et al.*, 1996; Netto *et al.*, 2000; Rollin *et al.*, 2005; Gill, 2005; Falcón *et al.*, 2006). Durante um fogo florestal, os HAPs são formados e libertados, sempre que a vegetação natural é queimada, incrementando o nível de HAPs no solo e nos sedimentos (Jones *et al.*, 1989; Kim *et al.*, 2003; Olivella *et al.*, 2005).

5.1.3 Definição

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) são compostos orgânicos hidrofóbicos frequentemente encontrados no meio ambiente, procedentes da decomposição térmica de materiais orgânicos que contenham carbono e hidrogénio apresentando na sua estrutura química pelo menos dois anéis aromáticos, encontrando-se presentes virtualmente em toda a parte: água, ar, solo e tecidos biológicos (Lemière *et al.*, 2001; Rodrigues, 2002; Gabet, 2005; Martins, 2005; Rollin *et al.*, 2005). Pelo facto de serem facilmente sintetizados na natureza, estes compostos devem existir no nosso planeta desde os períodos geológicos mais remotos. No meio ambiente encontram-se com frequência misturas complexas de HAPs, sendo raras as referências relativas ao aparecimento de espécies isoladas.

No Quadro 11 são referidos níveis de HAPs encontrados em amostras ambientais e biológicas (Netto *et al.*, 2000). Na atmosfera, os HAPs podem ser encontrados tanto no estado gasoso como adsorvidos em partículas. A concentração de cada componente em ambas as fases é função da sua volatilidade e da sua afinidade para as superfícies das partículas atmosféricas. No solo, os HAPs encontram-se geralmente adsorvidos no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores.

Quadro 11 - Concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos HAPs encontrados em amostras ambientais e biológicas (Netto *et al.*, 2000)

Tipo de amostra	Concentração
Ar	1,3 a 500 ng/m ³
Solo	0,8 ng/kg – 100 mg/kg
Água	2,5 a 500 ng/l
Plantas	< 150 µg/kg
Alimentos	0,1 a 28 µg/kg

Os HAPs são altamente carcinogénicos para os seres humanos (*cf.* Soil Screening Guidance: User's Guide US EPA, 1996). A sua determinação em amostras ambientais, incluindo ar, água, alimentos e solos, constitui uma etapa importante para o controlo da exposição (Netto *et al.*, 2000; Rodrigues, 2002). De facto, devido aos seu carácter lipofílico, os HAPs, podem ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo. O tempo de semi vida dos compostos de maior peso molecular é relativamente longo (Quadro 12), indicando que a sua degradação é lenta (Rodrigues, 2002).

Quadro 12 - Tempo de semi vida no solo de alguns HAPs

Substância	Tempo de semi vida no solo
Acenaftileno	43 – 60 d
Antraceno	50 d – 1,3 a
Benzo(ghi)pirileno	< 9,5 a
Benzo(a)pireno	269 d – 5,2 a
Fluoranteno	32 d
Naftaleno	< 125 d

De entre os mais de 200 HAPs que têm vindo a encontrar-se no meio ambiente, correspondendo a produtos de combustão de matéria orgânica, apenas 16 são classificados pela US EPA - United States Environmental Protection Agency como contaminantes prioritários (Quadro 13), devido às suas propriedades carcinogénicas: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, benzo (a) pireno, benzo (b) fluoranteno, dibenzo (a,h) antraceno, benzo (k) fluoranteno, benzo(ghi)pirileno, indeno(1,2,3-cd) pireno (Lane *et al.*, 1997).

5.1.4 Origem

Os HAPs têm duas origens: natural e antropogénica. Com a origem natural relacionam-se a actividade vulcânica e biossíntese realizada por certas plantas, bactérias e algas. Nas origens antropogénicas incluem-se as industriais (produção de coque e carvão), aquecimento doméstico (fogões de sala, fogões de lenha e carvão), produção de calor e energia (centrais de produção de energia como carvão e óleo), incineração e fogos (incineradores municipais e industriais, fogos em florestas), os processos de combustão de material orgânico (particularmente a exaustão de motores a diesel ou a gasolina), borracha deixada nas estradas, aviões e tráfego marítimo (Lemière *et al.*, 2001; Rodrigues, 2002; Gabet, 2005; Falcón *et al.*, 2006).

Os processos de formação baseiam-se fundamentalmente em dois mecanismos: carbonização e pirólise ou combustão incompleta. A elevadas temperaturas (500 a 700 °C), os compostos orgânicos são parcialmente fragmentados originando moléculas mais pequenas e instáveis (pirólise). Estes fragmentos, na maior parte das vezes radicais, recombinaem-se formando moléculas maiores, hidrocarbonetos aromáticos relativamente estáveis (pirossíntese) (Barriuso *et al.*, 1996; Rodrigues, 2002, ATSDR, 1996). Os HAPs derivados de combustão e pirólise são caracterizados por apresentarem mais de 3 ciclos aromáticos. São mais resistentes à biodegradação do que os HAPs petrogénicos devido à forte interacção entre estes compostos e os constituintes sólidos do solo (Martins, 2005). Os HAPs pirolíticos mais importantes são: fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzopirenos, indeno(1,2,3-c,d)pireno e benzo(g,h,i)pirileno.

Quadro 13 - Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos classificados US EPA como poluentes prioritários (Lane *et al.*, 1997; Sander *et al.*, 1997)

Nome	Número de ciclos	Fórmula química	Estrutura	Efeito
Naftaleno	2	C ₁₀ H ₈		tóxico
Acenaftileno	3	C ₁₂ H ₈		mutagénico
Acenafteno		C ₁₂ H ₁₀		mutagénico
Fluoreno		C ₁₃ H ₁₀		mutagénico
Antraceno		C ₁₄ H ₁₀		mutagénico
Fenantreno		C ₁₄ H ₁₀		tóxico e mutagénico
Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀		carcinogénico e mutagénico
Pireno		C ₁₆ H ₁₀		carcinogénico e mutagénico
Benzo(a)antraceno		C ₁₈ H ₁₂		carcinogénico e mutagénico
Criseno		C ₁₈ H ₁₂		carcinogénico e mutagénico
Benzo(a)pireno	5	C ₂₀ H ₁₂		carcinogénico e mutagénico
Benzo(b)fluoranteno		C ₂₀ H ₁₂		carcinogénico e mutagénico
Dibenzo(a,h)antraceno		C ₂₂ H ₁₄		carcinogénico e mutagénico
Benzo(k)fluoranteno		C ₂₀ H ₁₂		carcinogénico e mutagénico
Benzo(ghi)pirileno	6	C ₂₀ H ₁₂		carcinogénico
Indeno(1,2,3-cd)pireno		C ₂₂ H ₁₂		carcinogénico

5.1.5 Propriedades físico-químicas

A evolução e a mobilidade dos HAPS no ambiente são controlados principalmente pelas suas propriedades físico-químicas (Gabet, 2004).

A concentração, distribuição e transformação dos HAPs no ambiente estão dependentes:

- da sua volatilização e da sua transformação em derivados na atmosfera;
- da mobilidade e solubilidade dos seus compostos;
- da sua adsorção pelas partículas de matéria orgânica ou pelas plantas;
- da sua bioacumulação;
- da sua degradação microbiológica;
- das suas características físico-químicas (Brazillet *et al.*, 2001; Gabet, 2004).

No Quadro 14 identificam-se os 16 HAPs definidos pela US EPA como poluentes prioritários referindo as principais características físico-químicas que podem influenciar a sua mobilidade, na água e no solo - massa molar, ponto de fusão, ponto de ebulição, densidade, solubilidade na água, pressão de vapor, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), coeficiente de partição octanol-carbono orgânico (K_{oc}) – as quais estão ligadas às características próprias da estrutura de cada HAPs (EPA, 1996).

Solubilidade

A solubilidade, que se exprime em mol/l ou em mg/l, define a concentração máxima de uma substância que se dissolve na água quando a água e a substância estão em equilíbrio (Gabet, 2004). A solubilidade aumenta com a temperatura e pode ser um bom indicador da tendência de um composto para se dispersar no ambiente, indicando a tendência para mobilidade da substância por lixiviação quando ocorrem episódios chuvosos ou escoamento. Refira-se que uma fraca solubilidade pode ser significativa em termos de risco quando afecta um composto que é tóxico em concentrações pequenas. Uma solubilidade forte pode constituir um factor de agravamento da poluição (dispersão acelerada na água, biodisponibilidade fortemente acrescida).

De uma maneira geral, os HAPs são pouco solúveis na água e pouco móveis no solo por serem facilmente adsorvidos (Rollin *et al.*, 2005). Os HAPs com um arranjo linear dos anéis aromáticos são normalmente menos solúveis que os compostos que possuem estruturas angulares. Quanto maior o peso molecular dos HAPs, menor pressão de vapor e solubilidade, o que corresponde a um elevado coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). São substâncias estáveis (hidrólise negligenciável) mas a sua biodegradação varia fortemente de acordo com as condições do meio. No estado puro, os HAPs são frequentemente sólidos coloridos e cristalinos à temperatura ambiente.

Quadro 14 - Propriedades físico-químicas dos 16 HAPs prioritários da US-EPA

	Massa molar (g/mol)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g/cm ³)	Solubilidade na água (mg/l)	Pressão de vapor (Pa)	Coefficiente de partição octanol-água log K _{ow} (-)	Coefficiente de partição octanol- carbono orgânico log K _{oc} (-)
Naftaleno	C ₁₀ H ₈ 128,2	80	218	1,162	32	36,8	3,3	3,15
Acenafileno	C ₁₂ H ₈ 152,2	92	265	1,194	16,1	4,14	4,07	1,4
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀ 154,2	96	279	1,024	3,42	1,52	3,98	3,66
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀ 166,2	116	293	1,203	1,9	0,715	6,58	6,2
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀ 178,2	216	340	1,240	0,07	0,0778	4,45	4,15
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀ 178,2	101	340	1,172	1	0,113	4,45	4,15
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀ 202,3	111	-	1,236	0,27	8,72 10 ⁻³	4,9	4,58
Pireno	C ₁₆ H ₁₀ 202,3	149	360	1,271	0,16	0,0119	4,88	4,58
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂ 228,3	158	400	1,174	0,0057	6,06 10 ⁻⁴	5,61	5,3
Criseno	C ₁₈ H ₁₂ 228,3	255	-	1,274	0,06	8,4 10 ⁻⁷	5,13	5,3
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂ 252,3	179	496	1,282	0,0038	2,13 10 ⁻⁵	6,04	5,74
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂ 252,3	167	-	-	0,001	6,7 10 ⁻⁵	6,06	5,74
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄ 278,3	262	-	1,252	0,0005	9,16 10 ⁻⁸	6,06	6,74
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂ 252,3	217	480	-	0,0008	4,12 10 ⁻⁶	6,84	6,52
Benzo(ghi)pirileno	C ₂₀ H ₁₂ 276,3	222	-	-	insolúvel	2,25 10 ⁻⁵	6,5	6,2
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂ 276,3	163	-	-	0,0008	1,3 10 ⁻⁸	6,58	6,2

A solubilidade na água varia em função da complexidade da estrutura molecular. Em geral, os HAPs têm uma solubilidade fraca, 30 mg/l para os compostos ligeiros e 10^{-4} mg/l para os mais pesados.

A solubilidade dos HAPs diminui com o aumento do número de anéis aromáticos da molécula, aumentando assim o carácter lipofílico. Este comportamento do carácter lipofílico é caracterizado também pelo coeficiente de partição octanol/água, K_{ow} . Os HAPs apresentam valores de K_{ow} superiores a 2000, o que demonstra a grande afinidade lipofílica, a qual aumenta à medida que se tem um número maior de anéis aromáticos na molécula.

A solubilidade é igualmente função da fracção molar de cada composto na mistura de poluentes, assim como do teor de matéria orgânica na fase de partículas (Ballerini *et al.*, 1998 in Gabet, 2004).

Densidade

A densidade de um líquido afecta geralmente muito pouco a sua infiltração na fracção de solo situada acima da superfície freática. Pelo contrário, ela controla fortemente o seu comportamento na zona saturada. Se o contaminante é imiscível (caso dos hidrocarbonetos) a contaminação acumula-se de preferência à superfície do nível freático se a sua densidade é inferior a 1 e abaixo desta se a densidade é superior a 1 (Lemière *et al.*, 2001).

A Fig. 20 apresenta de maneira esquemática o comportamento dos HAPs nos solos e superfícies freáticas, permitindo ilustrar a influência das propriedades intrínsecas dos hidrocarbonetos (densidade, solubilidade, volatilidade, peso volúmico, etc.) sobre o seu comportamento no solo e subsolo (Lemière *et al.*, 2001).



Fig. 20 - Esquema do comportamento dos HAPs nos solos e nas superfícies freáticas (modificado de Lemière *et al.*, 2001)

Preferencialmente, os componentes mais solúveis da massa de hidrocarbonetos dissolvem-se na água subterrânea acima (na zona não saturada) e abaixo do nível de água (zona

saturada) (EPA, 1996).

Pressão vapor

A pressão de vapor define a tendência de um produto para se volatilizar ou seja passar para uma fase gasosa a partir da fase aquosa do solo ou da matéria orgânica. As tensões de vapor são moderadamente elevadas a fracas. A partir de 10^{-5} kPa, os compostos são considerados como voláteis.

A tensão de vapor de saturação dos HAPs diminui à medida que a massa molar aumenta.

Coefficiente de partição octanol/água (K_{ow})

O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) traduz a concentração de equilíbrio de um soluto entre a fase lipofílica (octan-1-ol) e a fase hidrófila (água).

A polaridade de uma substância está directamente relacionada com K_{ow} , pelo que este coeficiente dá uma indicação sobre a sua capacidade de fixar-se sobre superfícies hidrófobas. Um composto é dito não polar ou apolar se $\log K_{ow} > 4$, polar se $\log K_{ow} < 1,5$ (Lemière *et al.*, 2001).

A polaridade de um poluente vai influenciar a maneira como ele se fixa no solo, nomeadamente sobre a matéria orgânica. Vai influenciar o modo como é removido pela água da chuva ou é extraído pelas operações de despoluição. Devido aos valores elevados de K_{ow} , os HAPs poderão ser facilmente extraídos por solventes orgânicos ou tensoactivos.

A hidrofobicidade aumenta quanto maior é o número de anéis aromáticos e a volatilidade dos HAPs de menor peso molecular. Devido às suas propriedades hidrofóbicas, os HAPs mostram uma forte tendência para serem adsorvidos nas superfícies do solo, o que dificulta a sua biodegradação.

Este coeficiente influi também sobre a biodisponibilidade dos HAPs e sobre o seu potencial de bioacumulação, permitindo estimar a migração dos HAPs através dos lípidos. Estas propriedades estão fortemente correlacionadas com a massa molar dos HAPs considerados.

Os valores de K_{ow} dos HAPs são relativamente elevados, o que indica um forte potencial de adsorção sobre as partículas minerais, mas também sobre a matéria orgânica dos solos.

Coefficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc})

O coeficiente de partição carbono orgânico/água dos solos (K_{oc}) define a distribuição de um composto entre as fases sólida e líquida de um solo. Caracteriza-se por indicar a tendência dos HAPs se ligarem à matéria orgânica do solo (Rollin *et al.*, 2005). Quanto mais elevado é K_{oc} , mais o composto tem tendência para se fixar à matéria orgânica que está presente em proporções variáveis nos solos.

Volatilização

A volatilidade de um composto orgânico é definido pela sua constante de tensão de vapor a 20 °C. A tensão de vapor é a pressão parcial de um composto na fase gasosa, em equilíbrio entre um sólido puro ou um líquido puro. Ela é função da temperatura e exprime-se em Pa. Existe uma relação entre a tensão de vapor e o ponto de ebulição de um composto orgânico: quanto menor é a tensão de vapor, mais elevado é o ponto de ebulição.

Um composto é considerado como volátil se o seu ponto de ebulição é inferior a 200 °C. Os valores de K_h (constante de Henry) correspondentes são superiores a 10.

Um composto é considerado como semivolátil se o seu ponto de ebulição está compreendido entre 200 °C e 500 °C. Os valores de K_h correspondentes são inferiores a 100; neste caso, os fenómenos de adsorção no solo têm um papel fundamental.

A volatilidade de um poluente influi no modo como este se infiltra no solo e como se liberta por evaporação.

A volatilização e a solubilização das fracções mais leves, ou seja, compostos com menor peso molecular e menor pressão de vapor, tendem a tornar a massa remanescente de hidrocarbonetos mais densa e menos móvel (EPA, 1996).

5.1.6 Propriedades químicas

Os HAPs classificam-se em três grupos, em função do número de anéis aromáticos que contêm e das suas massas molares (Rollin *et al.*, 2005):

- HAPs de pequenas massas molares (152-178 g/mol, 2 a 3 anéis); naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, antraceno e fenantreno – solubilidade e volatilidade elevada;
- HAPs de massas molares intermédias (202 g/mol, 4 anéis): fluoranteno, pireno;
- HAPs de massas molares elevadas (228-278 g/mol, 4 a 6 anéis): benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)pirileno, indeno(1,2,3-cd)pireno – de forte adsorção.

5.2 Identificação e caracterização das fontes de HAPs em áreas florestais queimadas

5.2.1 Introdução

O fogo é um fenómeno físico e químico descrito como uma reacção de combustão a temperaturas elevadas que resulta da rápida combinação de um comburente com um combustível caracterizando-se pela emissão de calor, luz e geralmente chamas (Statheropoulos *et al.*, 2007; Leitão, 2007). Os fogos florestais tem normalmente como comburente o oxigénio e como combustível, no caso de uma área florestal a própria floresta, e principalmente a sua componente vegetal, como o húmus, as espécies herbáceas, arbustivas e as árvores. A quantidade de combustível disponível depende do seu arranjo estrutural, distribuição de humidade no complexo-combustível e intensidade do fogo criada pelas condições meteorológicas (Fernandes *et al.*, 2002).

5.2.2 Fases de desenvolvimento de um fogo florestal

Leitão (2007) distingue quatro fases no desenvolvimento de um fogo florestal: pré-ignição, ignição, combustão com chama e combustão sem chama. Também Statheropoulos *et al.* (2007) identificam 4 fases no desenvolvimento de um fogo florestal e que são: pré-ignição, *flaming* (combustão completa com chamas), *smouldering* (combustão incompleta com pequenas chamas ou sem chamas) e *glowing* (combustão incandescente).

A fase *flaming* é caracterizada pela combustão com chamas altas (temperaturas de 340 °C ou maiores); a fase *smouldering*, com temperaturas mais baixas sendo caracterizada pela combustão incompleta, sem chamas ou com pequenas chamas onde a conversão pirolítica da biomassa, sem oxigénio, predomina (Radojevic, 2003; Reid *et al.*, 2005; Leitão, 2007; Statheropoulos *et al.*, 2007).

A maior parte das emissões têm lugar durante os estágios *flaming* e *smouldering* (Radojevic, 2003). Estes dois estágios são bastante diferentes na aparência, tipo de elementos químicos envolvidos nas reacções e nos produtos emitidos.

Para simplificação de exposição distinguem-se neste relatório 4 fases de combustão no desenvolvimento de um fogo florestal representando um complexo processo de reacção em cadeia e que são: pré-ignição, ignição, propagação, combustão contínua e declínio das chamas Fig. 21. Nestas reacções em cadeia a ignição é um processo iniciador, a propagação um processo de ramificação e a extinção um processo terminal (Leitão, 2007). As reacções começam por absorver calor, ou seja são endotérmicas (pré-ignição), mas à medida que a temperatura do combustível aumenta, a decomposição torna-se exotérmica e auto-sustentada (combustão) (Fernandes *et al.*, 2007).

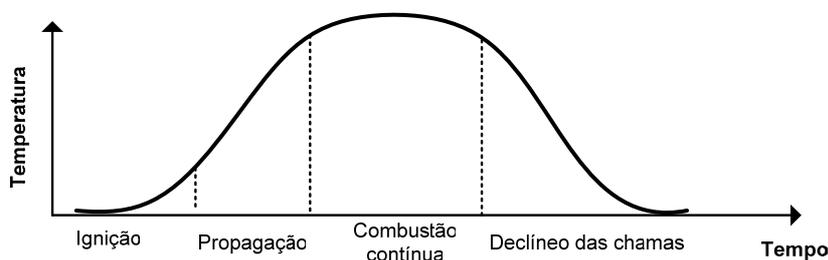


Fig. 21 - Curva típica de desenvolvimento de um fogo florestal

Para que a combustão tenha início (ignição) (Fig. 21) é necessário que uma fonte de calor eleve a temperatura do combustível ao ponto de inflamação. O início da queima dos combustíveis processa-se através de reacções endotérmicas, definidas como de pré-aquecimento e pirólise. A pirólise é um processo de degradação térmica, provocando a decomposição química por acção do calor durante as quais os materiais lenhosos situados além da frente das chamas são aquecidos, desumidificados e parcialmente destilados (Leitão, 2007).

A ignição corresponde ao processo transitório que conduz à combustão (Leitão, 2007), ou seja a ignição é o processo de pôr a arder o combustível (Fernandes *et al.*, 2007). Quando uma fonte de calor é aplicada ao combustível, componentes como óleos essenciais e água são volatilizados e os hidratos de carbono (essencialmente celulose) começam a decompor-se produzindo gases inflamáveis (Fernandes *et al.*, 2007) dando-se a combustão dos produtos da pirólise (gases e vapores) em contacto com o ar (Statheropoulos *et al.*, 2007). Os produtos são aquecidos até ao ponto de ignição (*e.g.* chamas na frente de fogo), atingindo temperaturas na ordem dos 325-350 °C. Carvalho (2005) refere que a ignição dá-se quando se iniciam reacções exotérmicas (a combustão) com libertação das substâncias voláteis, de onde resulta vapor de água e anidrido carbónico (CO) como produtos da reacção. Se essa combustão não for completa (deficiência de oxigénio), uma parte das substâncias voláteis condensar-se-á sem arder, formando gotículas sólidas ou líquidas que ficam em suspensão no ar, constituindo o fumo. Quando a combustão é incompleta ocorre a formação de CO, hidrocarbonetos e outros gases. A duração desta fase está condicionada fundamentalmente pela qualidade e quantidade do material combustível. Nesta fase, a combustão activa-se rapidamente transmitindo-se aos combustíveis vizinhos (propagação). O processo de propagação é contínuo correspondendo a uma elevação gradual da temperatura na zona do fogo. Os combustíveis finos dominam a propagação do fogo e as características das chamas. Os materiais grosseiros, mesmo quando envolvidos na combustão, pouco contribuem para a frente das chamas (Fernandes *et al.*, 2002).

A combustão por sua vez é o processo auto-sustentado de oxidação do combustível com

libertação de energia que sucede à ignição (Fernandes *et al.*, 2007). O calor libertado pela reacção de combustão acelera a taxa de formação de produtos da pirólise, produzindo grandes quantidades de gases, que se oxidam, incrementando a combustão (Statheropoulos *et al.*, 2007). Durante esta fase a temperatura mantém-se praticamente constante e no seu ponto máximo. É comum existir combustível ainda em grande quantidade, sendo o fogo controlado pela quantidade de oxigénio disponível. Nesta fase, a zona mais activa da reacção, a chama, leva à oxidação completa ou parcial dos voláteis. A combustão liberta muitos gases, aglomera outros (que têm maior massa molar), produzindo a fuligem, e condensa outros, produzindo alcatrões e líquidos. O fumo que se observa a sair da zona de reacção é constituído por vapor de água condensado e partículas sólidas. Um fumo branco pode dever-se à elevada humidade presente no combustível, ou significa que a combustão é completa, enquanto um fumo preto indica que a combustão é incompleta (Leitão, 2007).

Numa combustão com chama, a zona da chama é especialmente importante, por ser o local do fogo onde a actividade química é mais intensa e complexa.

A combustão sem chama, ou incandescente (*glowing*), começa quando a maior parte das substâncias voláteis foi expelida da componente celulósica do combustível, restando apenas um invólucro carbonoso (Reid *et al.*, 2005; Leitão, 2007). À medida que o combustível vai sendo consumido, as chamas vão diminuindo de intensidade e conseqüentemente a taxa de libertação de calor diminui. Os gases continuam a ser produzidos pelo processo da pirólise, mas a taxa de emissão de voláteis e as temperaturas não são suficientemente elevadas para manter a combustão (Johnson, 1999 *in* Statheropoulos *et al.*, 2007). Nesta fase a maioria dos gases voláteis foram queimados e o oxigénio em contacto com a superfície do combustível carbonizado. Assim que o combustível é oxidado, este arde com características incandescentes, até que a temperatura seja reduzida de tal forma que a combustão não pode continuar, ou até que o material combustível seja consumido.

5.2.3 Emissão de substâncias contaminantes pelos fogos florestais

5.2.3.1 Introdução

Os fogos florestais são tidos como uma fonte importante de libertação de gases quimicamente activos e material particulado. Durante a combustão incompleta, poluentes gasosos e partículas sólidas são emitidos, ao mesmo tempo vários compostos são libertados, quer na fase sólida (fuligem, cinzas), quer na fase gasosa (fumo, emissão de partículas), e em líquidos condensados (Kemal *et al.*, 2001; Graham *et al.*, 2002; Alcanzare, 2002; Reid *et al.*, 2005).

5.2.3.2 Composição do fumo

O fumo resultante da combustão de biomassa florestal é um sistema coloidal composto por uma mistura de partículas sólidas ou líquidas (material particulado) suspensas no ar (aerossol),

apresentando-se as dimensões das partículas predominantemente na faixa submicrométrica (Johnson, 1999 in Statheropoulos *et al.*, 2007).

A matéria orgânica constitui a fracção principal de aerossóis no fumo, contabilizando 90% da massa total do aerossol, numa mistura altamente complexa de compostos, cobrindo uma larga escala de estruturas moleculares, de propriedades físicas e reactividade. Basicamente, o fumo com origem nos fogos, contem vapor de água, gases, VOC (Compostos Voláteis Orgânicos) como os hidrocarbonetos, SVOC (Compostos Semi-Voláteis Orgânicos), por exemplo os HAPs e partículas. Nos gases estão incluídos o CO₂, CO e compostos de azoto (NO_x e NO₂). Também são encontrados óxidos de enxofre SO_x (especialmente SO₂) e NH₃. Para o caso do enxofre, devido ao seu baixo teor na biomassa, em muitos casos estas emissões são desprezadas (Pinto *et al.*, 1998; Schauer *et al.*, 2001 Statheropoulos *et al.*, 2007). Algumas das emissões gasosas causam efeitos locais, regionais e globais, tais como: chuva ácida (SO₂ e NO_x), efeito estufa (CO₂, CH₄ e NO₂) e rarefacção da camada de ozono (SO₂ e NO_x).

5.2.3.3 Origem e distribuição de HAPs na atmosfera

Os HAPs presentes na atmosfera têm origem na combustão (natural e antropogénica) e volatilização (solo, vegetação e outras superfícies) e estão distribuídos entre a fases gasosa e particulada, dependendo a sua concentração em cada uma das fases das condições atmosféricas, tais como a temperatura e a humidade relativa (Maliszewska-Kordybach, 1999; Vione *et al.*, 2004; Keshtkar *et al.*, 2006) da precipitação e do peso molecular dos compostos (Conde *et al.*, 2005).

Os HAPs são emitidos principalmente na forma gasosa, mas uma porção significativa, como os HAPs mais pesados, estão associados às partículas finas carbonadas. O naftaleno, o fenantreno, o antraceno e o pireno são encontrados na fase gasosa, o benzo(a)antraceno e o criseno dividem-se entre a fase particulada e gasosa enquanto o benzo(b)fluranteno, o benzo(k)fluranteno, o benzo(a)pireno, o indeno(1,2,3-c,d)pireno e o benzo(g,h,i) pirileno encontram-se preferencialmente na fase de partículas (Conde *et al.*, 2005).

Os HAPs com cinco anéis, caracterizados por uma temperatura elevada de condensação, são transportados por via aérea adsorvidos nas partículas. De baixa mobilidade estes HAPs estão sujeitos à deposição rápida e retenção perto da fonte (Maliszewska-Kordybach, 1999). Os hidrocarbonetos com 4 anéis (como o pireno e o fenantreno) pode ser encontrados em ambas as fases sendo mais susceptíveis à influência dos factores ambientais.

5.2.3.4 Níveis de concentração de HAPs no fumo

Vários estudos têm mostrado (Vasconcellos *et al.*, 1998; Schauer *et al.*, 2001) que durante a

combustão de biomassa em atmosfera redutora são libertados Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs). Os HAPs, de baixo peso molecular (2 a 4 anéis) compõem 80 a 90% das emissões. Níveis elevados de naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno e pireno foram detectados, enquanto HAPs como o benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, e dibenzo(a,h)antraceno são libertados em baixas concentrações.

Os compostos de HAPs observados no fumo resultante da queima de troncos (resíduos de madeira) e de agulhas de pinheiro em laboratório incluem as seguintes espécies: antraceno, antantrenodibenzopireno, benz[a]antraceno, 1,2-benzantraceno benzo(a)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(b,j,k)orantenos, benzofluoranteno, benzo(ghi)fluoranteno, benzo[ghi]perileno, criseno, metilantracenos, dibenzantraceno dibenzfenantrenos, fluoranteno, indenopireno, fenantreno, perileno e pireno.

Os compostos de HAPs sintetizam-se a partir de fragmentos de carbono em grandes estruturas moleculares em ambientes com baixo conteúdo em oxigénio, como ocorre no interior das chamas, na região rica em combustível. Se a temperatura não é adequada para que os compostos se decomponham ao sair de chama, libertam-se para a atmosfera, condensam-se ou adsorvem-se na superfície das partículas. Sabe-se que muitos sistemas de combustão produzem compostos de HAPs que a queima de combustíveis florestais é considerada uma das suas fontes. A taxa de emissão de HAPs é muito mais elevada num intervalo de temperatura de 500 a 800 °C.

Conde *et al.* (2005) concluíram que as quantidades médias de HAPs encontradas em 76 amostras de fumo produzido pela combustão em laboratório de 4 tipos de biomassa combustível (madeira de pinheiro, agulhas de pinheiro, peras Prickley, casca de amêndoa) são condicionadas pelo tipo de matéria vegetal queimada e pelo recipiente usado na queima, porque estes factores influenciam a quantidade de monóxido de carbono e, em menor grau, a temperatura do processo de combustão.

No Quadro 15 podem observar-se valores médios de HAPs encontrados por Conde *et al.* (2005) em amostras de fumo produzidas pela combustão de troncos e agulhas de pinheiro. Nas diferentes amostras analisadas, observa-se que os três HAPs mais abundantes são o naftaleno, o acenaftileno e o fenantreno. Segundo os mesmos autores quando a temperatura ou a concentração de CO diminui, a quantidade de HAPs decresce consideravelmente e, além disso, o tipo de combustão utilizado torna-se menos importante. Em todo o caso, apesar da grande variabilidade de HAPs produzidos pela queima de matéria vegetal, o processo de combustão deve ocorrer de tal maneira que os mecanismos que regulam a formação dos diferentes HAPs durante a pirólise e a pirosíntese são basicamente os mesmos. Independentemente do material a ser queimado, verifica-se que a uma determinada temperatura os HAPs formados são semelhantes. Deste modo, o tipo de HAPs formado parece depender mais das condições de combustão do que do tipo de material.

Em geral, o naftaleno e os derivados alquilados são favorecidos na formação de HAPs, e

representam mais de 85% do total de hidrocarbonetos no fumo. Os HAPs com três anéis representam 11% a 39%. Na formação progressiva de HAPs, os formados com quatro anéis representam 3% a 16% do total. A correlação elevada entre o naftaleno e os diferentes tipos de HAPs indica que o naftaleno é um precursor de outros HAPs, e também que a sua concentração constitui um índice que pode ser usado para estabelecer um índice total de HAPs no fumo formado pela combustão de biomassa.

Quadro 15 - Valores médios ($\mu\text{g m}^{-3}$) de HAPs analisados em amostras de fumo produzido pela combustão de madeira e agulhas de pinheiro

Elemento	Madeira de pinheiro	Agulhas de pinheiro
	($\mu\text{g m}^{-3}$)	($\mu\text{g m}^{-3}$)
Naftaleno	707	694
Acenaftileno	178	128
Acenafteno	25	16
Fluoreno	111	78
Antraceno	51	28
Fenantreno	233	126
Fluoranteno	27	24
Pireno	22	22
Benzo(a)antraceno	22	16
Criseno	19	10
Benzo(a)pireno	14	10
Benzo(b)fluoranteno	22	17
Dibenzo(a,h)antraceno	n.d.	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.
Benzo(ghi)pirileno	4	3
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	2

Os resultados são obtidos em condições normais (25 °C e 1 atm)

n.d. - não detectado

Fonte: Conde *et al.*, 2005

5.2.3.5 Taxas de emissão de HAPs

Estudos desenvolvidos por Schauer *et al.* (2001) tiveram como objectivo avaliar a emissão de compostos orgânicos pela combustão de madeira de pinho, carvalho e eucalipto e determinar os perfis de compostos orgânicos das emissões para cada tipo de madeira, incluindo os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs).

No Quadro 16 são apresentados os resultados das taxas de emissão individuais de alguns compostos orgânicos analisados na combustão dos três tipos de madeira.

Quadro 16 - Taxas de emissão de compostos orgânicos (mg/kg de madeira queimada) (Schauer *et al.*, 2001)

	Pinheiro		Carvalho		Eucalipto	
	Fase gasosa	Fase partículas	Fase gasosa	Fase partículas	Fase gasosa	Fase partículas
n-alcanos						
Metano	4120		n.d.		n.d.	
Etano	428		n.d.		n.d.	
Propano	169		n.d.		n.d.	
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos aromáticos (HAPS)						
Benzeno	383		n.d.		n.d.	
Tolueno	158		n.d.		n.d.	
Etilbenzeno	22,9		n.d.		n.d.	
o-xileno	18,1		n.d.		n.d.	
Naftaleno	227		n.d.		n.d.	
2-metilnaftaleno	15,0		9,61		5,69	
dimetilnaftaleno	13,8		11,5		7,24	
Acenaftileno	18,6		10,8		9,99	
Acenafteno	2,02		1,15		0,893	
Fluoreno	4,44		3,83		2,61	
Fenantreno	15,7	0,673	9,19	0,0695	8,14	0,0683
Antraceno	3,44	0,228	2,13	0,0230	1,76	0,0061
3-metilfenantreno	1,21	0,289	0,983	0,054	0,802	
2-metilfenantreno	1,86	0,412	1,31	0,088	1,00	
2-metilantraceno	1,06	0,298	0,680	0,035	0,517	
9-metilfenantreno	1,50	0,466	1,22	0,065	0,881	
Fluoranteno	3,05	3,95	3,61	1,20	3,75	0,509
Acefenantrileno	0,961	1,88	1,16	0,575	1,35	0,292
Pireno	1,87	3,78	2,40	1,23	2,70	0,585
Benze(ghi)fluoranteno	0,082	0,838	0,048	0,419	0,007	0,354
Benzo(a)antraceno		1,22		0,630	0,032	0,533
Benzo(k)fluoranteno		0,671		0,303		0,286
Benzo(b)fluoranteno		0,790		0,400		0,327
Benzo(j)fluoranteno		0,466		0,073		0,121
Benzo(e)pireno		0,459		0,231		0,212
Benzo(a)pireno		0,712		0,254		0,301
Pirileno		0,111		0,019		0,020
Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno		0,224		0,018		0,010
Indeno(1,2,3-cd)pireno		0,518				0,168
Benzo(ghi)pirileno		0,437				0,173

Pode verificar-se no Quadro 16 que as taxas de emissão do fenantreno e do antraceno no conjunto das três amostras foram em média 11,2 e 2,5 mg kg⁻¹, respectivamente. O metil- e o dimetil- homólogos destes HAPs foram emitidos em quantidades significativas com taxas de emissão de 7,6 e 2,2 mg/kg.

5.3 Concentração e distribuição de HAPs no solo

5.3.1 Introdução

Embora se saiba que os HAPs se formam durante o processo combustão e concentrações elevadas destes poluentes fossem encontradas nas emissões e nas partículas emitidas pelos fogos, existe muito pouca investigação sobre a presença de HAPs nas cinzas e solos florestais (Rey-Salgueiro *et al.*, 2004) bem como os hidrocarbonetos existentes nos solos são afectados pelos fogos florestais ou pelas cinzas (Falcón *et al.*, 2006). Coloca-se a hipótese de que o aumento do pH do solo a seguir a um incêndio incrementa a dissolução da matéria orgânica e como tal a mobilização e redistribuição dos HAPs no solo associados à matéria orgânica.

Vários autores referem que os HAPs encontram-se presentes na maioria dos solos devido à sua ubiquidade e persistência nos diferentes ecossistemas. Devido às elevadas taxas de deposição e intercepção, os solos das florestas recebem particularmente inputs elevados de contaminantes orgânicos da atmosfera que se acumulam principalmente na camada orgânica (Wilcke, 2000; Rey-Salgueiro *et al.*, 2004). Uma vez emitidos na atmosfera, os HAPs podem depositar-se sob a forma seca (vapor ou particulada) ou húmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) sobre os recursos hídricos e solos.

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAPs), formados durante o processo de combustão ficam adsorvidos nas partículas de cinzas as quais constituem um importante meio de transporte através dos poros do solo de poluentes orgânicos para os sistemas aquáticos. A adsorção de HAPs nas partículas de cinzas, tem uma importante implicação no transporte e destino no ambiente (Low *et al.*, 1988).

Os teores de HAPs vinculados a fontes naturais como os incêndios florestais são da ordem de 0,1 a 1 mg/kg de solo para a soma dos 16 HAPs, considerados como poluentes pela US EPA. Os solos das florestas, geralmente ricos em matéria orgânica, apresentam valores um pouco mais elevados, da ordem de 10 mg/kg. Verifica-se também que os teores em HAPs são 2 a 6 vezes superiores nos solos de terrenos arborizados relativamente aos que se encontraram em terrenos nus; esta diferença pode ser atribuída à síntese e/ou à acumulação da poluição atmosférica pela vegetação (Rollin *et al.*, 2005). Wilcke, 2000 refere também que as concentrações individuais de HAPs nos solos produzidos por processos naturais como fogos florestais e emissões vulcânicas foram estimados numa escala 1 - 10 mg/kg.

5.3.2 Origem dos HAPs nos solos

Com base no peso molecular, os HAPs podem ser divididos em dois grupos: aqueles com baixas massas moleculares, que possuem dois ou três anéis aromáticos (petrogénicos) e os massas moleculares elevadas (pirotécnicos), compostos por quatro a seis ou sete anéis aromáticos (Zunzum *et al.*, 2002).

A possível origem dos HAPs nos solos pode ser avaliada através de rácios (índices geoquímicos) calculados entre compostos individuais de HAPs (Olivella *et al.*, 2006; Yunker *et al.*, 2002). A utilização dessas razões está baseada na temperatura de formação dos HAPs, tendo-se em conta a estabilidade química individual de cada composto (Meire *et al.*, 2007). Yunker *et al.*, 2002, referem que a contribuição antropogénica de HAPs derivados de combustão antropogénica (fogos florestais) é normalmente inferida pelo aumento na proporção de compostos menos estáveis termodinamicamente, quando comparados com compostos mais estáveis. Os HAPs com massa molecular 202 (pireno e fluoranteno) e (benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3cd)pireno) são bons indicadores, por exemplo, na distinção entre fontes de origem petrogénicas vs. pirolíticas. Também os HAPs com massa molecular 178 são usados para distinguir entre origens petrogénicas e pirolíticas (Yunker *et al.*, 2002; Olivella *et al.*, 2006; Fronza, 2006). Por outro lado Brito *et al.*, 2006 citado por Meire *et al.*, 2007, referem que massas moleculares de 228 (i.e. criseno e benzo(a)antraceno) e 278 (i.e. dibenzo(a,h)antraceno) apresentam baixa capacidade como indicadores de origem. A razão fenantreno/antraceno (Fenan/Antrac) é utilizada para identificar as origens de HAPs. O fenantreno é termodinamicamente mais estável que o antraceno e ocorre em maior concentração no petróleo, enquanto que o antraceno é normalmente associado a fontes pirolíticas, como incêndios florestais. Valores acima de 10 indicam origens petrogénicas e abaixo de 10 fontes pirogénicas. A razão fluoranteno/pireno (FI/Pi) estabelece a temperatura de combustão. Valores maiores que 1 indicam uma combustão com alta temperatura (pirolítica), enquanto valores abaixo de 1 indicam que a combustão ocorreu a temperaturas mais baixas (Veiga, 2003). O fluoranteno é termodinamicamente menos estável que o pireno, e a predominância de fluoranteno sobre pireno nos solos é classicamente atribuída a origens pirolíticas com altas temperaturas de combustão (Veiga, 2003). O rácio fluoranteno (massa molecular 202) por fluoranteno mais pireno (FI/FI+Pi) com valor igual a 50 define o ponto de transição petrogénico/pirolítico (Budzinski *et al.*, 1997 citados por Yunker *et al.*, 2002). A razão FI/FI+Pi é acima de 50 para fontes petrogénicas e abaixo de 50 para as fontes pirogénicas.

O Quadro 17 sintetiza alguns dos rácios geoquímicos usados na avaliação da origem dos HAPs neste relatório.

Quadro 17 - Rácios geoquímicos utilizados na avaliação da origem dos HAPs

Rácios geoquímicos	Origem
FI/FI+Pi < 0,4	Petrogénica*
FI/FI+Pi entre [0,4; 0,5]	Pirolítica*: combustão de petróleo
FI/FI+Pi > 0,5	Pirolítica*: combustão de carvão, vegetação, madeira
FI/Pi < 1	Petrogénica*
FI/Pi > 1	Pirolítica*: combustão de carvão, vegetação, madeira
BaA/BaA+Cri < 0,2	Petrogénica*
BaA/BaA+Cri entre [0,2; 0,35]	Mistura de fontes*
BaA/BaA+Cri > 0,35	Pirolítica*
BaA/Cri ≤ 0,4	Petrogénica*
BaA/Cri > 0,9	Pirolítica*: combustão de carvão, vegetação, madeira

Rácios geoquímicos	Origem
Fe/An > 15	Petrogénica*
Fe/An < 10	Pirolítica*: combustão de carvão, vegetação, madeira
An/An+Fe < 0,1	Petrogénica*
An/An+Fe > 0,1	Pirolítica*
Fl = Fluoranteno; Pi = Pireno	* Yunker <i>et al.</i> , 2002
BaA = Benzo(a)antraceno; Cri = Criseno;	Fe = Fenantreno; An = Antraceno

5.4 Outros elementos químicos originados pelos fogos florestais

5.4.1 Introdução

O objectivo da análise de outros parâmetros químicos nos solos e nas águas de áreas sujeitas a fogos florestais foi, em complemento ao estudo dos HAPs atrás apresentado, identificar que outros parâmetros poderiam ser alterados pelos incêndios florestais, vindo posteriormente a reflectir-se na qualidade dos solos e das águas da bacia hidrográfica.

Procurou-se analisar a origem dessas alterações, isto é, se são resultantes da própria produção de cinzas ou da alteração da estrutura e das condições de equilíbrio do solo induzidas pelo fogo. Foram analisados os meios para os quais essas alterações se manifestaram com maior intensidade (cinzas, solos, águas subterrâneas e águas superficiais), as concentrações observadas e a duração das mesmas.

Os trabalhos de Bitner *et al.* (2001) e de Ranalli (2004) constituem uma importante síntese de diversos trabalhos científicos publicados sobre os efeitos dos fogos na qualidade das águas. O primeiro é relativo a um vasto conjunto de elementos químicos encontrados nas águas, enquanto que o segundo se concentra apenas em alterações na concentração de nutrientes e apenas em águas superficiais. A secção seguinte apresenta uma breve síntese da teoria desses dois trabalhos de forma a enquadrar e a justificar a selecção de parâmetros a monitorizar efectuada para este trabalho, bem como a melhor compreender os resultados obtidos.

5.4.2 Relevância da alteração da qualidade da água em fogos florestais

Os efeitos dos fogos florestais na alteração da qualidade da água dependem da forma como as características do fogo (frequência, intensidade, duração e abrangência espacial) interagem com as características da bacia hidrográfica (clima, topografia, tipo de solo, geologia, ocupação do solo e percentagem de vegetação queimada). Segundo Ranalli (2004), os efeitos são mais acentuados para os seguintes casos:

- fogo com elevada severidade que permita queimar grandes quantidades de matéria orgânica;

- ventos fortes durante o fogo;
- precipitação elevada após o incêndio;
- relevos acentuados na bacia hidrográfica;
- solos com baixa capacidade de troca catiónica,

Além das consequências directas dos incêndios na alteração da qualidade da água, a formação de uma camada orgânica hidrofóbica no solo é responsável pela diminuição da capacidade de infiltração do mesmo e pelo consequente aumento do escoamento e das substâncias dissolvidas na água.

As interações entre as características do fogo e a bacia hidrográfica onde se insere são complexas e muito variáveis levando inclusive a que diferentes fogos numa mesma bacia possam produzir efeitos muito díspares na qualidade da água. Não obstante, os diferentes estudos realizados sobre esta temática apresentaram efeitos similares no que diz respeito a alterações físico-químicas dos solos e das águas que se procuram sistematizar no Quadro 18, referindo os principais elementos inorgânicos e metais. Neste trabalho não são referidos os radionuclídeos do céσιο, cloreto e iodo que também são apontados no trabalho elaborado por Bitner *et al.* (2001).

Quadro 18 - Síntese das alterações da qualidade dos solos e águas como resultado de fogos florestais

PARÂMETRO	ALTERAÇÃO VERIFICADA	ORIGEM
Carbono (C ou MO)	Solos: ↗ e ↘; Água: ↗	Cinza e queima do solo
Cálcio (Ca)	Solos e água: ↗	Cinza e solo
Magnésio (Mg)	Solos e água: ↗	Cinzas
Sódio (Na)	Solos: ↗ e ↘	-
Potássio (K)	Solos: ↗ e ↘; água: ↗	Cinzas e solo
Azoto (N)	Solos: ↗ (fogos baixa intensidade) e ↘ (fogos intensos); Água: ↗ e ↘	Cinzas
Sulfato (SO ₄)	Solos e água: ↘	-
Fósforo (P)	Solos e água: ↗	Cinzas
Manganés (Mn)	Solos e água: ↗	Cinzas de resinosas; quebra de complexos orgânicos de Mn do solo
Cobre (Cu)	Solos: ligeiro ↗	Mobilizado pela queima
Zinco (Zn)	Solos: ligeiro ↗	Mobilizado pela queima

NOTA: ↗ aumento da concentração; ↘ diminuição da concentração; ⇐ concentração sem alterações

O aumento do carbono, ou de matéria orgânica, nas águas de escorrência após um incêndio resulta da própria queima de matéria vegetal, pelo que depende do grau e da intensidade do fogo. Por outro lado, verifica-se poder haver alguma diminuição da quantidade de carbono no solo como resultado da combustão da matéria orgânica do solo superficial. Excesso de carbono orgânico dissolvido (COD) constitui um problema para as ETA por causa da potencial formação de trihalometanos através da aplicação de cloro à matéria orgânica dissolvida. A reacção do COD com o cloro também pode causar a diminuição do cloro residual nos sistemas de distribuição.

O aumento de catiões (Ca, Mg, K e, em alguns casos, Na) nas águas de escorrência de

áreas queimadas tem origem nas cinzas e nos solos superficiais. Este aumento (de cerca de 4 a 5 vezes, segundo alguns autores) faz-se sentir principalmente no primeiro ano após o incêndio. Nos anos seguintes observa-se uma diminuição das concentrações por diluição com a precipitação. Os catiões nas cinzas aparecem sob a forma de óxido (e também de carbonato para o caso do Ca) pelo que a sua migração depende muito das condições de pH do meio e da capacidade de troca catiónica dos solos. Efectivamente, os elementos que aparecem sob a forma de óxidos são solúveis na água, podendo infiltrar-se para camadas mais profundas do solo até atingir a zona saturada, mas os carbonatos apenas são solúveis em condições de pH baixo, condições geralmente opostas às existentes em áreas ardidas. No caso do K há, ainda, registos de decréscimos nas suas concentrações devido à sua retenção por parte das plantas sobreviventes ao incêndio.

O incremento de azoto nas águas, em geral sob a forma de nitrato ou de amónia, como resultado de incêndio foi registado em diversos casos de estudo, dependendo da intensidade e duração do fogo. O oposto também foi reportado. Em geral o aumento de concentração em N é atribuído à diminuição da sua retenção pelo coberto vegetal extinto pelo fogo. A diminuição é atribuída a casos onde se registam incêndios de grande intensidade com volatilização do azoto do solo e, conseqüentemente, o seu desaparecimento.

As alterações nas concentrações em sulfatos têm-se revelado inconclusivas, por vezes com registos de ligeiros aumentos sem significado.

Tem sido observado um aumento na concentração de P nos solos e nas águas de áreas ardidas que é atribuído à sua mobilização pela queima e à redução das necessidades biológicas e dos processos de precipitação e fixação químicas do fósforo solúvel inorgânico. A presença de P nas águas é baixa na medida em que a sua propensão para ser lixiviado é pequena.

A presença de metais pesados, entre os quais o Mn, em áreas ardidas é atribuída às cinzas, em particular àquelas resultantes de plantas resinosas como as agulhas de pinheiros. Outros autores sugerem ainda que os incêndios criam condições favoráveis à mobilização de complexos de metais ligados à matéria orgânica do solo e à mobilização das formas reduzidas do metal. O Cu e Zn são outros dois metais pesados referidos como sendo mobilizados pelos processos de queima.

5.5 Valores orientadores para a gestão da qualidade dos solos e das águas subterrâneas e superficiais

5.5.1 Legislação portuguesa

A análise dos resultados obtidos é efectuada com base na legislação vigente. De acordo

com o Decreto-Lei 306/2007, de 5 de Setembro, relativo à qualidade da água destinada ao consumo humano, a soma da concentração de apenas quatro HAPs (benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e o indeno[1,2,3-cd]pireno) não pode exceder o valor de 0,10 µg/l.

5.5.2 Legislação canadiana e holandesa e americana para solos e águas subterrâneas

Para o caso dos solos e dos hidrocarbonetos individualmente nas águas, como em Portugal não existem limites estabelecidos, foram utilizados os valores de referência da legislação canadiana, legislação esta que foi adoptada pelo Instituto dos Resíduos em Portugal, a legislação holandesa e a legislação americana. Na Holanda, a legislação em vigor define dois parâmetros: o valor guia e o valor que implica intervenção. Este último valor indica a qualidade para a qual a funcionalidade do solo ou água, para utilização humana, animal ou vegetal, está seriamente comprometida. O valor guia indica os requisitos de qualidade necessários para a sustentabilidade do solo e águas em termos do seu uso para a vida humana, de animais e de plantas. A legislação do Canadá define um conjunto de valores-limite atendendo ao uso actual e posterior do solo (agricultura, uso residencial ou para parques, uso industrial ou comercial).

A identificação pela “National Priorities List” de alterações qualitativas e quantitativas, introduzidas no ambiente em diversas áreas dos Estados Unidos, em resultado da actuação das diferentes actividades socio-económicas, indústria, agricultura, pecuária e contaminação por efluentes domésticos, levou a que em 1991 a Agência de Protecção Ambiental Americana, EPA, desenvolve-se um estudo técnico e científico, com objectivo de: (1) identificar metodologias para apoio à identificação dos impactes ambientais; (2) atribuição de valores, às alterações ambientais, como resultado da sua interpretação e caracterização (EPA, 1994 e 1996a).

Em 1994, a EPA desenvolveu uma metodologia de avaliação do risco de contaminação em solos “Soil Screening Framework” com base em valores guia de substância contaminantes para solos, “Soil Screen Levels” (SSLs).

O cálculo do SSL de um contaminante no solo baseia-se no risco máximo aceitável. O critério utilizado pela EPA define que o nível aceitável de um contaminante no solo é aquele no qual existe um risco máximo de cancro de 10^{-6} , para as substâncias carcinogénicas.

Com base na metodologia SSLs, a estimativa da concentração do poluente nas águas subterrâneas tem em conta Factores de Diluição/Atenuação (DAF), considerando que os contaminantes presentes na solução do solo estão sujeitos a processos físicos, químicos e biológicos que tendem a diminuir a concentração que chega às águas subterrâneas. No entanto, apenas o processo físico de diluição é tido em conta, uma vez que não se conhece o comportamento dos processos biogeoquímicos no solo para a maioria dos contaminantes. Em locais com o nível do aquífero freático muito profundo, a EPA sugere o uso de modelos de transporte de massa.

Utiliza-se o DAF para calcular a concentração aceitável na solução do solo, a partir de uma concentração aceitável na água subterrânea. Assim, se a concentração aceitável (padrão de qualidade) de um dado contaminante na água subterrânea for 0,05 mg/l e o factor de Atenuação/Diluição for 10, então a concentração aceitável na solução do solo será 0,5 mg/l.

Segundo a metodologia do SSLs , o DAF pode ser calculado pela seguinte fórmula:

$$DAF = 1 + \left(\frac{K.i.d}{I.L} \right)$$

sendo K é a condutividade hidráulica do aquífero (m/ano); i o gradiente hidráulico (m/ano); d a profundidade da zona de mistura (m); I a taxa de infiltração (m/ano); L a extensão da fonte de contaminação, paralela com o fluxo da água subterrânea (m).

No Quadro 19 apresenta-se, para um cenário hipotético, os SSLs genéricos determinados pela EPA. O SSL foi calculado separadamente para as vias de exposição ingestão de solo e inalação e para níveis de migração para as águas subterrâneas, considerando os factores de diluição DAF = 1 (ou seja, sem diluição) e DAF = 20 (a concentração na água subterrânea é 20 vezes menor que na solução do solo).

Quadro 19 - Legislação Canadiana, Holandesa e Americana para solos e águas subterrâneas

Parâmetro	SOLOS						ÁGUAS SUBTERRÂNEAS				SOLOS		Migração para água subterrânea	
	Legislação Canadiana:			Legislação holandesa			Legislação canadiana	Legislação holandesa		Legislação americana	Ingestão de solos residencial	Ingestão industrial	DAF 20	DAF 1
	Uso agrícola	Uso residencial	Uso industrial	Objetivo	Intervenção	Potabilidade	Objetivo	Intervenção						
	mg/Kg						µg/l				mg/kg			
Acenafteno	15	15	15			20				3,4	37	570	29	
Acenafileno	100	100	130			310								
Antraceno	28	28	28			0,01				23	180	12	590	
Benzo(a)antraceno	6,6	6,6	6,6			0,2				0,6	2	2	0,08	
Benzo(ghi)pirileno	40	40	40			0,2								
Benzo(a)pireno	1,2	1,2	1,9			0,01		0,001	0,05	0,06	0,2	8	0,4	
Benzo(b)fluoranteno	12	12	18			0,2				0,6	2	5	0,2	
Benzo(k)fluoranteno	12	12	18			0,2		0,001	0,05	6	23	49	2	
Criseno	12	12	17			0,5		0,002	0,05	62	230	160	8	
Dibenzo(a, h)antraceno	1,2	1,2	1,9			0,2				0,06	0,2	2	0,08	
Fluoranteno	40	40	40			13		0,005	1	2,3	24	4,3	210	
Fluoreno	340	340	340	1	40	280				2,3	24	560	28	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3,8	3,8	3,8			2,5		0,0004	0,05	0,6	2	14	0,7	
Naftaleno	4,6	4,6	4,6			21		0,1	70	1,1	12	84	4	
Fenantreno	40	40	40			63		0,02	5					
Pireno	250	250	250			40				1,7	18	4,2	210	

6 Resultados

6.1 Solos

6.1.1 Introdução

Nas secções anteriores apresentou-se uma revisão bibliográfica na qual se pretendeu dar relevância ao estudo dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) em áreas florestais sujeitas a fogos, apresentando noções fundamentais sobre o problema da poluição por hidrocarbonetos dos solos e das águas, assim como as origens, as características e os efeitos dessa contaminação.

Nesta secção analisam-se e discutem-se os resultados. Particularmente, pretende-se verificar a presença de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) em amostras de solos e águas provenientes de áreas onde ocorreram fogos florestais e relacionar a presença ou ausência desses poluentes nessas áreas com as espécies florestais presentes, e.g., pinheiro (*Pinus pinaster* Aiton) e eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill) e com base nos resultados das análises químicas obter uma avaliação preliminar do potencial de contaminação que os HAPs resultantes dos incêndios podem representar para os solos e conseqüentemente para os recursos hídricos superficiais e subterrâneos.

Neste caso, o estudo recai sobre uma área queimada a 4 de Agosto de 2006, envolvente a Penhascoso, iniciando-se a sua monitorização cinco dias após a ocorrência do fogo florestal.

Para tal foram escolhidos 8 pontos de amostragem de água, sendo 1 numa charca, 2 em ribeiras, 3 em poços existentes, 1 num talhão de escoamento directo e 1 num furo de abastecimento de água (cf. Secção 4.4).

Não se verificou a presença de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) nas amostras de água recolhidas em 2006 e 2007, pelo que a apresentação e análise dos resultados não são considerados neste relatório. A elevada precipitação ocorrida após o fogo florestal poderá ter causado a diluição destes elementos o que explicará não se encontrarem HAPs nas amostras de água recolhidas.

Para a amostragem de solos foram seleccionados 4 pontos de amostragem na mesma área de Penhascoso (cf. Secção 4.4.2). As amostragens foram feitas até 5 cm de profundidade no solo, em 2006 e 2007, em parcelas sob coberto de pinheiros e eucaliptos queimados. O teor de hidrocarbonetos nos solos foi determinado pelo laboratório LQA - Ambiente e os resultados das análises químicas dos solos encontram-se no ANEXO 3.

Nas amostras de solos recolhidas em 2007 e analisadas pela LQA - Ambiente não se verificou existirem HAPs. Na secção seguinte apresentam-se os resultados relativos a 2006.

6.1.2 Concentração de HAPs nos solos

De modo a facilitar a visualização e interpretação dos resultados apresenta-se na Fig. 22 uma projecção dos resultados obtidos para os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) nas amostras de solo recolhidas na parcela com pinheiros, nos pontos PS2 e PS6, e na parcela com eucaliptos nos pontos PS4 e PS3, para os diferentes meses considerados. Os resultados obtidos após o fogo florestal e as primeiras chuvas são comparados e a sua evolução é interpretada.

Conforme se pode verificar pela análise da Fig. 22. pelo menos 10 dos 16 HAPs considerados prioritários pela US EPA – acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, criseno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno e pireno - foram identificados nas amostras de solos queimados recolhidos em 2006 na área de estudo de Penhascoso.

Numa primeira análise verifica-se que os valores registados para os HAPs individualmente são bastante inferiores aos esperados, nomeadamente quando comparados com os resultados apresentados por Wilck (2000), o qual refere que as concentrações individuais de HAPs nos solos produzidos por processos naturais como fogos florestais foram estimados numa escala de 1 - 10 mg/kg. Contudo, há que ter em consideração que o fogo da área em estudo foi (também) apagado pela água da chuva, com certeza responsável pela produção de escoamento e arrastamento de solos e cinzas.

Conforme se pode observar na Fig. 22 não se verificam diferenças significativas entre os teores individuais de HAPs encontrados para pinheiros e eucaliptos nos pontos PS2 e PS4, respectivamente. No entanto e comparando os resultados obtidos com a amostragem aleatória que se efectuou na parcela com pinheiros, verifica-se que nesta última se registou a presença de hidrocarbonetos que não se encontraram nas restantes amostragens. Estão neste caso o acenaftileno, antraceno e benzo(a)antraceno. Também os valores mais elevados do total de HAPs se registaram nas amostras aleatórias.

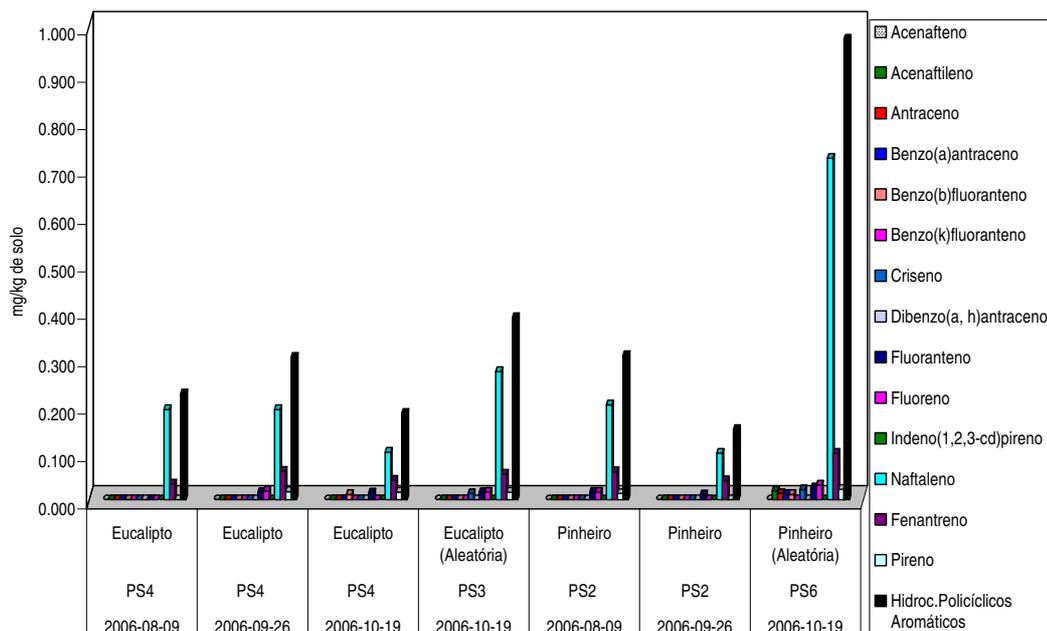


Fig. 22 - Resultados da qualidade dos solos na área de Penhascoso para os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAPs), no ano de 2006

Verifica-se que os níveis de HAPs na camada de 1 – 5 cm do solo queimado no ponto PS2 diminuíram quase para metade na amostragem realizada a 26 de Setembro (0,16 mg/kg) relativamente à amostragem feita 5 dias após o fogo florestal (0,30 mg/kg). Este declínio é provavelmente atribuído à possibilidade de escoamento, lixiviação ou mesmo volatilização para a atmosfera. Além disso, esse transporte poderá estar associado à dissolução da matéria orgânica devido ao aumento do pH, aumento atribuído à lixiviação da cinza alcalina. Kamens *et al.* (1988) citado por Olivella *et al.* (2006), referem que o processo de declínio dos HAPs no solo pode ser acelerado por condições climáticas adversas como temperaturas elevadas do ar e à humidade.

Em contrapartida o total de HAPs encontrados no ponto de amostragem PS4 (por baixo de um eucalipto queimado) em 25 de Setembro (0,30 mg/kg de solo) aumentou em mais de 35% relativamente à concentração verificada no mês anterior no mesmo local (0,22 mg/kg de solo). Tal poderá dever-se ao facto do ponto PS4 se situar na base da encosta e como tal poder haver acumulação de cinzas na água de escoamento com hidrocarbonetos nesse local. Já no mês seguinte (19 de Outubro) o valor registado diminuiu 61% relativamente à amostragem efectuada em 25 de Setembro, devido possivelmente ao facto de os HAPs terem sido transportados pela água de escoamento ou lixiviados.

Com base no mesmo gráfico é possível verificar que o naftaleno é o hidrocarboneto que se encontra em todas as amostras colhidas no ponto PS2 (pinheiros) e no ponto PS4 (eucaliptos). Constata-se serem as amostras aleatórias (PS3 e PS6) aquelas que apresentam os maiores valores para o naftaleno. No caso do ponto PS3 o valor encontrado é de 0,27 mg/kg de solo, enquanto no ponto PS6 ocorre o valor de 0,720 mg/kg. Tal poderá dever-se às elevadas taxas

de deposição e interceptação que os solos das florestas recebem particularmente de contaminantes orgânicos da atmosfera que se acumulam principalmente na camada orgânica durante os fogos florestais. De facto verifica-se que durante a combustão de troncos e das agulhas de pinheiro é o naftaleno que apresenta a maior taxa de emissão (227 mg/kg de madeira) (Schauer *et al.*, 2001). Também Conde *et al.*, 2005, verificaram que valores médios de naftaleno analisado em amostras de fumo produzido pela combustão de madeira e folhas de pinheiro de $707 \mu\text{g m}^{-3}$ e $694 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.

O fenantreno tal como o naftaleno encontra-se em todas amostras analisadas. O maior valor regista-se na amostragem aleatória efectuada na parcela com pinheiros (0,098 mg/kg de solo) o que parece ser justificado também pela taxa elevada de emissão com 15,7 mg/kg de madeira, verificada durante a combustão de troncos e folhas de pinheiro (Schauer *et al.*, 2001). Do mesmo modo Conde *et al.* (2005) referem que o fenantreno é, a seguir ao naftaleno, o hidrocarboneto que se apresenta em maior quantidade no fumo produzido pela combustão de troncos e agulhas de pinheiro (233 e $126 \mu\text{g m}^{-3}$).

Os resultados permitem retirar outras conclusões quanto ao tipo de hidrocarbonetos e suas concentrações, que se verificou serem influenciadas pelo tipo de vegetação queimada. Assim, o tipo hidrocarbonetos encontrados nas amostras de solo recolhidas na parcela com eucaliptos é inferior em número (10 hidrocarbonetos individuais) à parcela com pinheiros (7 hidrocarbonetos). Nas amostras de solo recolhidas no ponto PS6 (pinheiro - amostragem aleatória) encontraram-se para além do naftaleno (2 anéis), fenantreno (3 anéis), fluoreno (3 anéis), antraceno (3 anéis) e fluoranteno (4 anéis), pireno (4 anéis), benzo(b)fluoranteno (5 anéis), e criseno (4 anéis), comuns ao ponto PS3 (eucalipto – amostragem aleatória), hidrocarbonetos como o antraceno (3 anéis), o acenaftileno (3 anéis) e o benzo(a)antraceno (4 anéis).

Verifica-se também que os valores individuais registados para os HAPs encontrados nas amostras de solos analisadas são bastante inferiores aos valores guia apresentados pelas três legislações, canadiana, holandesa e americana (*cf.* Quadro 19).

6.1.3 Distribuição de HAPs no solo em função do número de anéis

A distribuição dos HAPs pelo número de anéis pode ser observada na Fig. 23 para as amostras de solos recolhidas na parcela com pinheiros. Em termos de compostos individuais de HAPs Fig. 23, para o ponto PS2 (pinheiro) em 9 de Agosto (5 dias após o fogo florestal) e depois de se ter verificado a ocorrência de precipitação no dia do fogo florestal e nos dias seguintes, é caracterizada pela predominância de HAPs de baixo peso molecular (152-178 g/mol) como o naftaleno (2 anéis) (0,200 mg/kg), fenantreno (3 anéis) (0,059 mg/kg), fluoreno (3 anéis) (0,016 mg/kg). Apesar da elevada solubilidade e volatilidade apresentada pelos elementos com 4 anéis, mesmo assim, encontram-se nesta amostragem hidrocarbonetos de massa moleculares intermédias (152-178 g/mol) como o fluoranteno (4 anéis) (0,016 mg/kg) e o pireno (4 anéis) (0,013 mg/kg). Como consequência as concentrações de naftaleno diminuiram

para 0,098 mg/kg, do fenantreno para 0,040 mg/kg, e do fluoranteno para 0,010 mg/kg no dia 26 de Setembro de 2006.

A presença de hidrocarbonetos com 5 anéis verificou-se apenas na amostra aleatória efectuada em 19 de Outubro de 2006 na parcela com pinheiros. O benzo(b)antraceno foi o hidrocarboneto encontrado o qual é caracterizado por apresentar uma massa molecular elevada (228-278 g/mol) e de forte adsorção.

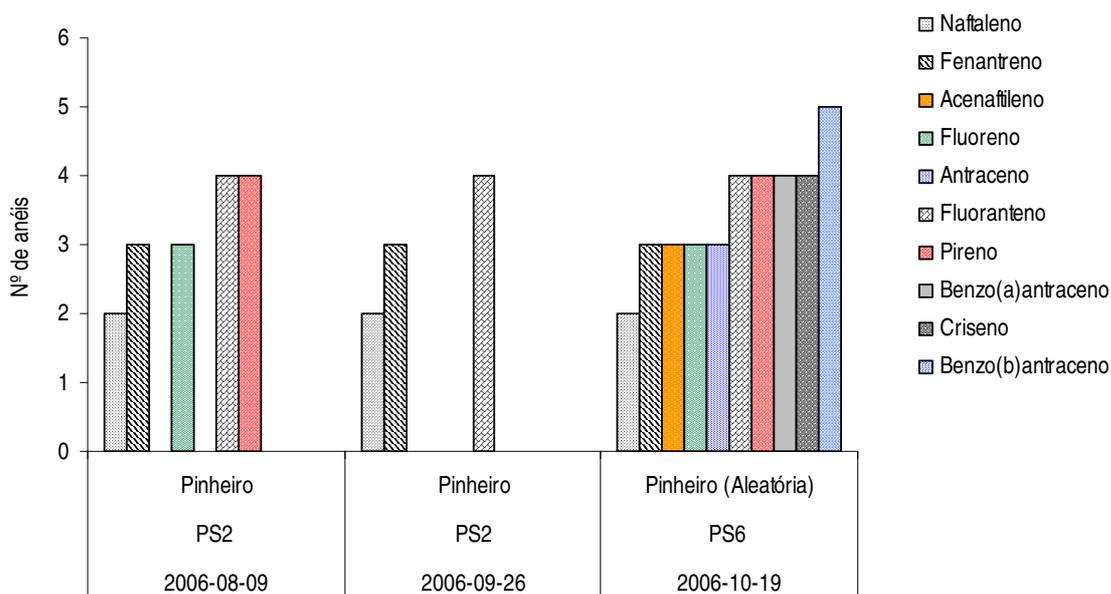


Fig. 23 - Número de anéis dos grupos de HAPs encontrados nas amostras de solos sob coberto de *Pinus pinaster* Aiton

Os HAPs com 4 e 5 anéis representam os grupos mais carcinogénicos e mutagénicos e compreendem aproximadamente 44% da totalidade dos HAPs contidas nas amostras de solo seguido dos HAPs com 2 e 3 anéis que representam 56%. A percentagem de ocorrência ilustra-se na Fig. 24.

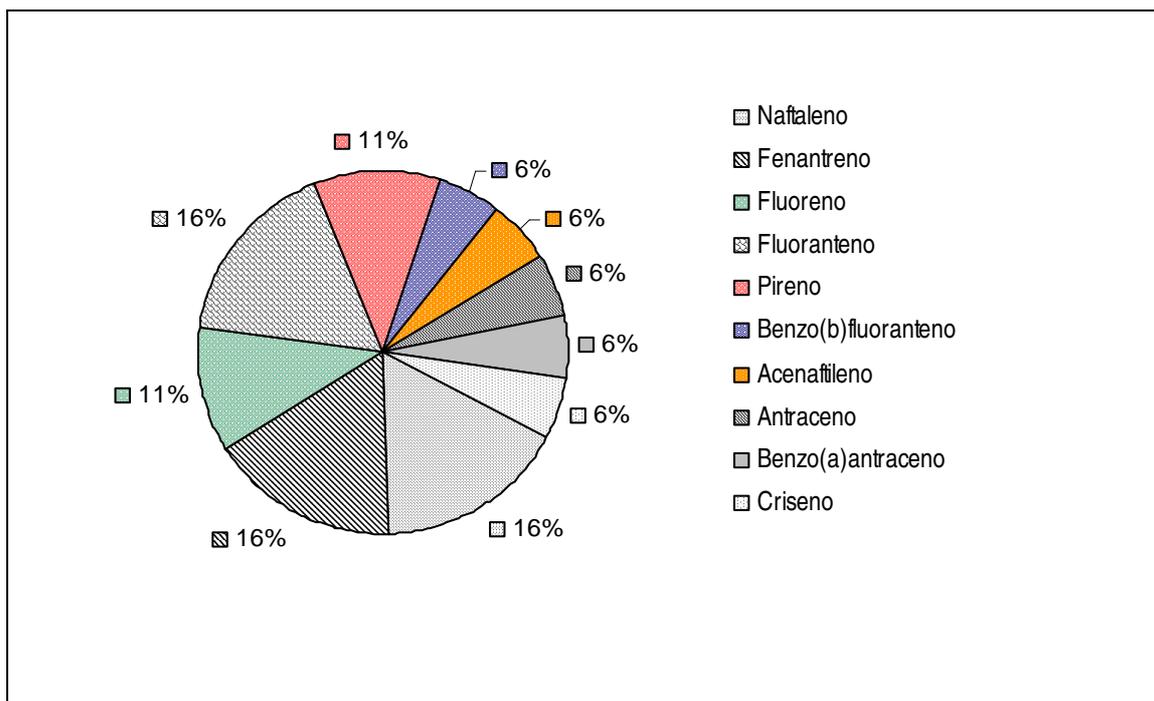


Fig. 24 - Percentagem (%) de HAPs contidos nas amostras de solo sob coberto de *Pinus pinaster* Aiton

A distribuição dos HAPs presentes nas amostras de solos (recolhidas na parcela com eucaliptos) em função do número de anéis na parcela com eucaliptos pode ser observada na Fig. 25.

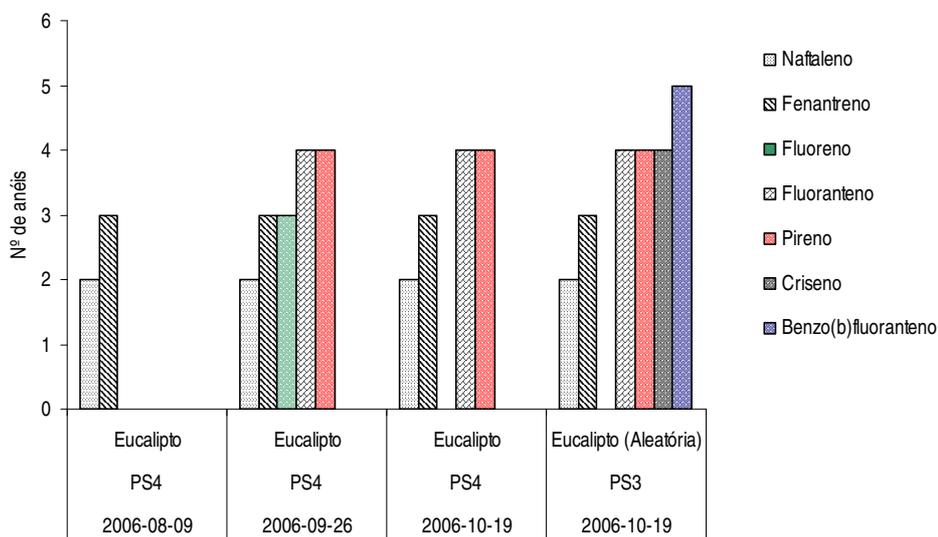


Fig. 25 - Número de anéis dos grupos de HAPs encontrados nas amostras de solos sob coberto de *Eucalyptus globulus* Labill

A distribuição HAPs nas 3 campanhas de amostragem mostra que os hidrocarbonetos com 4 e 5 anéis (Fig. 25) representam 43% da totalidade dos hidrocarbonetos analisados (Fig. 26), enquanto os hidrocarbonetos com 2 e 3 anéis representam 48%. Verifica-se também quando

comparada a distribuição individual de hidrocarbonetos na parcela com eucaliptos a percentagem de naftaleno é superior (23%) relativamente à parcela com pinheiros (16%). O mesmo se verifica para o fenantreno.

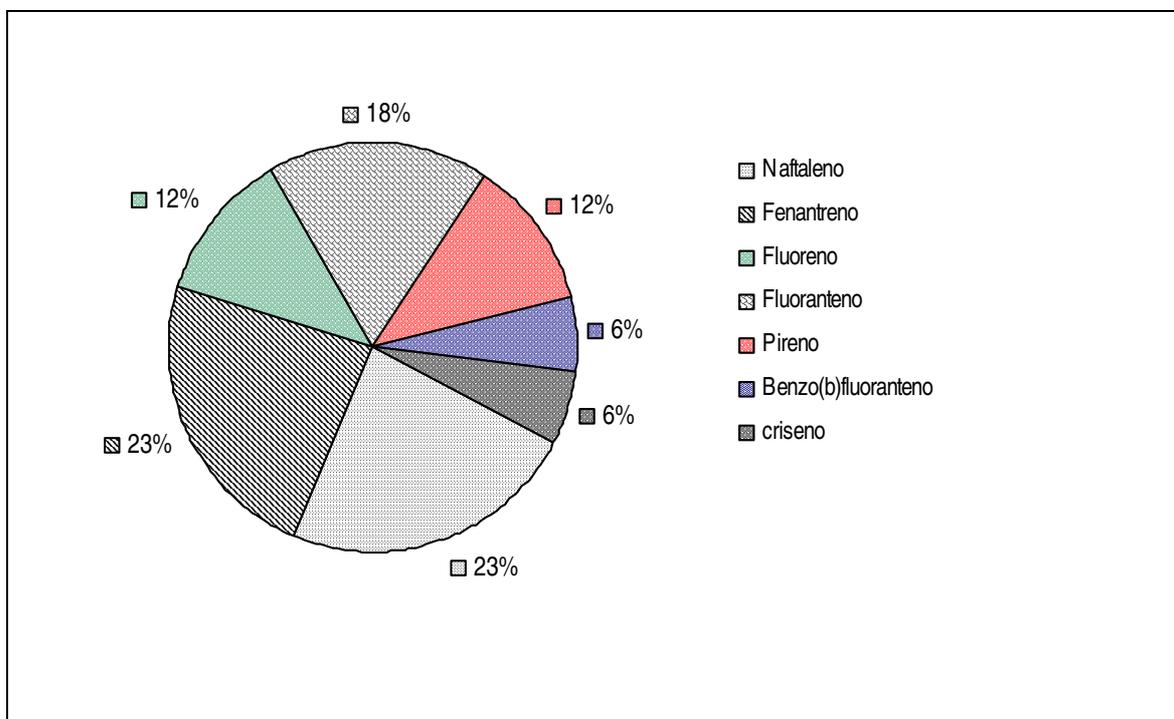


Fig. 26 - Percentagem (%) de HAPs contidos nas amostras de solo sob coberto de *Eucalyptus globulus* Labill

6.1.4 Determinação da possível origem dos HAPs nos solos

A possível origem dos HAPs nos solos da área de Penhascoso foi determinada com base nos rácios geoquímicos apresentados no Quadro 17 (Secção 5.4.1). O cálculo dos respectivos índices foi efectuado com base nos valores apresentados no Quadro 24 no ANEXO 3.

Optou-se por apresentar os resultados apenas para as duas amostras aleatórias PS6 e PS3, uma vez que foram estas amostras onde se encontrou o maior número de compostos individuais de hidrocarbonetos (fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, fenantreno e antraceno).

Os valores dos índices calculados para os HAPs dos pontos de amostragem PS6 e PS3 são apresentados no Quadro 20.

No Quadro 20 pode-se observar que os rácios calculados, $FI/(FI+Pi)$, FI/Pi , $BaA/BaA+Cri$, BaA/Cri , Fe/An e $An/An+Fe$ para as amostragens aleatórias PS6 e PS3, apresentam valores que sugerem que a contaminação dos solos é originada por fontes pirolíticas, provavelmente provenientes do fogo florestal que ocorreu nesta zona em 4 de Agosto de 2006. Os maiores

valores para as razões FI/(FI+Pi) e FI/Pi, foram determinados na amostra aleatória PS6 (pinheiro).

Na amostra aleatória PS3 estão ausentes os compostos, benzo(a)antraceno, criseno, fenantreno e antraceno, à excepção dos compostos fluoranteno e pireno, pelo que não foi possível calcular os respectivos índices.

Quadro 20 - Índices para os HAPs dos pontos de amostragem PS6 e PS3

Razão	19-10-2006		19-10-2006	
	PS6 Pinheiro (Aleatória)		PS3 Eucalipto (Aleatória)	
	Valores	Origem		Origem
FI/(FI+Pi)	0,53	Pirolítica	0,5	Pirolítica
FI/Pi	1,14	Pirolítica	1	Pirolítica
BaA/BaA+Cri	0,34	Pirolítica		
BaA/Cri	0,52	Pirolítica		
Fe/An	7,54	Pirolítica		
An/An+Fe	0,12	Pirolítica		

6.2 Águas subterrâneas e superficiais

6.2.1 Parâmetros físicos

6.2.1.1 Introdução

Factores como a temperatura, pH, condutividade eléctrica e potencial redox afectam directamente a qualidade da água. A partir da monitorização destes parâmetros consegue-se aferir a qualidade físico-química da água, sendo assim possível avaliar a sua evolução ao longo do tempo. Desta forma, as alterações ocorridas no meio e os impactes sobre cada uma das suas componentes podem ser qualificadas e quantificadas, apesar desta caracterização traduzir dados pontuais no tempo, sem atenderem a efeitos cumulativos dessas mesmas alterações.

A avaliação dos parâmetros físicos das águas subterrâneas e superficiais foi feita *in situ*, para a situação de referência, na bacia da Quebrada (área não ardida) e, para a situação degradada, nas bacias do Caratão, Carvoeiro (queimadas em 2003) e Penhascoso (ardeu em 2006), o que permitiu, por um lado, fazer uma avaliação do estado de qualidade das águas e solos de cada bacia e, por outro, caracterizar com base nos valores aí obtidos as áreas ardidas recentemente e as ardidas há mais tempo, visto que as condições de ocupação do solo se alteraram. Em qualquer dos casos, para estas amostragens foi utilizada uma sonda multi-paramétrica que permitiu a recolha de dados de temperatura, pH, condutividade e potencial redox.

Nesta fase, seleccionaram-se apenas os parâmetros condutividade eléctrica e pH como descritores da qualidade da água nos sistemas em estudo, reconhecidamente importantes segundo Bitner *et al.* (2001), numa análise do tipo da que se pretendeu desenvolver. O pH indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade da água. Baixos valores de pH associam-se a águas agressivas (ácidas), enquanto valores elevados associam-se a águas alcalinas. Optou-se por apresentar os resultados na forma gráfica, de modo a facilitar a visualização e a interpretação dos mesmos.

6.2.1.2 Condutividade eléctrica

A Fig. 27 mostra os valores da condutividade eléctrica obtidos *in situ* em amostras de água recolhidas nas quatro áreas de estudo – Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso, para as campanhas de 2006 e 2007.

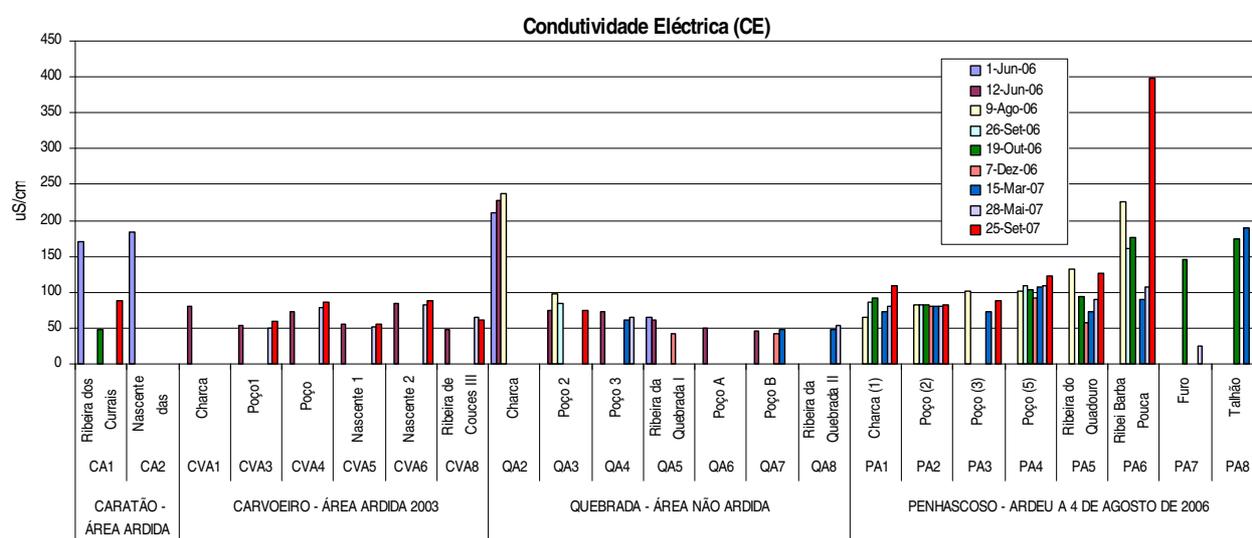


Fig. 27 - Variação dos valores da condutividade eléctrica medida *in situ* nas amostras de água nas bacias do Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso

O gráfico da Fig. 27 permite verificar que os valores de condutividade eléctrica tiveram resultados bastante contrastantes, uma vez que se trata de águas com origens muito diferentes, variando entre 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (furo) a 398 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ribeira da Barba Pouca). Os dados indicam tratar-se de águas pouco mineralizadas com baixo conteúdo em sais.

A análise dos valores de condutividade eléctrica (CE) demonstra que, comparativamente com a situação de referência (bacia da Quebrada – área não ardida) e com a bacia de Carvoeiro (ardeu em 2003) a área de Penhascoso, os seus valores apresentam CE mais altas (Fig. 27). Tal facto que poderá ser explicado por se tratar de uma área recentemente ardida apresentando uma mineralização da água mais elevada.

Pela análise do mesmo gráfico, podemos observar um aumento significativo dos valores de

condutividade eléctrica (CE) em 9 de Agosto, tanto na ribeira do Quadouro como na ribeira da Barba Pouca, após o incêndio florestal. Esse aumento da CE poderá dever-se ao facto de a ribeira da Barba Pouca se situar a jusante da área ardida. Bitner *et al.* (2001) verificaram também a existência de variações na condutividade eléctrica da água superficial numa área ardida que apresentava um valor de 46 $\mu\text{S}/\text{m}$ antes do incêndio e de 66 $\mu\text{S}/\text{cm}$ após o mesmo, atribuindo tal aumento à presença de cinzas na água.

É possível observar-se, no mesmo gráfico, em 2007 um padrão de evolução semelhante na salinidade da água das ribeiras do Quadouro e Barba Pouca. No mês de Abril a situação observada, em termos da concentração de sais, tanto numa bacia como noutra é menor, relativamente à situação encontrada em Outubro. Tal facto pode dever-se ao arrastamento de partículas resultante da erosão dos solos pela chuva, favorecido pela pouca vegetação existente. Na ribeira da Barba Pouca, no mês de Outubro a situação observada é claramente mais desfavorável, em termos de concentração de sais na água, do que a registada no mesmo mês na ribeira do Quadouro.

Relativamente às águas subterrâneas seria de esperar nos pontos de amostragem de água PA3 e PA4 este comportamento. De facto, observa-se um aumento dos valores da condutividade, com aumentos de CE mais atenuados e prolongados no tempo, o que é justificado pela lentidão dos processos de migração de sais em profundidade e pela retenção de elementos no solo atravessado.

6.2.1.3 pH

A Fig. 28 que apresenta os valores de pH medidos *in situ*, permite verificar que as águas apresentam pH ácido, inferior a 7.

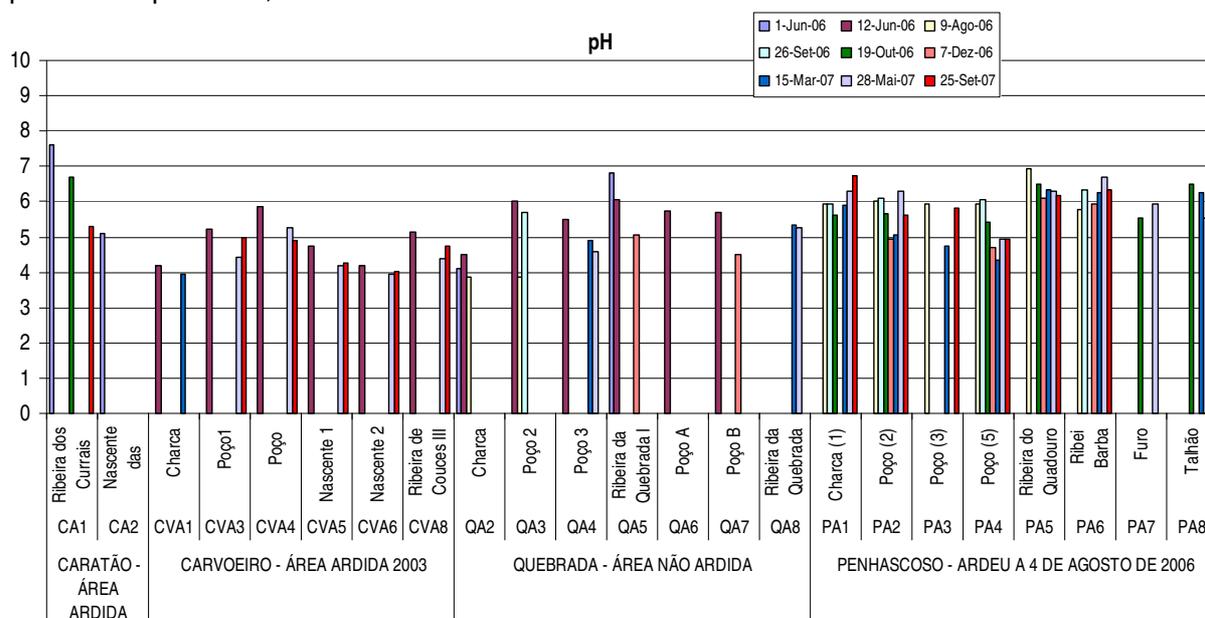


Fig. 28 - Variação dos valores de pH medidos *in situ* nas amostras de água das bacias do Caratão, Carvoeiro, Quebrada e Penhascoso

Observa-se que os valores de pH apresentam para a totalidade das amostras de água analisadas (subterrânea e superficial) variação entre 3,94 e 7,6. A maioria das amostras (76) apresenta valores de pH ácidos (inferior a 7) e em apenas 1 amostra o pH é básico (superior a 7). O valor mais elevado de pH (7,6) registou-se no ponto CA1 na ribeira dos Currais (bacia do Caratão). Os valores mais baixos de pH registaram-se nos pontos CVA6 (nascente 2) com pH 3,96 e no ponto CVA1 (Charca) com pH 3,94, todos na bacia de Carvoeiro.

Observa-se que as características naturais das águas subterrâneas – em que o pH resultante deve ser ligeiramente ácido, por se tratar de aquíferos desenvolvidos sobre solos ácidos, quartizíticos, graníticos e xistosos – predominam. De qualquer forma, registam-se os valores de pH mais elevados na área de Penhascoso, resultado da influência do fogo e da presença de cinzas na água.

No ponto PA6 (ribeira da Barba Pouca) verifica-se um aumento do valor do pH de 5,76 para 6,34. Bitner *et al.* (2001) confirma citando vários autores que há um aumento de pH na água dos locais sujeitos a fogos florestais. Contudo, individualmente por local, este aspecto nem sempre é evidente.

6.2.2 Parâmetros químicos

A análise do efeito dos fogos florestais na qualidade dos solos e das águas foi efectuada para os quatro casos de estudo previamente referidos, procurando ter representado situações de áreas não ardidas (Quebrada) bem como situações onde houve incêndios em diferentes datas (Caratão - 1998 e 2003; Carvoeiro - 2003; Penhascoso - 2006). À partida, atendendo ao facto de as condições litológicas entre as diferentes áreas serem semelhantes, seria de esperar observar alterações na qualidade dos solos e das águas dos locais mais recentemente ardidos. Não obstante, e conforme atrás referido, há diversos outros factores susceptíveis de condicionar os resultados pelo que esta relação não é linear.

Apresentam-se os resultados obtidos para os diferentes parâmetros analisados. Além do conjunto de parâmetros atrás referido como podendo resultar de um fogo florestal, analisou-se ainda a sílica, elemento também atribuído à mesma origem. Optou-se por apresentar os resultados para todo o conjunto de locais estudados de forma a fazer uma análise comparativa dos resultados. Assinala-se o facto de haver inúmeras falhas de informação resultantes da ausência de amostras e/ou de resultados laboratoriais.

A análise da Fig. 29 permite observar que a concentração em matéria orgânica (MO) é, em termos gerais, superior nas amostras retiradas da área ardida de Penhascoso.

Em relação às águas de superfície regista-se o aumento da sua concentração em MO logo após o incêndio que ocorreu a 4 de Agosto de 2006. Este aumento fez-se sentir nas águas das duas ribeiras e na da charca e dever-se-á ao arraste da matéria orgânica das cinzas pelas

águas de escorrência resultantes da precipitação que se fez sentir durante o incêndio e que foi mesmo responsável pela sua extinção. A concentração nas águas de superfície diminuiu nas análises efectuadas em datas subsequentes, facto especialmente claro para as águas das ribeiras e menos acentuado para a água da charca onde existe alguma estagnação da água com a consequente acumulação de cinzas.

Para as águas subterrâneas analisadas nos poços, verifica-se que o aumento de concentração em MO se dá alguns meses após o incêndio, tempo necessário para que se processe a infiltração de água e a lixiviação de MO até ao nível saturado.

Assinala-se, ainda, os valores elevados encontrados na água do talhão sete meses após o incêndio.

Nos restantes locais analisados, as concentrações em MO apenas ultrapassam os 2 mgMO/l num poço. Nesses locais, onde foi efectuada mais do que uma análise, os valores de concentração em MO são aproximadamente constantes.

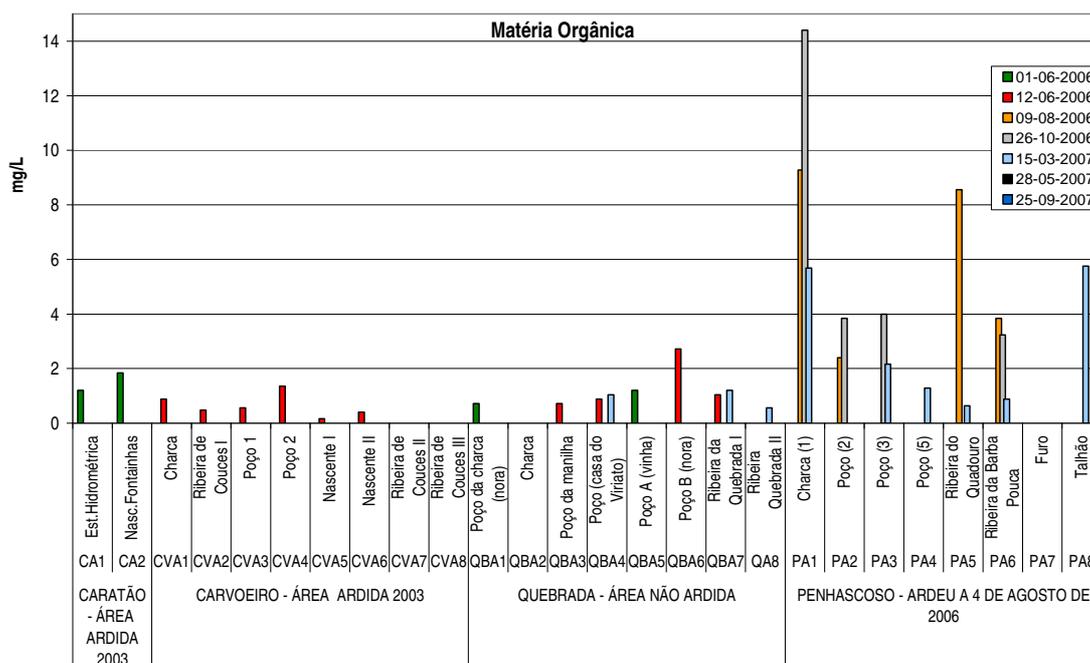


Fig. 29 - Valores de concentração em matéria orgânica nos quatro locais de estudo

Em relação às concentrações em sílica (Si), a Fig. 30 apresenta os resultados obtidos para os quatro locais de estudo. Observa-se que apenas para o caso da área recentemente ardida de Penhascoso há valores de concentração superiores a 15 mgSi/l, estando os restantes valores próximos dos 10 mgSi/l. Em Benoliel *et al.* (1998) são apresentados valores máximos de concentrações na água de adução do subsistema Tejo da ordem de grandeza de 10 mgSi/l, valores equivalentes às áreas não ardidas ou ardidas há mais anos.

Os aumentos de concentração observados fizeram-se sentir em especial nas águas

subterrâneas dos poços e dos furos, vários meses após o incêndio. Em relação às águas de superfície, apenas a água da charca parece apresentar um aumento da concentração em sílica, vários meses após o incêndio.

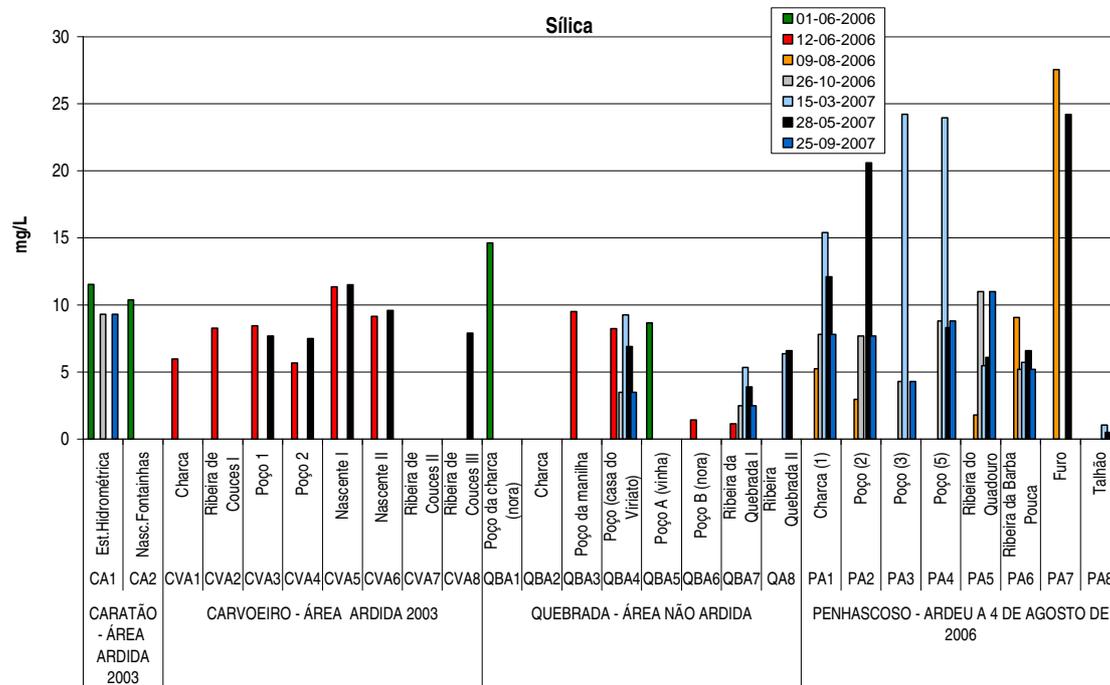


Fig. 30 - Valores de concentração em sílica nos quatro locais de estudo

A Fig. 31 apresenta os resultados das concentrações em potássio (K) nas águas dos quatro casos de estudo. Regista-se a presença de concentrações de K na água claramente superiores para as amostras obtidas na área de Penhascoso. Embora, à primeira vista, a variação de concentrações pareça seguir o padrão encontrado para a MO, isto é um aumento de valores nas águas de superfície logo após o período do incêndio, para apenas depois surgir nas águas subterrâneas, observa-se, por outro lado, uma oscilação das concentrações ao longo dos meses seguintes cuja explicação não é clara (por exemplo na água do talhão).

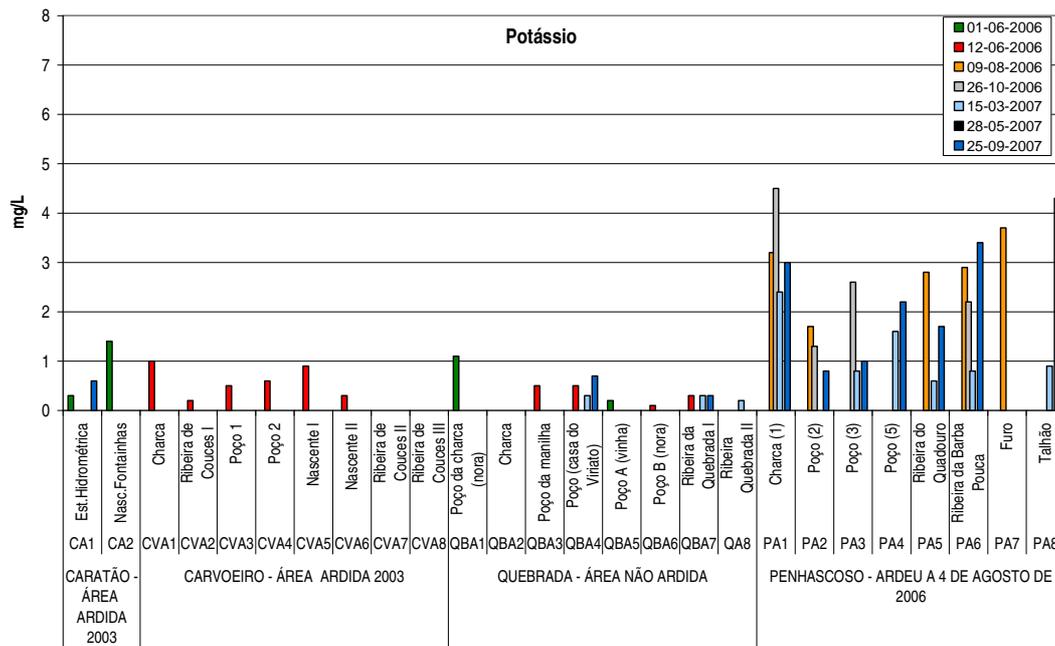


Fig. 31 - Valores de concentração em potássio nos quatro locais de estudo

A presença de fosfatos (PO4) apenas foi registada nas amostras de água da área de Penhascoso. Em todos os outros locais as concentrações apresentaram-se inferiores ao limite de detecção. Além da contribuição do incêndio para o aumento das concentrações, é natural que a ocupação do solo a montante da ribeira da Barba Pouca também possa estar na origem dos valores elevados encontrados em Outubro de 2006. De registar a presença de valores ainda elevados no talhão vários meses após a data do incêndio (Fig. 32).

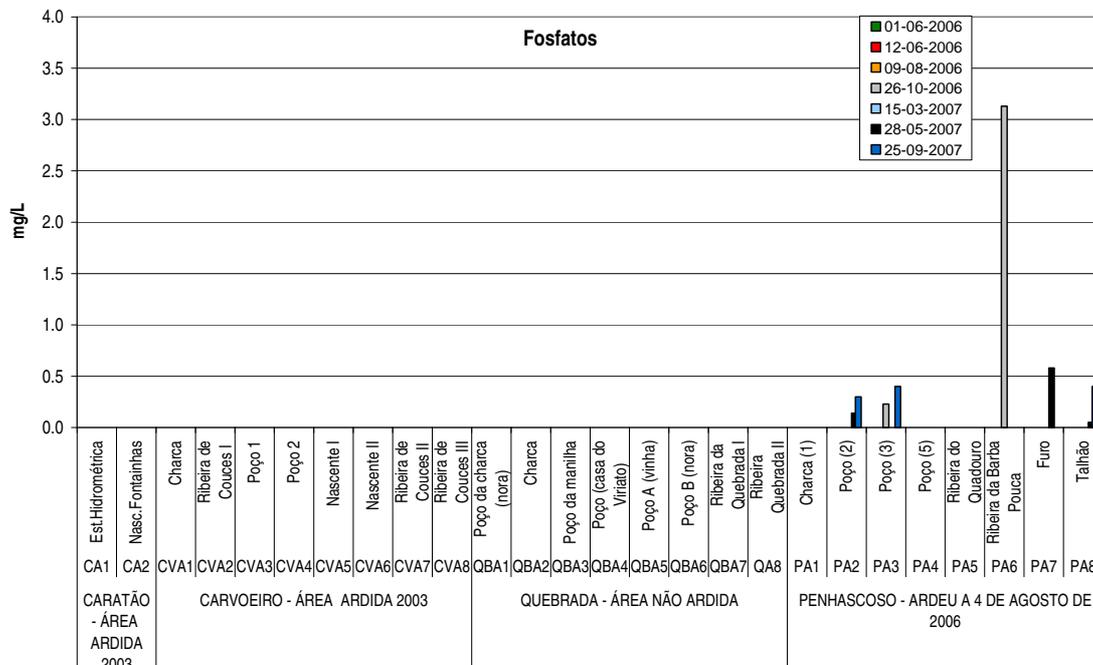


Fig. 32 - Valores de concentração em fosfatos nos quatro locais de estudo

Do conjunto de análises realizadas, há vários parâmetros para os quais se observa a presença de valores mais elevados de concentração na área mais recentemente ardida de Penhascoso. Não obstante, não é claro qualquer padrão de evolução após o período de incêndio pelo que a atribuição da causa desse aumento a um incêndio não é linear, embora se possa estar em presença de um parâmetro cujo efeito se faz sentir por diversos meses. A Fig. 33 apresenta os resultados para as concentrações em sódio (Na) observando-se uma constância de valores ao longo de todo o período monitorizado.

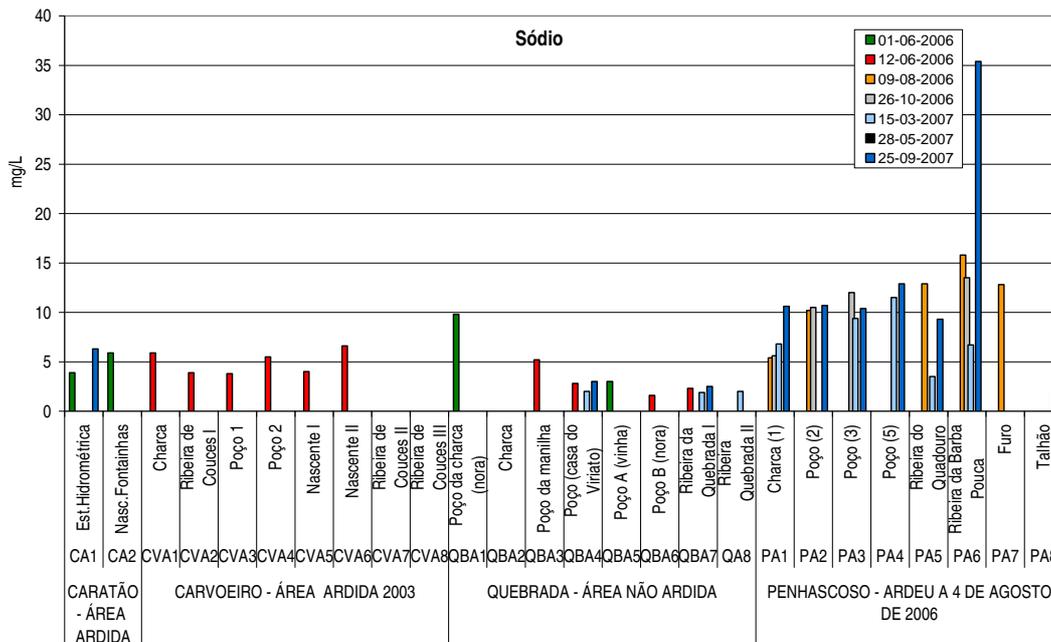


Fig. 33 - Valores de concentração em sódio nos quatro locais de estudo

Além do exemplo do parâmetro Na, não conclusivo relativamente à sua origem, há outros parâmetros que se encontram em situação idêntica para os casos de estudo analisados, Referem-se os seguintes: Cl, SO₄, NO₃, Mg e Ca, representados nas Fig. 34 à Fig. 37.

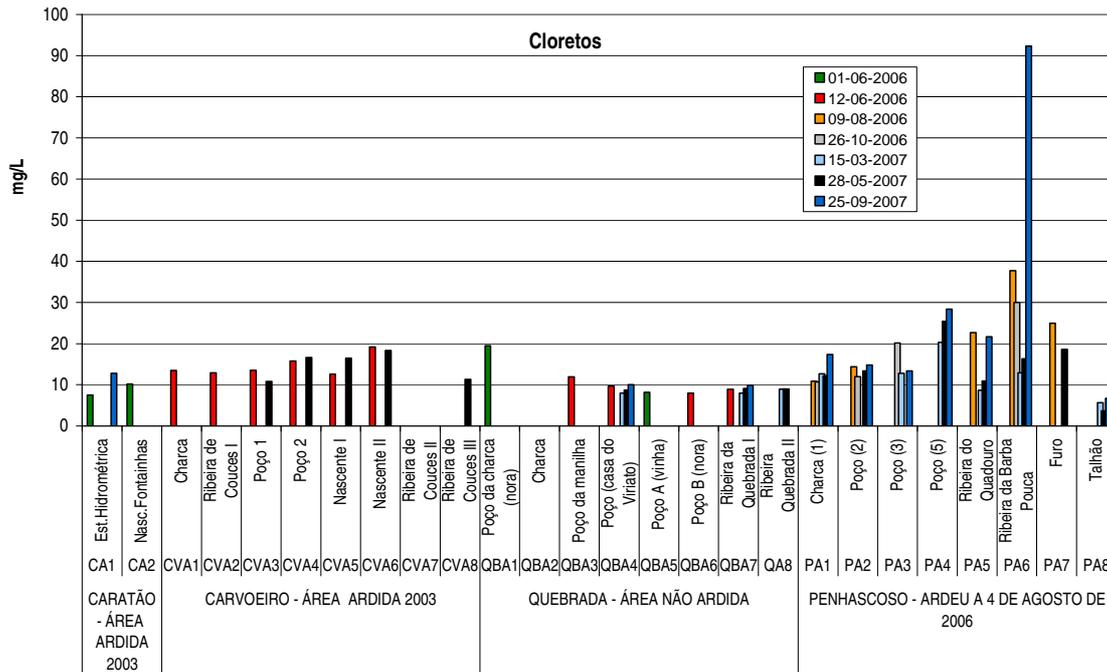


Fig. 34 - Valores de concentração em cloretos nos quatro locais de estudo

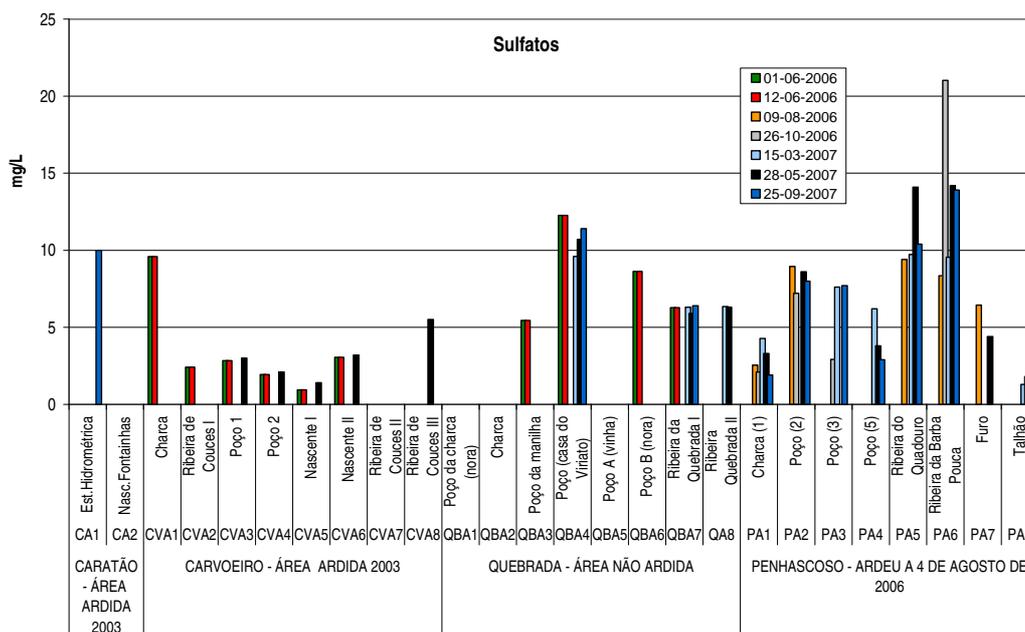


Fig. 35 - Valores de concentração em sulfatos nos quatro locais de estudo

No caso da concentração de nitratos (NO₃) na água, observa-se a presença de valores baixos, embora se destaque o aumento de concentrações nas águas superficiais logo após o incêndio. Contudo, após a diminuição dos valores durante vários meses, observa-se novo aumento que poderá ser atribuído a outras origens resultantes da ocupação do solo da bacia hidrográfica.

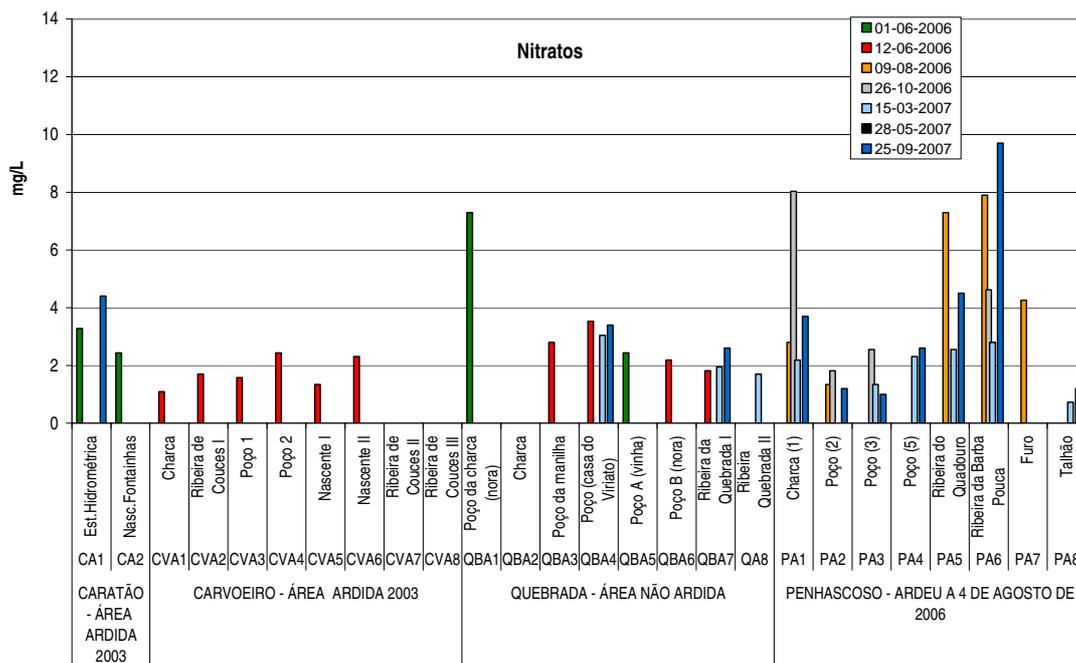


Fig. 36 - Valores de concentração em nitratos nos quatro locais de estudo

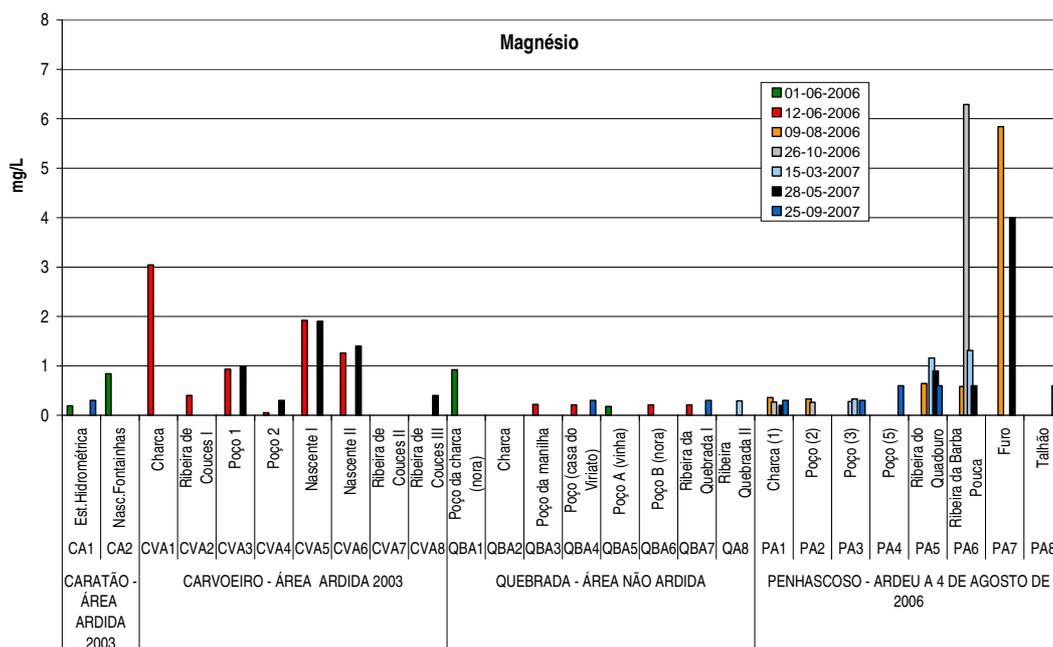


Fig. 37 - Valores de concentração em magnésio nos quatro locais de estudo

6.2.3 Valores de concentração em manganês (Mn) na água da bacia do rio Zêzere (vale de Manteigas)

Para uma aproximação aos esquemas de monitorização aplicados nas outras áreas de estudo do Projecto seleccionou-se também a área do vale do Zêzere (Manteigas) para a monitorização da qualidade da água superficial e subterrânea. Assim, e na sequência de um

fogo florestal que ocorreu na primeira quinzena de Maio de 2005 nesta área, fez-se uma primeira deslocação a esta zona para a colheita de amostras de água superficial no rio Zêzere em 30 de Outubro de 2005, logo após as primeiras chuvadas; uma segunda deslocação no dia 03 de Novembro de 2005 e uma última deslocação em 10 de Novembro de 2005.

A água recolhida foi analisada no Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge. Os resultados obtidos, confirmaram a existência de valores elevados de Mn (manganês) na amostra de água recolhida em 30 de Outubro. O valor encontrado foi de 7810 µg/l. Tal facto poder-se-á dever ao arrastamento das cinzas para as águas do rio Zêzere, devido ao incremento da erosão causada pela precipitação ocorrida após o fogo florestal. Chambers *et al.* (1994) citado por Bitner *et al.* (2001) referem um aumento de concentração de Mn em 279% num solo após um incêndio. Outros autores em Bitner *et al.* (2001) referem que a origem dos valores elevados de Mn se pode dever à vegetação queimada, particularmente a folhas de resinosas.

Verificou-se também que a água recolhida no rio Zêzere cinco dias depois (3 de Novembro) mostrou uma concentração mais baixa (14 µg/l) em Mn e passados mais sete dias não se encontrou manganês estando abaixo dos limites de detecção (<1 mg/l).

Para as mesmas amostras de água foram feitas também análises ao carbono orgânico dissolvido. Para as mesmas datas foram encontrados valores de 21 mg/l no dia 30 de Outubro de 2005, 1,6 mg/l em 3 de Novembro e <1 mg/l no dia 10 de Novembro de 2005. O conjunto dos dados mostra que o carbono pode ser um importante traçador.

6.3 Considerações finais

Em síntese, análise dos resultados da monitorização nos quatro locais de estudo permitiu verificar a presença de elementos nas águas subterrâneas e superficiais cuja origem se deverá às cinzas dos incêndios e aos solos. De entre o conjunto de elementos identificados como potencialmente originados pelos incêndios, apresenta-se no Quadro 21 aqueles que foram encontrados nos casos de estudo analisados, o que aconteceu em especial na zona de Penhascoso. O Quadro 21 apresenta ainda, na última coluna, uma proposta dos parâmetros que deveriam continuar a ser analisados no futuro na medida em que são elementos cujo efeito, em termos teóricos, se faz sentir vários anos após os incêndios.

A análise dos resultados da monitorização nos quatro locais de estudo permitiu verificar, em 2006, a presença de diversos elementos nos solos cuja origem se deverá às cinzas dos incêndios. Pelo menos 10 dos 16 HAPs considerados prioritários pela US EPA - acenafileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, criseno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno e pireno - foram identificados nas amostras de solos queimados recolhidas na área de estudo de Penhascoso, verificando-se que os valores registados para os HAPs individualmente são bastante inferiores aos esperados. Nas amostras

de solos recolhidas em 2007 já não se encontraram HAPs. Justifica-se, no entanto, a necessidade de um controlo nas áreas em que ocorram fogos florestais, para minimizar os riscos de contaminação ambiental e consequentemente a exposição humana.

Quadro 21 - Parâmetros detectados nas águas analisadas nos quatro locais de estudo e parâmetros a analisar no futuro

PARÂMETRO	Deteção (sim ✓; Possivelmente ?; Não ✗)	No futuro
Carbono (C ou MO)	✓	Analisar
Cálcio (Ca)	✗	
Magnésio (Mg)	✗	
Sódio (Na)	?	
Potássio (K)	✓	Analisar
Azoto (N)	?	
Sulfato (SO ₄)	?	
Fósforo (P)	✓	
Manganés	Não analisado	Analisar
Sílica	✓	

Não se verificou a presença de HAPs na maioria das amostras de água subterrânea e superficial recolhidas em 2006 e 2007, com excepção das amostras de água recolhidas no talhão de escoamento em 2006, onde se verificou a presença de acenafteno e naftaleno.

O cruzamento dos resultados da monitorização da qualidade da água superficial na bacia do Rio do Zêzere (vale de Manteigas) em 2005 confirmou a existência de valores elevados de Mn (manganês), o que sugere que este elemento é mobilizado do solo após a ocorrência dos fogos florestais.

Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Março de 2008

VISTOS



J.P. Cárcamo Lobo Ferreira
Chefe do Núcleo de Águas Subterrâneas

AUTORIAS



Isabel Laranjeira
Eng.^a Agrícola da Universidade de Évora
Aquisição de Serviços do Projecto FCT no
Núcleo de Águas Subterrâneas



Teresa E. Leitão
Doutora em Hidrogeologia
Investigadora Principal do LNEC
Núcleo de Águas Subterrâneas



Rafaela de Saldanha Matos
Directora do Departamento de Hidráulica e
Ambiente

BIBLIOGRAFIA

ALCANZARE, R.J.C. (2002) – “*Polycyclic Aromatic Compounds in Wood Soot Extracts from Henan, China*”. A thesis submitted to the graduate faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College for the degree of Master of Science in Chemical Engineering.

http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-07122006-141211/unrestricted/Alcanzare_Thesis.pdf

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1996). “*Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*”

<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts69.html>

BARRIUSO, E.; CALVET, R.; SCHIAVON, M.; SOULAS, G. (1996) – “*Les pesticides et les polluants organiques de sols*”. Forum Le sol, un patrimoine menacé ? Étude et Gestion des Sols, 3, 3, 1996. Paris.

BENOLIEL, M.J.; CAVACO, M.A.; GANCHO, S. (1998) – “*Características Físicas e Químicas da Água Aduzida a Lisboa - Influência na Qualidade da Água Distribuída*”. Comunicação ao 4.º Congresso da Água, APRH, Lisboa, 23-27 de Março de 1998, 16 pp.

BITNER, K.; GALLAHER, B. E.; MULEN, K. (2001) - Review of Wildfire Effects on Chemical Water Quality. Los Alamos National Laboratory, LA-13826-MS, 25 pp.

CARVALHO, T.M.M.; COELHO, C.O.A.; FERREIRA, A.J.D.; CHARLTON, C.A. (2002) – “*Land degradation processes in Portugal: farmers, perceptions of application of European agroforestry programmes*”. Land Degrad. Develop. 13: 177-188.

COELHO, C.O.A.; FERREIRA, A.J.D.; BOULETT, A.K.; KEIZER J.J. (2004) – “*Overland flow generation processes, erosion yields and solute losse following different intensity fires*”. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrology 37, 233-240.

CONDE, F.J.; AYALA, J.H.; AFONSO, A.M.; GONZÁLES, V. (2005) – “*Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of agricultural and silvicultural debris*”. Atmospheric Environment Volume 39, Issue 35. 2005.

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6VH3-4H27CDB-2-B&_cdi=6055&_user=2513107&_orig=search&_coverDate=11%2F30%2F2005&_sk=999609964&view=c&wchp=dGLzVlz-zSkWA&md5=407f353aa388b93430df569fca2a1f25&ie=/sdarticle.pdf

DIAS, J.J.M. (2002) – “*Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas*”. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior Técnico. Dezembro de 2002.

<http://pubol.ipbeja.pt/Teses/JoaoDias.pdf>

EPA (2007a) – “*Soil Screening Guidance*”. <http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/>.

EPA (2007b) – “*Part 2:Development of pathway-specific soil screening levels*”
http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/part_2.pdf.

EUN-JUNG, K., JEONG-EUN, O.; YOON-SEOK, C. (2003) – “*Effects of forest fire on the level and distribution of PCDD/Fs and PAH in soil*”. The Science of the Total Environment 311 (2003) 177-189.
www.sciencedirect.com

FALCON, M.S.G.; GONZALES, B.S.; GANDARA, J.S. (2006) – “*Evolution of the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Burnt Woodland Soils*”. Environ. Sci. Technol., Vol. 40, No.3.

FERNANDES, P.; BOTELHO, H. ; LOUREIRO, C. (2002) – “*Manual de formação técnica do fogo controlado*”. Departamento florestal da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real (2002).

FERREIRA, A.J.D.; COELHO, C.O.A.; BOULET, A. K.; LOPES, F.P. (2005) – “*Temporal patterns of solute loss following wildfires in Central Portugal*”. International Journal of Wildland Fire, 2005, 14, 1 - 12.

FRONZA, L. (2006) – “*Capacidade de Libertação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário de Lagoa dos Patos – RS*”. Tese apresentada à Universidade Federal de Rio Grande, departamento de geociências, para a obtenção do grau de mestre em oceanografia física, química e geológica. Brasil, 2006.

GABET, Sophie (2004) – “*Remobilisation d’Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l’aide d’un tensioactif d’origine biologique*”. These pour obtenir le grade de docteur de l’Universite de Limoges. Discipline : Chimie et Microbiologie de l’Eau.

GILL, D.D. (2004) – “*The Impact of Forest Fire on Drinking Water Quality*”. A Thesis Presented in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree Master of Science. Arizona State University. December 2004.

GRAHAM, B.; MAYOL-BRACERO, O.L.; GUYON, P.; ROBERTS, C.G.; DECESARI, S.; FACCHINI, M.C.; ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; KÖLL, P.; ANDREAE, M.O. (2002) – “*Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia. Characterization by NMR and GC-MS*”. Journal of Geophysical, Vol. 107.
www.mpch-mainz.mpg.de/~biogeo/Graham-EUSTACH-2002.pdf

INAG (2004). Classificação dos cursos de água superficiais de acordo com as suas características de qualidade para usos múltiplos.<http://snirh.inag.pt>.

JONES, K.C.; STRATFORT, J.A. ; WATERHOUSE, K.S.; VOGT, N.B. (1989) - “*Organic Contaminants in Welsh Soils : Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*”. Environ. Sci. Technol. Vol. 23, No. 5, 1989.

KEMAL, G. ; GEORGOPOULOS, P.G. (2001) – “*A Coupled Forest Fire Emission and Atmospheric Dispersion Model: An Application to the Savannah River Site (SRS)*”. Technical Report CCL/CRESP-00XX prepared for the Consortium for Risk Evaluation with Stakeholder Participation (CRESP).

www.ccl.rutgers.edu

KESHTKAR, H. ; ASHBAUGH, L.L. (2006) – “*Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate emission factors from agricultural burning*”. Crocker Nuclear Laboratory. University of California. One Shields Avenue, Davis, CA 95616, USA

www.ashbaugh@crocker.ucdavis.edu

LEITÃO N. (2007) - <http://www.naturlink.pt/canais/Artigo.asp?iArtigo=9451&iLingua=1>

LÈMIERE, B.; SEGUIN, J.J.; GUERN, C.; GUYONNET, D.; BARANGER, P. (2001) – “*Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Applications dans un contexte d'Évaluation Détaillée des Risques pour les ressources en eau*”. Eau – Aménagement – Environnement, Documents du BRGM 300. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'Environnement. France.

LOPES, M.H.; FREIRE, M.; GOMES, S.; GALHETAS, M.; MATOS, C. (2007) – “Avaliação do impacto de fogos florestais nos recursos hídricos subterrâneos.” POCI/AGR/59180/2004, 2º RELATÓRIO de PROGRESSO – Janeiro a Dezembro de 2006, INETI.

LOW, K.C., BATLEY, G.E. (1988) – “*Comparative Studies of Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Fly Ashes from the Combustion of Some Australian Coals*”. Environ. Sci.Technol., Vol. 22, No. 3.

MALISZEWSKA-KORDYBACH, B. (1999) – “*Sources, Concentrations, Fate and Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Environment. Part A: PAHs in Air*”. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 8, No. 3 (1999), 131-136.

MARTINS, C.C. (2005) – “*Marcadores orgânicos geoquímicos, em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e S. Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho*”. Tese de doutoramento apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de S. Paulo, para obtenção do grau de Doutor em Ciências, Área de Oceanografia, Química e Geológica.

MEIRE, R.O.; AZEREDO, A.; TORRES, J.P.M. (2007) – “*Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*”. Oecol. Bras., 11 (2): 188-201.
<http://www.ppgecologia.biologia.ufrj.br/oecologia/index.php/oecologiabrasiliensis/article/view/133/101>

MORENO, J.M. (2004) – “*Wildland Fires Impacts: a State of the Art*”. Eufirelab: Euro-Mediterranean Wildland Fire Laboratory, a “wall-less” Laboratory for Wildland Fire Sciences and Technologies in the Euro-Mediterranean Region. Deliverable D – 04 – 03. <http://www.eufirelab.org>

NETTO, A.D.P. ; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.; ARBILLA, G.; OLIVEIRA, L.F., BAREK, J. (2000) - “*Evaluation of human contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (HAPs) and their nitrated derivatives (NHPAS) : A review of methodology* . Química Nova, 23(6) (2000).

OLIVELLA, M.A.; RIBALTA, T.G.; FEBRER, A.R.; MOLLET, J.M.; LAS HERAS, F.X.C. (2005) – “*Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine waters after Mediterranean forest fires*”. The Science of the Total Environment 355 (2006) 156-166.

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V78-4G4MMDX-B&_user=2513107&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_view=c&_acct=C000057701&_version=1&_urlVersion=0&_userid=2513107&md5=c6e49820bece1f4b10aaba4d2e2c2526

RADOJEVIC, M. (2003) – “*Chemistry of Forest Fires and Regional Haze with Emphasis on Southeast Asia*”. Pure and Applied Geophysics 160 (2003) 157-187.
<http://www.springerlink.com/content/082np4e89hec4cyg/fulltext.pdf>

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.;

MEE, L.D. (2002) – “Petroleum and PAH contamination of the Black Sea”. *Marine Pollution Bulletin* 44 (2002) 48-62.

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V6N-44YDH85-K&_user=2513107&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_view=c&_acct=C000057701&_version=1&_urlVersion=0&_userid=2513107&md5=68ae378a8ad996b1566b06148e429eb7

RODRIGUES, R.M.S.C.O. (2004) – “*Construções antigas de madeira: experiência de obra e reforço estrutural*”. Dissertação apresentada à Universidade do Minho, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

ROLLIN, C.; QUIOT, F.; DENYS, S.; BUREAU, J. (2005) – “*Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Guide méthodologique. Acquisition des données d’entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines*”. Rapport d’étude n° 6644 – DESP – R01, Etude élaboré par le INERIS pour le Ministère de l’Ecologie et du Développement Durable. France.

RANALLI, A. J. (2004) – “*A Summary of the Scientific Literature on the Effects of FIRE on the Concentration of Nutrients in Surface Waters*”. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 23 pp.

REID, J.S.; KOPPMANN, R.; ECK, T.F.; ELEUTERIO, D.P (2005) – “*A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles*”. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 799-825. European Geosciences Union. www.atms-chem-phys.org/acp/5/799/

SANDER, L.C.; WISE S.A. (1997) – “*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index. NIST Special Publication 922. United States Department of Commerce. Technology Administration. National Institute of Standards and Technology*”. <http://ois.nist.gov/pah/pages/front.pdf>

SCHAUER, J.J.; KLEEMAN, M.J.; SIMONEIT, B.R.T. (2001) – “*Measurement of Emissions from air pollution sources*”. 3. C1 – C29 organic compounds from fireplaces combustion of wood”. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 35, no 9, 1716-1728, 2001.

STATHEROPOULOS, M.; GOLDAMMER, J. G. (2007) – “*Vegetation Fire Smoke: Nature, Impacts and Policies to Reduce Negative Consequences on Humans and the Environmente*”. A Publication of the Council of Europe as a contribution to the 4th International Wildland Fire Conference. Sevilla, Spain, 13-17 May 2007.

STEINHAEUER, M.S.; BOEHM, P.D. (1992) – “*The composition and Distribution of Saturated and Aromatic Hydrocarbons in Nearshore Sediments, River Sediments, and Coastal Peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for Detecting Antropogenic Hydrocarbon Inputs*”. *Marine Environmental Research*, 33(4): 223-253.

<http://www.springerlink.com/content/w23pn22q51667wv8/>

TAVARES, A.P.M. (2006) – “*Produção de lacase para potencial aplicação como oxidante na indústria papelreira*”. Tese apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química. Departamento de Química da Universidade de Aveiro, 2006.

TSAI, N.Y. (2000) – “*The emissions and effects of global biomass burning: a study of the 1998 siberian boreal forest fires*”.

<https://environment.uchicago.edu/studies/thesis/papers/nancy.pdf>

VASCONCELLOS, P.C.; ARTAXO, P.E.; CICCIOLO, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M. (1998) – “*Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica*”. Química Nova, 21(4) 1998.

VEIGA, I. G. (2003) – “*Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os santos/Bahia*”. Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Reservatório e Exploração de Petróleo, Brasil, 2003.

VIEGAS, X.D.; REIS, M.R.; CRUZ, M.G.; VIEGAS, M.T. (2004) – “*Calibração do Sistema Canadiao de Perigo de Incêndio para Aplicação em Portugal*”. Silva Lusitana 12(1): 77-93, www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/slu/v12n1/12n1a07.pdf

VIONE, D.; BARRA, S.; GENNARO, G.; RIENZO, M.; GILARDONI, S.; PERRONE, M.G.; POZZOLI, L. (2004) – “*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate, II: sinks and fate*”. Ann.Chim. (Rome), 94, 17-32.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. (2002) – “*PAHs in the raser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition*”. Organic Geochemistry, 33: 489-515.
http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V7P-44YWMDM-1&_user=2513107&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_view=c&_acct=C000057701&_version=1&_urlVersion=0&_userid=2513107&md5=bb96c9ec460d3b8845bdf6f3205ce3b5

ZHOU, J.L.; MASKAOUI, K. (2003) – “*Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China*”. Environmental Pollution 121 (2003) 269-281.
www.elsevier.com/locate/envpol

Outros web sites e documentação analisada:

http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/appd_a.pdf

<http://ec.europa.eu/environment/soil/index.htm>

<http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=40439&p1=00&p2=11&ref=17597>

<http://www.cafebabel.com/es/article.asp?T=A&Id=2525>

<http://www.crid.or.cr/digitalizacion/pdf/spa/doc14513/doc14513-2.pdf>

http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/es/com/2003/com2003_0332es01.pdf

http://www.irradiare.biz/docs_5eures/20061026_BiomassaCaracteristicasEUtilizacao.pdf

<http://www.univ-ab.pt/formacao/sehit/curso/incendios/uni1/fogo2.html>

<http://sapadoresdecoimbra.no.sapo.pt/O%20FOGO.htm#1.%20-%20O%20FOGO>

<http://www.naturlink.pt/canais/Artigo.asp?iArtigo=9451&iLingua=1>

<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/solidos/madeira/secund.htm>

<http://www.p2pays.org/ref/07/06429.pdf>

<http://www.ppe.ufrj.br/ppe/production/tesis/exavier.pdf>

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/108061190/PDFSTART>

<http://www.crid.or.cr/digitalizacion/pdf/spa/doc14513/doc14513-2.pdf>

<http://www.interscience.wiley.com>

http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/esthaq/1988/22/i03/fpdf/f_es00168a013.pdf?sessid=596

EPA, 1994, EPA 1996a, Huling, 1989, Martins, 2005

http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/part_2.pdf

http://www.maxwell.lambda.ele.pucRio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/9446_5.PDF?NrOcoSis=29288&CdLinPrg=pt

ANEXOS

ANEXO 1

Quadro 22 - Resultados da qualidade das águas superficiais e subterrâneas na área de estudo da bacia do Caratão (Ardeu em 2003)

Parâmetro	Unidade	CA1			CA2
		Ribeira dos Currais			Nascente das Fontainhas
		01-06-2006	19-10-2006	25-09-2007	01-06-2006
pH, a 25°C		6,90	7,00	6,54	6,36
CE, a 25°C	µS/cm	55	465	78	60
Cloretos Cl ⁻	mg/l	7,52	9,58	12,8	10,21
Sulfatos SO ₄ ²⁻	mg/l	4,28	3,02	10,0	2,03
Bicarbonato HCO ₃ ⁻	mg/l	20,74	12,20	23,8	19,52
Nitrato NO ₃ ⁻	mg/l	0,19	0,07	0,3	0,84
Fluoreto F ⁻	mg/l	0,07	0,01	0,1	0,04
Fosfato PO ₄ ³⁻	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00
Cálcio Ca ⁺⁺	mg/l	1,08	0,76	1,3	0,56
Magnésio	mg/l	3,28	2,19	4,4	2,43
Sódio	mg/l	3,90	3,30	6,3	5,90
Potássio	mg/l	0,30	0,70	0,6	1,40
Resíduo seco a 180 °C		47,40	63	-	49,20
Dureza (graus franceses)		1,59	1,11	-	1,16
Alcalinidade		3,40	2,00	3,90	3,20
Matéria orgânica		1,20	2,48	-	1,84
Sílica (SiO ₂)		11,53	10,98	9,3	10,39
Anidrido carbónico		5,22	2,41	-	17,03

ANEXO 2

Quadro 23 - Resultados da qualidade das águas superficiais e subterrâneas na área de estudo da bacia do Carvoeiro (Ardeu em 2003)

Parâmetro	Unidade	CVA1 Charca	CVA2 Rib, de CoucesI	CVA3 Poço1			CVA4 Poço 2			CVA5 Nascente I			CVA6 Nascente II			CVA8 Rib, de Couces III	
				12 Jun 2006	28 Mai 2007	25 Out 2007	12 Jun 2006	28 Mai 2007	25 Out 2007	12 Jun 2006	28 Mai 2007	25 Out 2007	12 Jun 2006	28 Mai 2007	25 Out 2007	12 Jun 2006	28 Mai 2007
pH, a 25°C		6,46	6,80	6,72	6,37	6,18	6,64	5,98	6,19	6,40	5,46	5,59	6,30	5,22	5,28	6,31	5,65
CE, a 25°C	µS/cm	66,10	45,80	43,90	49,0	54,7	59,20	77,8	76,9	44,80	53,0	49,1	68,40	78,2	76,6	46,7	53,4
Cloretos Cl-	mg/l	13,48	12,90	13,51	10,8	13,4	15,78	16,6	17,9	12,58	16,5	12,5	19,17	18,3	19,5	11,3	14,0
Sulfatos SO4--	mg/l	9,59	2,42	2,83	3,0	3,2	1,93	2,1	1,7	0,94	1,4	1,3	3,06	3,2	3,8	5,5	5,7
Bicarbonato HCO3-	mg/l	12,20	9,67	8,54		12,2	15,86		22,6	8,54		14,6	9,67		12,2		11,6
Nitrato NO3-	mg/l	3,04	0,40	0,93	1,0		0,05	0,3	0,3	1,92	1,9	1,7	1,26	1,4	1,9	0,4	0,3
Fluoreto F-	mg/l	0,09	0,09	0,09		0,1	0,09		0,1	0,09		0,04	0,08		0,1		0,03
Fosfato PO4 ³⁻	mg/l	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cálcio Ca++	mg/l	1,75	1,20	0,80		1,2	1,22		1,7	0,79		0,7	1,04		0,8		0,7
Magnésio	mg/l	1,09	1,70	1,58		2,0	2,43		3,3	1,34		1,3	2,31		2,6		1,8
Sódio	mg/l	5,90	3,90	3,80		4,3	5,50		7,1	4,00		4,3	6,60		6,3		4,4
Potássio	mg/l	1,00	0,20	0,50		0,6	0,60		0,8	0,90		0,9	0,30		0,3		0,2
Resíduo seco a 180 °C		42,60	37,80	37,80			44,20			38,80			47,00				
Dureza (graus franceses)		0,88	0,98	0,86			1,32			0,76			1,19				
Alcalinidade		2,00	1,60	1,40		2,1	2,60	3,7		1,40	2,4		1,60	2,0	1,9		
Matéria orgânica		0,88	0,48	0,56			1,36			0,16			0,40				
Silica (SiO2)		5,97	8,27	8,45	7,7	7,2	5,68	7,5	6,0	11,36	11,5	6,5	9,15	9,6	4,8	7,9	12,2
Anidrido carbônico		8,45	3,24	3,75			7,34			6,87			9,77				

ANEXO 3

Quadro 24 - Resultados dos solos na área de estudo do Penhascoso (Laboratório LQA - Ambiente)

Parâmetro	Unidade	PS4			PS3	PS2		PS6
		Eucalipto	Eucalipto	Eucalipto		Pinheiro	Pinheiro	
		09 Ago 2006	26 Ago 2006	19 Out 2006	Eucalipto (Aleatória)	09 Ago 2006	26 Ago 2006	Pinheiro (Aleatória)
HAPS	mg/Kg	0,22	0,30	0,18		0,30	0,16	0,970
Acenafileno	mg/Kg	0	0	0		0	0	0,019
Antraceno	mg/Kg	0	0	0		0	0	0,013
Benzo(a)antraceno	mg/Kg	0	0	0		0	0	0,011
Benzo(b)fluoranteno	mg/Kg	0	0	0		0	0	0,011
Criseno	mg/Kg	0	0	0		0	0	0,021
Dibenzo(a, h)antraceno	mg/Kg	0	0	0		0	0	0
Fluoranteno	mg/Kg	0	0	0		0,016	0,01	0,025
Fluoreno	mg/Kg	0	0	0		0,27	0,016	0,010
Indeno(1,2,3-cd)pireno	mg/Kg	0	0	0		0,27	0	0,010
Naftaleno	mg/Kg	0,19	0,016	0,014		0,054	0,2	0,720
Fenantreno	mg/Kg	0,03	0,016	0		0,016	0,059	0,098
Pireno	mg/Kg	0	0	0		0,38	0,013	0,022

ANEXO 4

Quadro 25 - Resultados dos solos na bacia da Quebrada (Laboratório LQA - Ambiente)

Parâmetro	Unidade	QA2	QA3	QA4			QA5		QA6			QA7			QA8	
		Charca	Poço 2	12 Jun 2006	15 Mar 2007	28 Mai 2007	25 Set 2007	Ribeira da Quebrada I	07 Dez 2006	12 Jun 2006	12 Jun 2006	15 Mar 2007	28 Mai 2007	25 Set 2007	Ribeira da Quebrada I	15 Mar 2007
pH, a 25°C		6,24	6,56	6,50	5,86	5,92	6,17	6,80	6,68	6,54	6,50	6,54	5,55	6,18	6,60	7,18
CE, a 25°C	µS/cm	184,00	61,10	58,60	52,00	6,55	6,6	49,00	3,53	37,80	40,90	41,00	46,60	51,00	40,00	52,1
Cloreto Cl-	mg/l	19,50	11,94	9,70	7,99	8,70	10,00	8,18	6,90	8,89	7,98	7,990	9,10	9,90	8,95	9,00
Sulfato SO4--	mg/l	57,70	5,45	12,26	9,60	10,7	11,40	6,05	5,06	6,28	8,62	6,30	5,90	6,40	6,35	6,30
Bicarbonato HCO3-	mg/l	6,71	24,40	13,42	19,52	18,30	18,30	18,30	11,00	10,98	12,20	12,20		18,90	15,86	
Nitrato NO3-	mg/l	0,92	0,22	0,21	0,00	0,30	0,30	0,18	0,30	0,21	0,21	0,00		0,03	0,29	
Fluoreto F-	mg/l	0,22	0,05	0,11	0,00	0,20	0,20	0,07	0,10	0,05	0,06	0,06		0,1	0,05	
Fosfato PO43-	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
Cálcio Ca++	mg/l	8,82	2,32	2,39	2,08	2,70	2,70	1,60	1,40	1,00	1,35	1,20		1,30	1,56	
Magnésio	mg/l	7,30	2,80	3,53	3,04	3,40	3,40	2,43	1,60	1,82	2,19	1,95		2,60	1,70	
Sódio	mg/l	9,80	5,20	2,80	2,00	3,00	3,00	3,00	2,00	2,30	1,60	1,90		2,50	2,00	
Potássio	mg/l	1,10	0,50	0,50	0,30	0,40	0,40	0,20	0,30	0,30	0,10	0,30		0,30	0,20	
Resíduo seco a 180 °C			46,40	44,40				41,80		23,20	29,00					
Dureza (graus franceses)			1,76	2,03				1,38		1,00	1,26					
Alcalinidade			4,00	6,50				3,00		1,80	2,00					
Matéria orgânica			0,72	0,88	1,04			1,20	2,64	1,04	2,72	1,20				0,56
Silica (SiO2)			14,62	9,51	8,24	9,26	3,50	8,66	5,85	1,15	1,43	5,35	3,90	2,50	6,36	6,6
Anidrido carbônico			13,44	8,46				5,82		6,38	7,73					

