



# Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) em solos queimados

**PATRÍCIA CLÁUDIA COELHO DOS SANTOS**

outubro de 2021

# **Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) em solos queimados**

Patrícia Cláudia Coelho dos Santos

Mestrado em Engenharia Química

REQUIMTE/LAQV, ISEP





Patrícia Cláudia Coelho dos Santos

# **Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) em solos queimados**

Mestrado em Engenharia Química

*Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química, ramo opcional de Qualidade*

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Instituto Politécnico do Porto

## **Supervisão**

Cristina Delerue-Matos, PhD  
REQUIMTE, LAQV  
ISEP

## **Co-supervisão**

Maria João Fernandes, MSc  
REQUIMTE, LAQV  
ISEP

Outubro, 2021

(Página em branco)

## **Agradecimentos**

*Este trabalho foi financiado ao abrigo do projeto 0701\_TERRAMATER\_I\_E – Medidas Inovadoras de Recuperação Preventiva em Áreas de Queimadas, co-financiado pelo Fundo de Desenvolvimento Regional Europeu (FEDER) através do programa Interreg V-A Spain-Portugal (POCTEC) 2014-2020.*

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao universo por orientar o meu destino.

Desse caminho fazem parte uma série de pessoas incríveis, mas gostaria de deixar um agradecimento especial àquelas que me ajudaram ou incentivaram a completar uma etapa que, para mim, era já uma utopia.

À Professora Doutora Cristina Delerue-Matos pela supervisão científica, pela correção da tese, pelo apoio e confiança depositada, pelo encorajamento, por toda a disponibilidade, pela força de trabalho e acima de tudo pelo exemplo de pessoa.

À Eng<sup>a</sup> Maria João Fernandes por toda a orientação e apoio, por todo o ensinamento e paciência demonstrada, por me garantir todas as condições necessárias à execução do trabalho, pela disponibilidade permanente, pela simpatia, por me acolher carinhosamente todos os dias e tornar tão acolhedor o local de trabalho.

À professora Doutora Manuela Carvalho pela simpatia, pela ajuda prestada, pela informação fornecida e pelo entusiasmo demonstrado na realização deste trabalho.

À engenheira Salomé Teixeira pela energia contagiante, pela simpatia, disponibilidade e por todo o conhecimento partilhado.

À Professora Doutora Simone Morais pela disponibilidade e esclarecimento de dúvidas, pelo estímulo, pelo apoio e por todo o conhecimento demonstrado.

Ao Professor Doutor Felipe Macías por gentilmente nos ter fornecido as amostras e características das mesmas.

À Eng<sup>a</sup> Paula Paíga por estar sempre pronta a ajudar, pela sua simplicidade, pelo carinho e generosidade distintos.

A todos os elementos do GRAQ, pela ajuda, pela simpatia, pela partilha de equipamentos e por terem feito de alguma forma parte do meu dia-a-dia.

À minha amiga Ana Correia por me encorajar a completar este patamar.

A todos os meus amigos e familiares, pela amizade e por fazerem parte da minha vida.

Ao meu companheiro Miguel por ser uma pessoa especial, pelo incentivo, pela amizade, pela paciência e compreensão.

À minha irmã Ana Filipa por toda a ajuda neste processo, pelo seu conhecimento e experiência, pelo seu carinho e disponibilidade, pelas capacidades invulgares e sobretudo pela pessoa extraordinária e admirável que é.

Ao meu irmão porque me completa e à minha cunhada porque indiretamente me completa também.

Aos meus sobrinhos por terem nascido. Por equilibrarem o meu mundo. Por lhe darem cor e sentido, por tornarem as coisas mais simples... e por me fazerem acreditar que o paraíso existe.

E finalmente aos meus pais... por tudo!

## **Resumo**

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) são formados durante a combustão incompleta da matéria orgânica. Estão presentes em todo o lado e são sempre encontrados como uma mistura de compostos individuais, apresentando uma persistência muito considerável no meio ambiente, com elevada tendência para se bioacumularem, pois não se degradam facilmente. Dentre os muitos HAPs existentes, que podem ser encontrados em plantas terrestres e aquáticas, em solos e sedimentos, na água e na atmosfera, 16 são considerados poluentes prioritários por serem mais tóxicos, mutagénicos e carcinogénicos que os restantes merecendo especial atenção devido aos riscos que podem oferecer à saúde humana e de outros animais. Com este trabalho pretende-se proceder à pesquisa bibliográfica da presença de HAPs em solos queimados e analisar amostras de solo recolhidas em diferentes locais de Portugal e Espanha e em diferentes períodos. Para determinar o conteúdo de 17 HAPs (16 deles prioritários), foram analisadas amostras de solo de locais sujeitos a incêndios florestais. A investigação incidiu em três áreas de estudo distintas na Península Ibérica afetadas por estas catástrofes. Uma em Espanha localizada na Serra ou Montes de Forgoselo, outra na fronteira Portugal-Espanha localizada na Portela do Homem e outra em Bragança, a norte de Portugal. Para a preparação das amostras, foi utilizado o método de extração QuEChERS, um método alternativo a outros tradicionais menos eficientes, por ser rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro, além de apresentar altas taxas de recuperação. Para analisar a presença de HAPs, foi utilizada Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), acoplada a um Detetor de Fotodiodos e um Detetor de Fluorescência (HPLC-PAD-FLD) por apresentar alta seletividade e sensibilidade, demonstrando também grande estabilidade, linearidade, limite de deteção, limite de quantificação, recuperação, reprodutibilidade e precisão. Os resultados obtidos demonstram que a concentração de HAPs em estudo nos solos que sofreram combustão, ou por ela influenciados, é superior à concentração de HAPs em solos que não sofreram combustão. Os resultados sugerem também que os compostos com maior peso molecular são os que apresentam maior dificuldade de degradação no meio ambiente, pois são os que persistem em maior quantidade após algum tempo. Parâmetros químicos como pH, matéria orgânica ou teor em água podem, de igual modo, influenciar a concentração de HAPs retida num determinado local.

**Palavras-Chave:** HAPs, incêndios florestais, solo, QuEChERS, HPLC-PAD-FLD

(Página em branco)

## Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are formed during incomplete combustion of organic matter. They are present everywhere and are always found as a mixture of individual compounds, showing a very considerable persistence in the environment, with a high tendency to bioaccumulate, because they are not easily degraded. Among the many existing PAHs, that can be found in terrestrial and aquatic plants, in soils and sediments, in water and in the atmosphere, 16 are considered as priority pollutants because they are more toxic, mutagenic, and carcinogenic than the others deserving special attention due to the risks that they can offer to human and other animal health. The goal of this work is to carry out bibliographical research on the presence of PAHs in burnt soils and analyse soil samples collected in different places in Portugal and Spain and in different periods. To determine the content of 17 PAHs (16 of which are the priority ones), soil samples from places subject to forest fires were analysed. The research focused on three different study areas in the Iberian Peninsula, for being an area very affected by these catastrophes. One in Spain located in Serra or Montes do Forgoso, another on the Portugal-Spain border located in Portela do Homem and another in Bragança, north of Portugal. To prepare the samples, the QuEChERS extraction method was used, an alternative method to other less efficient traditional ones, because it is fast, easy, cheap, effective, robust and safe, in addition to leading to high recovery rates. To analyse the presence of PAHs, high performance liquid chromatography (HPLC) was used, coupled to a diode detector and a fluorescence detector (HPLC-PAD-FLD) which is very efficient and presents a high selectivity and sensitivity, also demonstrating great stability, linearity, limit of detection, limit of quantification, very, reproducibility and precision. The results obtained demonstrate that the concentration of PAHs under study in soils that suffered combustion, or influenced by it, is higher than the concentration of PAHs in soils that haven't suffered combustion. The results also suggest that the compounds with higher molecular weight are the ones that have more difficulty in degrading in the environment since they are the ones that persist in greater quantities after some time. Chemical parameters such as pH, organic matter or % moisture can similarly influence the concentration of PAHs retained in a certain place.

**Keywords:** HAPs, forest fires, soil, QuEChERS, HPLC-PAD-FLD

(Página em branco)

# Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	v
Abstract.....	vii
Índice de figuras .....	xi
Índice de tabelas .....	xiii
Lista de abreviaturas .....	xv
1. Introdução.....	1
1.1 Incêndios Florestais .....	1
1.2 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos .....	2
1.2.1 HAPs prioritários .....	3
1.2.2 Fontes de HAPs .....	4
1.2.3 Transporte e Destino dos HAPs no Meio Ambiente .....	5
1.2.4 Monitorização de HAPs: Métodos de Extração e Técnicas Cromatográficas de Análise .....	11
1.3 Organização e objetivos do trabalho .....	15
2. Estado da Arte .....	16
3. Materiais e Métodos .....	20
3.1 Amostragem .....	20
3.1.1 Características do local de amostragem.....	20
3.1.2 Metodologia de colheita de amostras .....	25
3.2 Conservação, Preparação e Armazenamento das Amostra.....	27
3.3 Caraterização físico e química .....	27
3.3.1 Determinação de pH (em H <sub>2</sub> O e KCl) .....	27
3.3.2 Determinação do Teor em Água.....	28

3.3.3	Determinação da matéria orgânica .....	29
3.3.4	Determinação do carbono orgânico.....	29
3.3.5	Determinação da condutividade .....	30
3.4	Extração dos HAPs utilizando o método de QuEChERS .....	30
3.5	Determinação de HAPs .....	31
3.5.1	Propriedades físico-químicas dos compostos a analisar .....	31
3.5.2	Análise Cromatográfica (HPLC-PAD-FLD): identificação e quantificação de HAPs	33
3.6	Processamento de dados e análise estatística .....	34
4.	Resultados e discussão .....	35
4.1	Impacto dos incêndios não controlados no pH, MO, e teor de humidade (Forgoselo e Portela do Homem).....	35
4.2	Impacto dos incêndios controlados no pH, MO, carbono orgânico, teor de humidade e condutividade, antes e imediatamente após o incêndio (Bragança).....	39
4.3	Concentração de HAPs nos solos .....	49
4.3.1	Solos de Forgoselo .....	49
4.3.2	Solos de Portela do Homem .....	52
4.3.3	Solos de Bragança .....	54
5.	Conclusões e perspetivas futuras .....	57
	Referências .....	59
	Anexos.....	66

## Índice de figuras

Figura 1-1. Estrutura química dos 16 HAPs prioritários em estudos ambientais de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 1987) [16] .....	3
Figura 1-2. Exemplos de Fontes Naturais e Antropogênicas de HAPs e sua dispersão no Meio Ambiente .....	5
Figura 1-3. Destino químico, físico e biológico de HAPs nos meios aquático e terrestre [2] .....	8
Figura 1-4. Perfil do solo (Adaptado de [23]) .....	9
Figura 1-5. Perfil Superficial de um Solo: Horizonte O e A (Adaptado de [24]) .....	10
Figura 1-6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	13
Figura 2-1. Área ardida nos países da Europa [33] .....	17
Figura 3-1. Localização das zonas de colheita das amostras [ <i>Visão satélite, Google Maps</i> ] .....	20
Figura 3-2. Serra do Fornoselo [40] .....	22
Figura 3-3. Vegetação predominante na Serra do Fornoselo [43][44][45] .....	22
Figura 3-4. Aveleda, Parque Natural de Montesinho .....	25
Figura 3-5. Solos dos 11 locais de amostragem de Fornoselo e Portela do Homem.....	29
Figura 3-6. Esquema do método de extração utilizado .....	31
Figura 3-7. Gradiente da fase móvel utilizado no sistema de HPLC-PAD-FLD para determinação de HAPs em solos queimados .....	33
Figura 4-1. Informações dos pontos de amostragem [ <i>Visão satélite, Google Maps</i> ].....	35
Figura 4-2. Imagem da zona submetida ao incêndio controlado de onde foram recolhidas amostras de 11 parcelas em 4 profundidades (escala 3:100) [ <i>Visão satélite, Google Maps</i> ] .....	39
Figura 4-3. Matéria orgânica, em percentagem, e respetivos desvios padrão, nas 11 parcelas de solo de Bragança em função das 4 profundidades (Profundidade 1: 0-3cm / Profundidade 2: 3-6cm / Profundidade 3: 6-10cm / Profundidade 4: 10-20cm), antes (Bb) e imediatamente após o incêndio (B1a) .....	40
Figura 4-4. Carbono orgânico, em percentagem, e respetivos desvios padrão, nas 11 parcelas de solo de Bragança em função das 4 profundidades (Profundidade 1: 0-3cm / Profundidade	

2: 3-6cm / Profundidade 3: 6-10cm / Profundidade 4: 10-20cm), antes (Bb) e imediatamente após o incêndio (B1a).....	41
Figura 4-5. Teor de água, em percentagem, e respetivos desvios padrão, nas 11 parcelas de solo de Bragança em função das 4 profundidades (Profundidade. 1:0-3 cm/ Profundidade 2:3-6 cm/ Profundidade 3:6-10 cm / Profundidade 4:10-20 cm), antes (Bb) e imediatamente após (B1a) o incêndio.....	42
Figura 4-6. Condutividade elétrica, em microsiemens por centímetro, e respetivos desvios padrão, nas 11 parcelas de solo de Bragança em função das 4 profundidades (Profundidade 1:0-3cm/ Profundidade 2:3-6 cm/ Profundidade 3:6-10 cm / Profundidade 4:10-20 cm), antes (Bb) e imediatamente após (B1a) o incêndio.....	43
Figura 4-7. Concentração de HAPs ( $\mu\text{g} / \text{g}$ ) encontrada nas 7 amostras de solo coletadas em Forgoselo (o solo 1 e o solo 7 não apresentaram HAPs acima do limite de quantificação.) .....	50
Figura 4-8. Concentração de HAPs ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ) encontrada nas 4 amostras de solo coletadas na Portela do Homem.....	52
Figura 4-9. Concentração de HAPs ( $\mu\text{g} / \text{g}$ ) encontrada nos solos coletados de Bragança, após o incêndio controlado (os solos não mencionados não apresentam valores acima dos limites de quantificação.) .....	54
Figura 4-10. Concentração de HAPs ( $\mu\text{g} / \text{g}$ ) encontrada nas camadas mais superficiais (Profundidade 1) nos solos coletados de Bragança, após o incêndio controlado (os solos não mencionados não apresentam valores acima dos limites de quantificação.).....	55
Figura 4-11 Concentração de HAPs ( $\mu\text{g} / \text{g}$ ) encontrada nas camadas mais profundas (Profundidade 2:3-6cm/Profundidade 3:6-10cm / Profundidade 4:10-20cm) nos solos coletados de Bragança, após o incêndio controlado (os solos não mencionados não apresentam valores acima dos limites de quantificação.) .....	55

## Índice de tabelas

Tabela 3.1. Descritivos dos pontos de amostragem na zona de Forgoselo (dados fornecidos pelo Laboratório de Tecnologia Ambiental do Instituto de Investigação e Tecnologias (IIT-LTA) da Universidade de Santiago de Compostela). .....	26
Tabela 3.2. Descritivos dos pontos de amostragem na zona de Portela do Homem. ....	26
Tabela 3.3. Propriedades físico-químicas dos HAPs avaliados neste trabalho ( <b>Fonte: Pub Chem</b> ). .....	32
Tabela 3.4. Comprimentos de onda, em nm, utilizados para os HAPs analisados e respetivo sistema PAD-FLD acoplado ao HPLC [54]. .....	34
Tabela 4.1. Resultados obtidos das análises físico-químicas realizadas em amostras de solo de Forgoselo e Portela do Homem. ....	36
Tabela 4.2. Valores de pH medidos em H <sub>2</sub> O e em KCL nas 11 parcelas de solo de Bragança em função das 4 profundidades (Profundidade. 1:0-3 cm/ Profundidade 2:3-6 cm/ Profundidade 3:6-10 cm / Profundidade 4:10-20 cm), antes (Bb) e imediatamente após o incêndio (B1a). .....	44
Tabela 4.3. Percentagem dos HAPs de alto peso molecular (APM) e dos HAPs de baixo peso molecular nos 11 solos analisados: 7 solos de Forgoselo e 4 solos da Portela do Homem. ....	53

(Página em branco)

## Lista de abreviaturas

Ace – Acenafteno

Acen – Acenaftileno

ACN- Acetonitrilo

Ant – Antraceno

Bb – Bragança antes do fogo “before fire”

B1a – Bragança imediatamente após o incêndio “1ºafter”

B(a)A – Benz(a)antraceno

B(a)P – Benzo(a)pireno

B(b)Ft+B(j)Ft – Benzo(b)fluoranteno

B(g,h,i)P – Benzo(g,h,i)perileno

B(k)Ft – Benzo(k)fluoranteno

CH<sub>4</sub> – Metano

Chry – Criseno

CO – Móxido de Carbono

CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono

DB(a,h)A – Dibenz(a,h)antraceno

DB(a,l)P – Dibenzo(a,l)pireno

FAO - Organização para Alimentação e Agricultura

Fln – Fluoranteno

Flu – Fluoreno

GC-MS - cromatografia gasosa - espectrometria de massa

H<sub>2</sub>O – Vapor de Água

HAPs – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

HPLC-PAD-FLD – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) acoplada a um Detector de Diodo (PADF) e um Detector de Fluorescência (FLD)

InP – Indeno(123cd) pireno

$K_{ow}$  - coeficiente de partição octanol-água

MO – Matéria Orgânica

MP – Matérias particuladas

Naph - Naftaleno

$NH_3$  – Amoníaco

$NO_x$  – Nitratos (nº de átomos de Oxigénio variável)

$O_3$ - Ozono

OMS – Organização Mundial de Saúde

Phe - Fenantreno

Pyr - Pireno

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

$SO_2$  – Dióxido de Enxofre

$SO_3$  – Trióxido de Enxofre

US EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

# 1. Introdução

A chegada do século XXI, trouxe consigo uma preocupação universal: o meio ambiente. A intervenção do Homem no planeta arrasta muitas vezes consigo a sua destruição. A busca de melhores condições de vida, a evolução tecnológica, ou a facilidade com que o Homem atualmente chega a qualquer parte do mundo, promovem a libertação de milhares de novos compostos que a Natureza nem sempre é capaz de anular ou destruir criando desequilíbrios incontroláveis [1], [2].

Essa preocupação está naturalmente associada à Saúde Pública, e a área que trata da inter-relação entre saúde e o meio ambiente é designada Saúde Ambiental. A Organização Mundial de Saúde (OMS) atribui-lhe a seguinte definição:

"Saúde Ambiental é o campo de atuação da saúde pública que se ocupa das formas de vida, das substâncias e das condições em torno do ser humano, que podem exercer alguma influência sobre a sua saúde e o seu bem-estar" [1], [2]

## 1.1 Incêndios Florestais

Todos os anos assistimos à destruição de milhares de hectares de floresta devido a incêndios florestais. Estima-se que nos últimos anos tenham ardido, em média, 530 a 555 milhões de hectares, e as consequências dos incêndios florestais são cada vez mais uma preocupação mundial [3]. Ocorrem na presença de um combustível abundante e seco, resultando em incêndios de elevada gravidade pela dificuldade em os controlar, sendo classificados como incêndios selvagens [3], [4]. Já os incêndios ditos controlados são aplicados na gestão florestal e normalmente realizados fora da época de calor, ocorrem de forma planeada com diversos intuitos nomeadamente, realização de estudos, limpeza de matas ou florestas reduzindo os níveis de combustível presentes ou até facilitar a germinação e crescimento de certas espécies [3]. Os incêndios controlados são facilmente dominados, havendo um controlo muito eficiente sobre eles: o fogo é colocado propositadamente numa parcela restrita e rodeada de meios que poderão extinguir o mesmo sempre que for necessário, impedido o seu alastramento [3]. Assim sendo, normalmente, não atingem tão elevada intensidade e severidade, reduzindo o seu impacto [3], [5]. Podem ainda ajudar a reduzir a extensão e gravidade dos possíveis fogos selvagens [3], [5].

Além dos impactos ambientais imediatos, os incêndios apresentam impactos ambientais subsequentes, não só na fauna e na flora como também no clima. No decorrer de uma combustão existem, normalmente, duas fases: a de chama (*flaming*) e a de incandescência (*smoldering*) [6]. Na primeira fase, onde existe chama, são emitidos para a atmosfera os compostos mais oxidados e que resultam de uma maior eficiência da combustão: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), vapor de água (H<sub>2</sub>O), e em quantidades mais reduzidas NO<sub>x</sub> e matéria particulada MP [6]. Na segunda fase, onde não existe chama, são emitidos os compostos com moléculas mais pequenas ou que sofrem menos oxidação: CO, CH<sub>4</sub>, hidrocarbonetos não metânicos, hidrocarbonetos poliaromáticos (HAPs), NH<sub>3</sub>, compostos de enxofre e as partículas com baixo conteúdo em carbono elementar. Assim sendo são emitidos, entre outros, grandes quantidades de carbono que provocam alterações nos ciclos globais e fortes alterações climáticas responsáveis por um aumento indesejável do efeito de estufa [3], [7], [8]. São também emitidos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) cujas quantidades variam com alguns fatores incluindo a quantidade e tipo de biomassa, a temperatura e a intensidade/severidade da queima [3], [7]. Estes compostos hidrofóbicos são rapidamente adsorvidos nas partículas e mostram uma alta persistência ambiental e um grande potencial de bioacumulação [7]. Estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cancro em animais e humanos, revelando-se uma ameaça à saúde de toda a população [7], [9], [10]. Por esta razão, várias organizações internacionais incluem parte destes HAPs entre os poluentes orgânicos persistentes (POPs) mais perigosos, sendo listados como poluentes prioritários [7].

## **1.2 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos**

Os HAPs formam uma classe de compostos orgânicos numerosa e diversificada. Dependendo das condições em que se encontram, apresentam-se sólidos cristalinos ou líquidos, incolores ou com cores variadas [11], [12]. Têm geralmente pontos de fusão e ebulição elevados, baixas pressões de vapor, alta solubilidade em lípidos e baixa solubilidade em água, diminuindo esta última, normalmente, com o aumento da massa molecular [12], [13]. São constituídos por carbono e hidrogénio, e caracterizam-se por possuírem dois ou mais anéis aromáticos ligados linearmente ou formando ângulos específicos [7], [10], [14].

Podem ser classificados como alternantes ou não alternantes. Nos primeiros estão incluídos os HAPs derivados do benzeno por fusão de anéis benzenóides de seis membros. Os

segundos são aqueles que podem conter anéis com menos ou mais de seis átomos de carbono, além de anéis de seis membros, e contêm uma variedade estrutural superior à dos alternantes [7], [9].

No meio ambiente os HAPs estão sujeitos a vários processos químicos e fotoquímicos [9]. Uma parte dessas reações resulta na degradação em produtos menos tóxicos, mas outra parte, resulta na formação de compostos, como os HAPs nitrosubstituídos, que apresentam maior carcinogenicidade [9].

Estão presentes em todos os compartimentos ambientais e são sempre encontrados como uma mistura de compostos individuais, apresentando uma persistência no meio ambiente muito considerável, com tendência a bioacumularem-se por não serem facilmente degradados (especialmente os HAPs com quatro ou mais anéis aromáticos) [12].

### 1.2.1 HAPs prioritários

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), devido à possibilidade de fusão de um número variável de anéis, que se podem ligar em diversas posições, existem atualmente mais de 100 HAPs, que podem ser encontrados em plantas terrestres e aquáticas, nos solos e sedimentos, na água e na atmosfera. Destes, 16 são considerados prioritários por serem mais tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos do que os restantes e merecem uma atenção especial devido aos riscos que podem oferecer à saúde humana e de outros animais [7], [13], [15]. As estruturas químicas e nomes destes compostos estão representados na **Figura 1-1**.

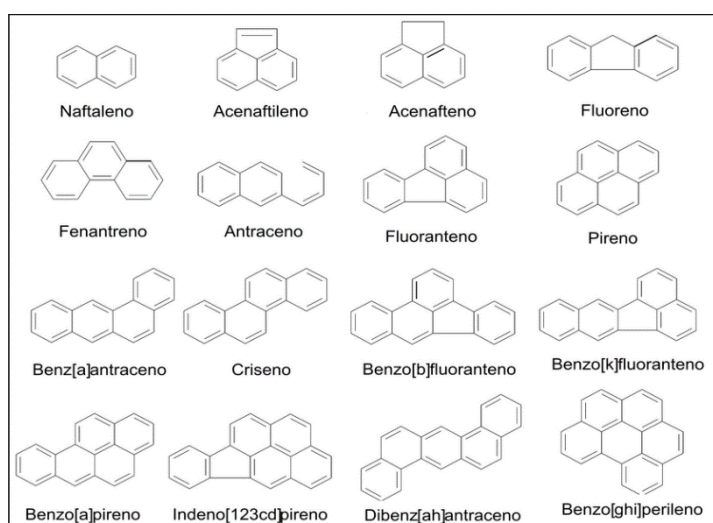


Figura 1-1. Estrutura química dos 16 HAPs prioritários em estudos ambientais de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 1987) [16].

### 1.2.2 Fontes de HAPs

As fontes de HAPs podem ser naturais ou antropogénicas. Embora as emissões de atividades antrópicas tenham um impacto significativamente maior, alguns HAPs surgem no meio ambiente através de fontes naturais, como queima a céu aberto (nomeadamente incêndios florestais desencadeados por causas naturais), decomposição vegetal, perdas naturais ou infiltrações de depósitos de petróleo/carvão, e erupções vulcânicas [10], [17], [18].

O aquecimento residencial, as centrais de gaseificação e liquefação de carvão, a produção de asfalto e alcatrão à base de carvão, a produção de coque e alumínio, as torres de cracking catalítico, as atividades correntes em refinarias, a combustão interna de veículos motorizados e a queima de cigarro são consideradas por muitos cientistas como exemplos das principais fontes antropogénicas de HAPs [10], [13], [17], [18].

Segundo a sua fonte, os HAPs emitidos podem ser classificados como: pirogénicos, petrogénicos ou biológicos.

- Os HAPs pirogénicos são formados a partir da combustão incompleta de matéria orgânica. Por pirólise, sempre que compostos orgânicos são submetidos a altas temperaturas (350 °C a mais de 1200 °C) na presença de baixas concentrações de oxigénio ou mesmo na ausência de oxigénio podem formar-se HAPs. Estes compostos formados a altas temperaturas apresentam normalmente menos cadeias alquiladas e, geralmente, anéis aromáticos de 6 membros (anéis mais estáveis). Estas reações podem ainda ocorrer intencionalmente, como acontece durante o *cracking* térmico de resíduos de petróleo em hidrocarbonetos mais leves, ou não, nomeadamente durante combustões incompletas em incêndios florestais ou de combustíveis em motores de veículos. São encontrados sobretudo em áreas urbanas próximo das fontes que lhes deram origem [10].
- Os HAPs petrogénicos são encontrados em produtos de petróleo. São formados a temperaturas mais baixas (100 °C a 150 °C). Devido ao longo tempo de formação, é mais frequente encontrarem-se anéis aromáticos de 5 membros nestes compostos (anéis menos estáveis). Surgem, por exemplo, durante a maturação do petróleo bruto ou em processos semelhantes e são emitidos para o meio ambiente através de derrames que ocorrem durante o transporte, armazenamento ou uso generalizado [10].



A toxicidade das substâncias químicas, que pode ser adquirida por qualquer via de exposição (respiratória, cutânea, digestiva, etc.), varia segundo o tempo de resposta, sendo-lhe atribuída a designação de aguda, subcrónica ou crónica [19]:

- Aguda: manifestações rápidas, sendo os efeitos tóxicos produzidos após uma ou várias exposições a uma determinada substância por um curto período de tempo (inferior a 1 dia).
- Subcrónica: efeitos tóxicos produzidos por exposições diárias (10% do tempo de vida).
- Crónica: efeitos tóxicos produzidos por exposições repetidas por tempo prolongado (80% ou mais do tempo de vida).

Segundo a severidade pode ser considerada como leve, moderada ou severa [19]:

- Leves: as alterações produzidas no corpo humano voltam rapidamente ao normal (após exposição) não sendo necessário intervenção médica.
- Moderados: alterações provocadas no organismo reversíveis não levando, normalmente, a danos físicos sérios e problemas de saúde graves.
- Severo: alterações irreversíveis no organismo que pode levar a problemas de saúde graves ou até à morte.

Os HAPs apresentam toxicidade aguda moderada a alta na vida aquática e nos pássaros, e efeitos menos tóxicos nos animais invertebrados, exceto quando o solo se apresenta fortemente contaminado. Os mamíferos, tal como o Homem, podem absorver estas substâncias de variadíssimas formas designadamente por inalação, contacto dérmico e/ou ingestão [10], [13]. Desta forma, podem afetar os sistema respiratório, reprodutivo, levar a um aumento de doenças dermatológicas ou cardiovasculares e, em situações mais extremas, desenvolver tumores ou cancro [10], [13].

#### **1.2.3.1 Emissão Atmosférica e Deposição de HAPs**

A concentração de HAPs na atmosfera varia dependendo da época do ano, do clima, da hora do dia ou de propriedades do local em estudo [20]. Os HAPs são normalmente encontrados em concentrações superiores nas zonas urbanas, ou próximo delas, porque é aqui que estão localizadas a maioria das fontes [10]. No inverno esses valores poderão ser ainda mais

elevados devido ao aquecimento doméstico [20]. No entanto, também são libertados em zonas rurais, e portanto, também elas merecem alguma preocupação [10].

Após combustão da matéria orgânica, os HAPs são sistematicamente imitados para a atmosfera podendo ser encontrados em duas fases distintas: vapor e sólida (quando os HAPs são absorvidos por material particulado) [10][18]. Geralmente, compostos com um peso molecular mais baixo, são mais leves, e, portanto, estão mais associados à fase de vapor (HAPs com pressões de vapor mais elevadas) e compostos com peso molecular mais elevado tendem a estar mais associados à fase particulada (HAPs com pressões de vapor mais baixas) [10]. A distribuição relativa de HAPs nas duas fases das várias amostras de ar é variável e depende de diversos fatores. Assim, as concentrações de HAPs na fase gasosa são superiores nas regiões tropicais ou durante o verão (temperaturas mais elevadas), e concentrações de HAPs na fase particulada são mais elevadas nas regiões árticas ou durante o inverno (temperaturas mais baixas) [10]. Adicionalmente, a adsorção de HAPs na fase particulada depende também da humidade e do tipo de partículas em suspensão [10].

### 1.2.3.2 HAPs em Solos Superficiais

Solo é um corpo natural composto por sólidos (matéria mineral e orgânica), líquidos e gases que ocorrem na superfície da terra, ocupa espaço e é caracterizado por um ou mais horizontes, ou camadas, que são distinguíveis do material inicial como resultado de adições, perdas, transferências, e transformações de energia e matéria ou pela capacidade de sustentar as raízes das plantas num ambiente natural [21].

Os HAPs encontrados nos solos (ou na água) resultam maioritariamente da deposição atmosférica. Parte dos HAPs que se depositam continuamente no solo têm origem em fontes próximas, mas outros são transportados pelo ar provenientes de fontes mais longínquas [10]. A distância de transporte dos HAPs depende principalmente dos seus respetivos tempos de semivida na atmosfera onde podem ser degradados por processos térmicos, por fotodecomposição, ou por reação com outros compostos, tais como o  $O_3$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $NO_x$  ou radicais OH (**Figura 1-3**). No entanto, essa transformação/degradação vai depender da maior ou menor facilidade com que os HAPs são sorvidos em partículas do ar, podendo até ser inexistente (as partículas de fuligem permitem transportes longos de HAPs inalterados). Frequentemente, as concentrações de HAPs no solo diminuem exponencialmente com o aumento da distância à fonte [20]. Depois de depositados, podem ligar-se às partículas do

solo e movimentar-se com elas. Essa ligação vai depender do HAP e das características do solo. O tamanho da partícula absorvente/adsorvente e a dimensão dos poros (menor abertura entre grãos individuais) são os fatores que mais influenciam essa mobilidade [10].

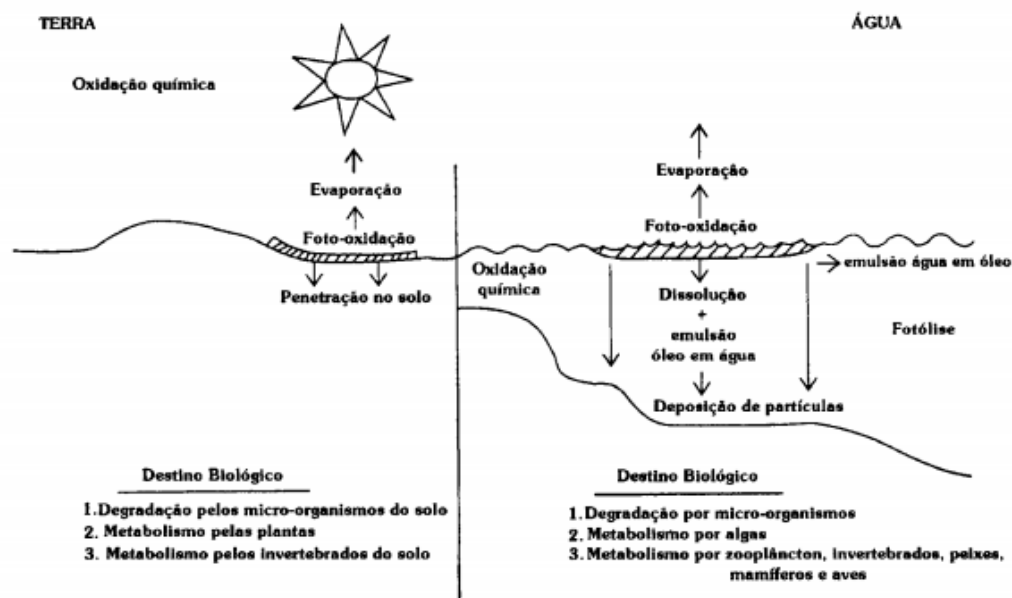


Figura 1-3. Destino químico, físico e biológico de HAPs nos meios aquático e terrestre [2].

Outros estudos levaram a concluir que, o teor de carbono orgânico presente no solo, a sua condutividade e o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) dos HAPs encontrados influenciam igualmente a sorção e movimentação destes compostos. Geralmente, a uma maior % de matéria orgânica e a uma maior condutividade do solo estão associadas maiores sorções de HAPs. Quanto maior o  $K_{ow}$ , menor a solubilidade em água, aumentando assim a sorção do composto pelo solo [10].

### 1.2.3.3 HAPs em Solos Florestais

Embora, como já foi mencionado, os solos urbanos mereçam uma atenção especial, os solos florestais não devem, de todo, ser ignorados.

Devido à estrutura do seu anel aromático e à baixa solubilidade que apresentam, os HAPs são bastante persistentes tanto em solos orgânicos como em solos minerais [22]. No entanto, uma vez no solo, estes compostos podem enfrentar processos de remoção e degradação tais como: eluição e transferência vertical entre solos orgânicos e minerais, re-volatilização da superfície para a atmosfera e mineralização efetuada por microrganismos [22]. Podem ainda ser produzidos naturalmente por plantas, algas, bactérias ou térmitas, embora por norma

estes apresentem um baixo peso molecular [22]. Geralmente, as concentrações de HAPs em solos florestais são mais elevadas nas camadas orgânicas do que nas camadas minerais, no entanto como a densidade da matéria orgânica é inferior à densidade da matéria mineral a diferença na quantidade de HAPs presentes em cada uma é reduzida [20]. Na **Figura 1-4** estão representados os vários horizontes que constituem o perfil do solo. Na **Figura 1-5** está representado apenas o perfil dos horizontes mais superficiais do solo (camada orgânica).

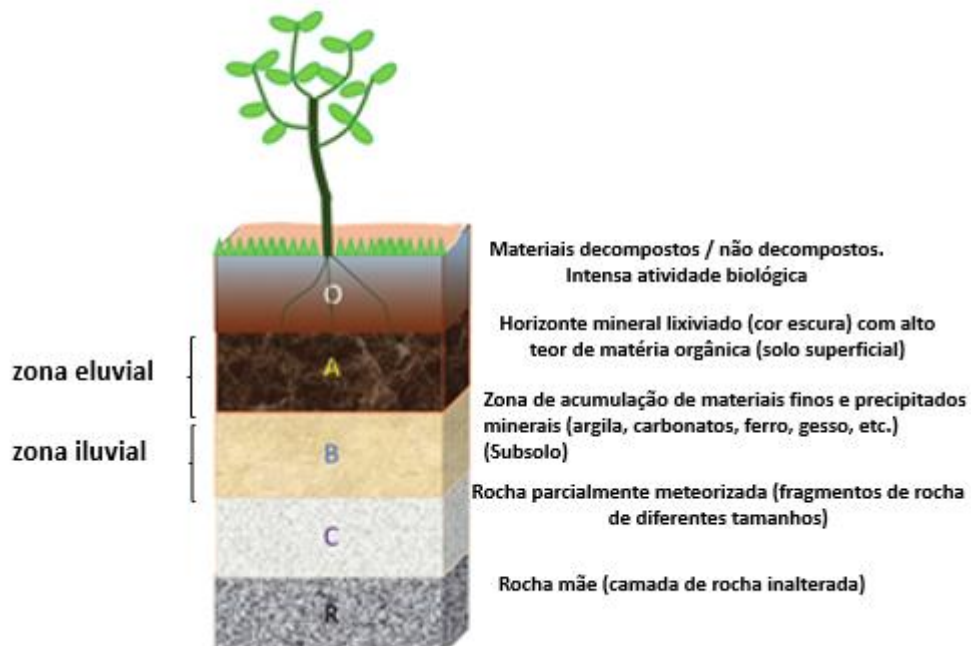


Figura 1-4. Perfil do solo (Adaptado de [23]).



Figura 1-5. Perfil Superficial de um Solo: Horizonte O e A (Adaptado de [24]).

No geral, a concentração de HAPs tende a aumentar com a profundidade no horizonte “O” (onde três sub-horizontes podem ser identificados em diferentes estados evolutivos:  $O_i$ ,  $O_c$  e  $O_a$ ) devido não só ao facto da matéria orgânica ser mais rapidamente mineralizada do que os HAPs como também devido à lixiviação preferencial e degradação dos HAPs de baixo peso molecular. Por outro lado, se o horizonte “ $O_a$ ” apresentar uma grande área de superfície, pode aumentar a sorção de HAPs [20].

Para avaliar a concentração de HAPs segundo um perfil vertical no solo recorre-se por vezes à comparação entre a concentração de HAPs nas camadas mais profundas e a concentração de HAPs nas camadas mais superficiais (ou proporções HAP/  $C_{\text{orgânico}}$ ). Essas comparações designam-se por fatores de enriquecimento. Fatores de enriquecimento superiores a 1 correspondem a um aumento da concentração de HAPs no solo com a profundidade. Em horizontes orgânicos, por vezes, esses fatores de enriquecimento são mais elevados para HAPs de elevado peso molecular. Presume-se que tal aconteça quando as taxas de degradação destes compostos são reduzidas ou quando há deslocações preferenciais de HAPs mais solúveis em água (normalmente com menor peso molecular) [22]. Existem estudos que mostram que, nestes horizontes, os fatores de enriquecimento podem ainda estar relacionados com os coeficientes octanol-água ( $K_{ow}$ ). No entanto, esta correlação não é ainda consensual. Parte dos estudos revela que os fatores de enriquecimento são tanto maiores quanto maiores forem os valores de  $K_{ow}$ , ou seja, quanto mais hidrofóbicos forem os compostos [22][25]. Outros concluíram que os fatores de enriquecimento aumentam com a redução de  $K_{ow}$  (em florestas europeias, por exemplo) sugerindo que o transporte de HAPs

no subsolo é facilitado pela solubilidade em água. Há ainda quem evidencie que os fatores de enriquecimento de HAPs da camada orgânica não estão relacionados com os valores de  $K_{ow}$  (em florestas tropicais, por exemplo). As relações com  $K_{ow}$  indicam, também, lixiviação preferencial de HAPs de peso molecular reduzido para horizontes mais profundos ou mais rápida degradação em horizontes superiores, em comparação com compostos de maior peso molecular [22].

Em solos minerais encontram-se frequentemente fatores de enriquecimento inferiores a 1 sugerindo ainda que a concentração de HAP diminui com a profundidade. Essa diminuição é justificada pela menor quantidade de matéria orgânica [22].

#### **1.2.4 Monitorização de HAPs: Métodos de Extração e Técnicas Cromatográficas de Análise**

Num processo analítico estão presentes várias etapas e todas elas têm uma influência significativa nos resultados. Para que estes sejam mais exatos, precisos e reprodutíveis, devem escolher-se os métodos que melhor se adaptam ao contexto/tipo de HAPs presentes e ao tipo de amostra a analisar [26]. De uma forma geral, o processo de quantificação de HAPs compreende 4 etapas essenciais, que podem ser subdivididas da seguinte forma:

- 1) Amostragem
  - 1.1) Colheita de amostra
  - 1.2) Armazenamento das amostras
- 2) Preparação da amostra
  - 2.1) Extração de HAPs
  - 2.2) Concentração de HAPs
  - 2.3) Isolamento de HAPs
- 3) Análise cromatográfica
  - 3.1) Identificação de cada HAP
  - 3.2) Concentração de cada HAP
- 4) Tratamento dos resultados

Nas duas seções seguintes, e numa perspetiva de contextualização deste trabalho, serão apresentados em detalhe os métodos de extração e análise cromatográfica utilizados nesta tese.

#### 1.2.4.1 Extração: QuEChERS

São vários os métodos disponíveis para extração de HAPs: QuEChERS, Soxhlet, Ultrasons, Extração Assistida por Micro-Ondas (MAE), Extração em Fase Sólida (SPE), Micro Extração em Fase Sólida (SPME), Extração por Solvente Acelerada (ASE), Extração por Fluido Supercrítico (SFE).

Como todos apresentam vantagens e desvantagens, deve optar-se por aquele que mais se adequa à realidade. Para isso, a seleção deve focar-se não só na matriz e nos tipos de HAPs a analisar, como também, nos objetivos analíticos pretendidos, no equipamento disponível e na informação bibliográfica existente [11].

O método de extração QuEChERS, substitui muitas vezes os métodos tradicionais de extração menos eficientes devido às suas diversas vantagens: é rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro, para além de levar a altas taxas de recuperação [27].

#### 1.2.4.2 Análise: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Existem alguns métodos possíveis para determinação de HAPs.

A cromatografia gasosa - espectrometria de massa (GC-MS, do inglês Gas chromatography–mass spectrometry) é um método analítico bastante utilizado na identificação destes compostos e reúne os recursos de ambas para identificar as diferentes substâncias numa dada amostra. Contudo, embora a GC apresente uma boa seletividade e seja um método que permite analisar muitos HAPs de forma rápida e bastante eficaz, não permite analisá-los todos. Os HAPs englobam um grande número de compostos e são necessários métodos eficientes para separar, identificar e quantificar cada um deles. Se para alguns destes compostos (normalmente os de peso molecular mais baixo) a GC-MS reúne todas as condições para que isso aconteça, para outros apresenta limitações [2].

A GC torna-se, normalmente, ineficaz [2]:

- em compostos com mais de 6 anéis, por apresentarem baixas pressões de vapor (temperatura de eluição pode exceder o da coluna) e pontos de ebulição elevados (não se utiliza para compostos com pontos de ebulição superiores a 450 °C).
- em compostos que não estejam isentos de impurezas.
- em compostos que se mostrem instáveis termicamente.

Quando se está perante alguma destas situações o ideal é recorrer à cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), que por ser um método que opera geralmente à temperatura ambiente, não é tão influenciável pela instabilidade térmica nem pela volatilidade (pressão de vapor)[2].

A HPLC, representada na Figura 1-6, acoplada a um detetor de fotodíodos e um detetor de fluorescência (HPLC-PAD-FLD (do inglês high-performance liquid chromatography method coupled to a photodiode array detector and a fluorescence detector) tem vindo a mostrar-se bastante eficiente. Apresenta uma elevada seletividade e sensibilidade e demonstra ter também grande estabilidade, linearidade, limite de deteção (LOD, do inglês Limit of detection), limite de quantificação (LOQ, do inglês limit of quantification), recuperação, reprodutibilidade e precisão [28].

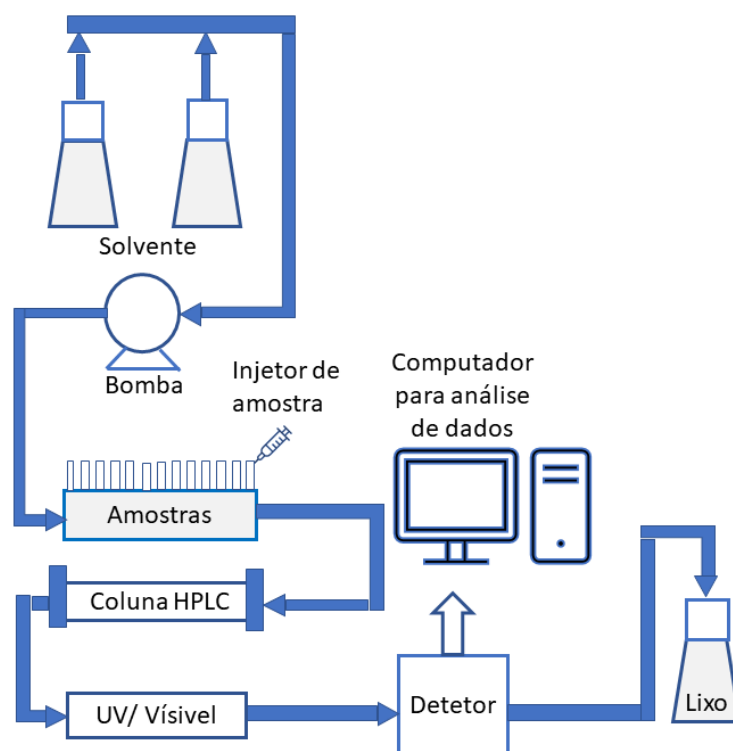


Figura 1-6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

O HPLC é um método onde se separam de uma matriz os componentes que se pretendem identificar e quantificar, sendo eles distribuídos entre duas fases, uma fase estacionária e uma fase móvel. A fase móvel é um líquido e a fase estacionária é uma coluna de enchimento de aço inox com tipo de enchimento poroso [29].

Os 5 principais componentes são:

- 1) Sistema de bombas
- 2) Sistema de injeção de amostra
- 3) Coluna de separação
- 4) Detetor
- 5) Sistema que permite o registo de dados (normalmente um computador)

Encontram-se ligados com tubos de aço inox uma vez que este material resiste às altas pressões exigidas pelo método [29].

Enquanto o sistema de bombas injeta a fase móvel, a uma pressão elevada, em diferentes proporções (eluição em gradiente) ou em proporções constantes (eluição isocrática), o sistema de injeção, que pode ser manual ou automático, injeta a amostra de líquido/solução que se pretende analisar [29]. A amostra entra em contacto com a fase móvel, que provoca o seu deslocamento até à coluna de separação onde se encontra a fase estacionária [29]. Nessa altura, a amostra entra em contacto com a fase móvel e com a fase estacionária, em simultâneo, ocorrendo a separação pretendida. Esta separação vai depender do tipo de enchimento da coluna cromatográfica, sendo esta escolha preponderante nos resultados obtidos, uma vez que interfere consideravelmente na seletividade e eficiência do método [29]. As interações na coluna podem ocorrer por partição, adsorção, exclusão ou troca iónica (dependendo do tipo de enchimento que a coluna apresenta)[29].

Os compostos que apresentam maior afinidade com a fase estacionária, ficam retidos nesta durante mais tempo apresentando tempos de retenção mais elevados. Os analitos que por outro lado, apresentam mais afinidade com a fase móvel, deslocam-se com ela sendo mais rapidamente conduzidos ao detetor. O detetor também deve ser previamente escolhido tendo em conta a sensibilidade pretendida para registar as concentrações dos analitos de interesse e as características e propriedades do analito [29].

Por fim, os dados obtidos são encaminhados para o sistema que permite o registo dos mesmo- onde, através de programas específicos, se obtém um registo, na forma de gráfico bidimensional, no qual se apresenta a intensidade do sinal *versus* o tempo (min) - cromatograma [29].

Assim sendo, são vários os parâmetros que um método de HPLC pode otimizar para melhorar a separação de compostos: fase estacionária (coluna), fase móvel (composição da fase móvel), programa de gradiente e temperatura da coluna.

O uso de diferentes detetores pode também ser recomendável para quantificação de compostos [30].

- Um detetor de fotodíodos (PAD) permite a deteção numa faixa de comprimentos de onda no espectro do UV-Visível simultaneamente, permitindo a classificação de compostos a partir das suas características espectrais e a quantificação em comprimentos de onda apropriados.
- A deteção por fluorescência (FLD), por outro lado, pode ser usada para aumentar a sensibilidade de compostos com propriedades fluorescentes, mas baixa absorção de UV-Visível.

### **1.3 Organização e objetivos do trabalho**

Com este trabalho pretendeu-se desenvolver uma metodologia que procedesse à pesquisa da presença de HAPs em solos queimados, analisando amostras de solos recolhidas em diferentes locais de Portugal e Espanha, mais concretamente na serra de Fergoselo, na Portela do Homem e em Bragança. Durante um incêndio florestal há combustão de matéria orgânica e conseqüentemente libertação de HAPs, sendo de extrema importância analisar estas substâncias e perceber de que forma interferem no ambiente e no Homem. A análise recaiu nos 16 HAPs prioritários por serem estes os mais preocupantes e problemáticos e, adicionalmente, no composto dibenzo(al)pireno (DB (al)P). No sentido de caracterizar as amostras de solo determinou-se ainda o seu teor em água, o pH e a matéria orgânica presente em cada amostra para tentar compreender se estes parâmetros influenciam a concentração de HAPs detetados e de que forma.

Assim, e por forma a facilitar a compreensão do trabalho desenvolvido, procedeu-se à divisão da presente dissertação em 6 partes. Na primeira e segunda é feita uma breve introdução aos assuntos abordados e ao estado de arte respetivamente. Na terceira são referidos os materiais e métodos analíticos utilizados na amostragem, na preparação das amostras e na análise de HAPs. Já no quarto capítulo apresentam-se os resultados obtidos bem como uma discussão dos mesmos e no quinto capítulo tiram-se conclusões e expõem-se algumas considerações finais

## 2. Estado da Arte

A severidade dos incêndios florestais é, maioritariamente, promovida por fatores ambientais e fatores antropogénicos. Se os primeiros, são influenciados pelo clima, topografia e distribuição das espécies, os segundos manifestam-se sobretudo através de ignições diretas ou indiretas [31]. Sendo os fatores antropogénicos os maiores responsáveis pela ocorrência de fogos florestais, haverá maior probabilidade de ocorrência em locais próximos das zonas de maior densidade populacional [31]. Em Portugal, por exemplo, o Homem é responsável por 97% dos incêndios florestais, sendo 49% deles premeditados, 37% negligentes e 11% acidentais [31]. Geralmente, os incêndios de causa natural estão associados à ocorrência de trovoada, sendo que em Portugal são raros, até porque o maior número de incêndios ocorre no verão que se apresenta normalmente seco e quente [31].

No passado, o fogo foi imprescindível no ecossistema e na dinâmica das paisagens mediterrâneas demonstrando ser muito relevante em inúmeras florestas, nomeadamente no sul da Europa onde se encontra a península ibérica [32]. A população rural fez questão de aproveitar este elemento natural como uma ferramenta útil nas suas terras durante largos tempos, mas na segunda metade do século XX, com o êxodo rural, os incêndios tornaram-se uma problemática difícil de combater /controlar [32].

Embora com áreas bastante diferentes, os dois países que formam a península ibérica, apresentam bastantes semelhanças nas condições ambientais e na ligação ao fogo [2]. Contudo, segundo European Forest Fire Information System (EFFIS) (<http://effis.jrc.ec.europa.eu/>), nos últimos 10 anos (entre 2010 e 2020) Portugal apresenta valores superiores aos registados em Espanha, tanto em número de incêndios (2.570 e 2.025 respetivamente) como no total de área ardida (1.429.521 ha e 721.607 ha respetivamente). Apesar desta diferença de valores, ambos apresentam números muito elevados comparativamente aos restantes países da Europa, sendo necessário um controlo muito eficiente sobre esta temática [32]. Observando a **Figura 2-1**, onde se apresenta a média de área ardida entre 2008 e 2020 em vários países europeus bem como a área ardida no corrente ano, torna-se clara a importância de monitorizar a presença de HAPs nestes países uma vez que é na península ibérica que são registados os valores mais elevados de toda a Europa. É necessário a criação de um modelo de avaliação de risco que permita avaliar e gerir a melhor maneira de interferir nas florestas diminuindo os perigos que se têm vindo a verificar [32].

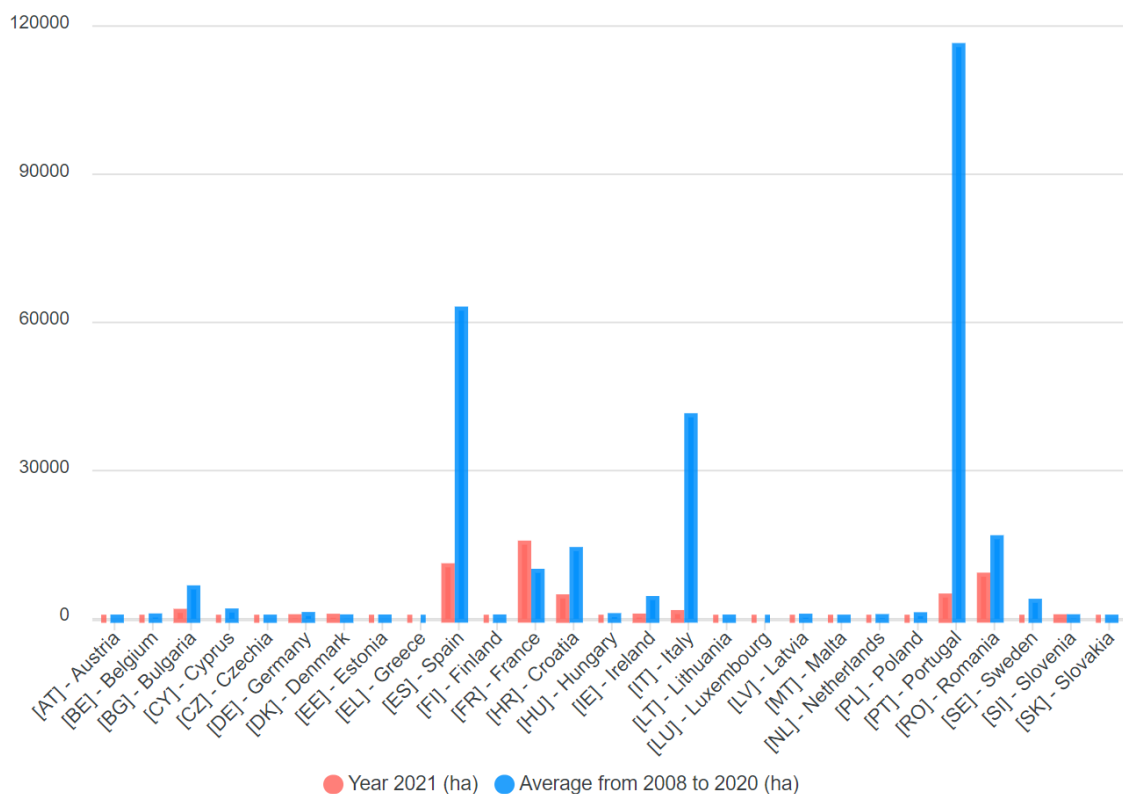


Figura 2-1. Área ardida nos países da europa [33].

Para além das perdas verificadas na fauna e na flora, durante um incêndio, assiste-se à libertação de numerosas partículas que interferem negativamente no meio ambiente [16][2]. Os HAPs, como já foi mencionado, fazem parte desse grupo de poluentes e é sobre eles que irá incidir o presente estudo uma vez que são compostos tóxicos, mutagénicos e carcinogénicos [16]. Dado que estas substâncias se formam durante a queima incompleta de matéria orgânica é muito frequente registarem-se valores superiores aos desejáveis após os incêndios, quer nos locais do incêndio quer nas proximidades, uma vez que estas substâncias são muitas vezes transportadas [2].

Num estudo realizado em 2007 na cidade de Vicinity de Ourense (noroeste de Espanha) foram encontrados teores totais de HAPs (médios) de 177 ng/g numa floresta periurbana queimada, 696 ng/g numa floresta periurbana não queimada próximo do local de incêndio, 173 ng/g floresta periurbana não queimada distante do local de incêndio e 26 ng/g numa floresta rural não queimada (que serviu de controlo). Estes valores revelam, mais uma vez, que os incêndios promovem a libertação destas substâncias e que elas facilmente se movimentam no meio ambiente, já que o valor obtido nas proximidades é praticamente 4 vezes superior ao registado no local do incêndio [34].

Outro estudo realizado em 1991 na região de Andaluzia (sul de Espanha) apresenta concentrações totais de HAPs (médios) de 1.432 ng/g após o incêndio severo, 494 ng/g dois anos após o incêndio severo, 1.200 ng/g num fogo recente, mas menos severo e 34 ng/g cinquenta anos após o fogo menos severo. Foram quantificados, ainda, 4.317 ng/g numa cobertura de fornos de produção de carvão [35]. Comprova-se então que as emissões de HAPs provenientes de atividades antrópicas têm um impacto significativamente maior, do que as emissões resultantes de fontes naturais. No entanto, estas não devem ser desvalorizadas e este trabalho surge na tentativa de enriquecer a informação existente uma vez que a monitorização de HAPs em solos é ainda muito reduzida [35].

Um artigo recente apresentado por Isabel Campos *et al.* (2019), que incidiu na zona da Ermida e S. Pedro do Sul localizada no norte-centro de Portugal, reforça as ideias apresentadas até aqui, divulgando valores bastante mais elevados em áreas queimadas do que nas não queimadas e salientando ainda a influência do tipo de vegetação que sofre combustão. Neste estudo foram analisadas as concentrações de HAPs imediatamente após o incêndio e 4, 8 e 15 meses depois. Na Ermida, na área onde queimaram eucaliptos foi detetada uma concentração próxima de 460 ng/g, 289 ng/g, 246 ng/g e 276 ng/g imediatamente após o incêndio, 4, 8 e 15 meses respetivamente. Na área onde queimaram pinheiros foi detetada uma concentração próxima de 698ng/g, 340 ng/g, 281 ng/g e 286 ng/g, imediatamente após o incêndio, 4, 8 e 15 meses respetivamente. Em S. Pedro do Sul apenas foram registados os valores imediatamente após o incêndio. Na floresta de eucaliptos queimados foram detetados aproximadamente 314 ng/g e na floresta onde predominavam pinheiros foram detetados aproximadamente 429 ng/g. Os valores obtidos, geralmente, diminuíram ao longo do tempo e apresentam-se mais elevados numa floresta onde predominam os pinheiros relativamente a uma outra onde predominam os eucaliptos (aproximadamente o dobro) [36].

Leticia Rey Salguero *et al.* (2017) num trabalho realizado em 4 regiões Espanholas (Cuenca, Orense, Corunha e Ponte Vedra) fazem referência a um outro fator relevante: a intensidade / severidade da queima. Foram analisadas as concentrações de HAPs em zonas não queimadas, em zonas queimadas com temperaturas entre os 200 °C e os 400 °C e em zonas queimadas com temperaturas entre os 400 °C e os 600 °C. Os valores mais baixos de HAPs foram registados nas áreas que não sofreram combustão e os valores mais altos foram

registados nas temperaturas de combustão mais baixa (200 °C a 400 °C) sugerindo que quanto mais severa é a queima menos HAPs se formam [37].

Também em 2017 outro estudo feito em Espanha dá-nos a conhecer novos resultados. Julian Campo *et al.* [35] monitorizam duas encostas do Mediterrâneo perto de Azuébar (sudeste de Espanha): uma queimada e outra não queimada. A amostragem realizada na base, no meio e no topo da encosta, a duas profundidades diferentes e em dois ambientes distintos revelam os seguintes resultados: a posição da encosta não parece ser muito relevante (com uma diferença pouco significativa nos resultados obtidos) mas com a profundidade e com a presença de vegetação, os resultados variam notoriamente (aumentando com a presença de vegetação e com a proximidade da superfície) [38].

A monitorização dos solos em HAPs é ainda muito reduzida nestes dois países, com um forte historial de incêndios, e, portanto, a realização deste trabalho é de extrema importância.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Amostragem

##### 3.1.1 Características do local de amostragem

Foram selecionadas três áreas de estudo distintas na Península Ibérica, representadas na **Figura 3-1**, uma em Espanha situada na **Serra ou Montes do Forgoselo**, outra na Fronteira Portugal-Espanha situada na **Portela do Homem**, a terceira foi Aveleda, situada no Parque Natural de Montesinho, em **Bragança**.



Figura 3-1. Localização das zonas de colheita das amostras [Visão satélite, Google Maps].

Recolheram-se 7 amostras de solo em diferentes pontos de Forgoselo (zona norte e zona sul), 4 amostras na Portela do Homem e 11 amostras em Bragança.

Parte das amostras de solos foram recolhidas no dia 29 de junho de 2020 (amostras de Forgoselo da zona norte e amostras da Portela do Homem) e a segunda parte foi recolhida no dia 3 de julho de 2020 (amostras de Forgoselo, zona sul).

Designou-se por solo 1, 2, 3 e 4 os solos recolhidos na zona norte de Forgoselo, por solo 5, 6 e 7 os solos recolhidos na zona sul de Forgoselo e por solo 8, 9, 10 e 11 os solos recolhidos na Portela do Homem.

Em Bragança, dividiu-se o estudo em 4 etapas distintas de amostragem, sendo que a primeira ocorreu antes de um incêndio e as restantes após o incêndio. Tendo em conta que esse incêndio foi controlado e ocorreu a 22 de março de 2021, o processo de recolha ocorreu e ocorrerá nas seguintes datas:

1. Antes do fogo (Bb) – 15 e 16 de janeiro de 2021
2. Imediatamente após o fogo (B1a) – 23 a 25 de março de 2021 (1 a 3 dias) após o fogo
3. 2 meses após o fogo (B2a) – *Resultados ainda em estudo, não apresentados no contexto desta tese.*
4. 6 meses após o fogo (B3a) - *Resultados ainda em estudo, não apresentados no contexto desta tese.*

Recolheram-se amostras de 11 parcelas e de cada uma delas foram recolhidas amostras de 4 profundidades distintas:

1. 1ª profundidade – 0 a 3cm
2. 2ª profundidade – 3 a 6 cm
3. 3ª profundidade – 6 a 10 cm
4. 4ª profundidade – 10 a 20 cm

### 3.1.1.1 Serra ou Montes do Forgoselo

A Serra ou Montes do Forgoselo, representada na **Figura 3-2**, pertence a um maciço granítico localizado a norte de *Las Fragas del Eume*, na região de Ferrolterra, na província de *La Coruña*. Os seus mais de 1.400 hectares estão maioritariamente associados ao município de “A Capela”, e em menor quantidade aos de “San Sadurniño” e “As Pontes”. Apresenta como limites naturais: o Monte das Louseiras (poente), a Mina de As Pontes ou Escombreira (nascente), o Vale do Rego do Castro (a norte) e as margens do Rego do Ameneiro (a sul). Em 2000, foi incluída na Área Protegida Xuvia Castro, declarando-se Sítio de Interesse Comunitário (SIC) [39].



Figura 3-2. Serra do Fornoselo [40].

A zona da Serra de Fornoselo, de natureza granítica hercínica tardia, é dominada por solos pouco profundos, de evolução incipiente [41] ou Entisols e Inceptisols [42]. Alguns são ainda solos hidromórficos (Gleissolos húmicos, WRB) Aquept, solos com drenagem natural pobre ou muito pobre [42], de muito pouca extensão, lineares, seguindo os afloramentos e início dos cursos de água, passando em zonas de vale até Fluvisolos. Nestas zonas, o enraizamento é dificultado pela baixa espessura que o solo apresenta, e os contactos líticos próximos da superfície impedem o cultivo.

Assim sendo, esta área, especialmente a zona de Fornoselo do Norte, é dominada por materiais xerofíticos, pioneiros, com predominância de tojo (*Ulex europaeus* e *U. minor*) e urze (*Erica* sp, *Calluna vulgaris*, entre outras) como podemos ver na **Figura 3-3**, principalmente em habitats mistos correspondentes a charnecas secas europeias, com pequenos alinhamentos de charnecas húmidas do Atlântico.



Tojo

Urze

Tojo e Urze

Figura 3-3. Vegetação predominante na Serra do Fornoselo [43][44][45].

Estas formações arbustivas são tradicionalmente utilizadas para pastagens de gado livre, principalmente cavalos. Nos últimos anos, nos melhores solos, pode encontrar-se também gado bovino. Como o tojo (material nutritivo) é lenhificado, a cada 4-6 anos ele é queimado para produzir brotos tenros e saborosos. Essas queimadas são de baixa intensidade porque há pouco combustível, e os pastores experientes escolhem o momento em que o solo retém uma certa humidade, escolhem-se os períodos mais secos do mês de fevereiro e, mais raramente, no outono. Os efeitos no solo são fundamentalmente erosivos, mas quando realizada nos momentos certos, a intensidade da queima é baixa e as cinzas e matéria orgânica reduzem a acidez e a toxicidade relativa do alumínio, e aumentam ainda a disponibilidade de potássio e fósforo. A curto prazo, o gado pode retirar proveito do aumento destes elementos no solo, sem que a erosão seja muito elevada. Com a perda de métodos tradicionais e aumento da florestação de pinheiros, os incêndios passam a ser mais frequentes (mas não periódicos), e fora de época, o que aumenta os afloramentos rochosos.

#### **Zona Norte:**

Predomina um Leptosolo úmbrico:

- Solo 1 - Leptosolo úmbrico: zona que não ardeu nos últimos anos.
- Solo 2 - Umbrisolo Gleic: zona que não ardeu nos últimos anos.
- Solo 3 - Gleysolo húmico: zona formada numa pequena depressão onde há um reaparecimento do lençol freático. Recebe água de áreas adjacentes queimadas que devem ter ardido há 2 ou 3 anos atrás. Não há incêndios neste solo, mas a corrente de água acumula nesta área, levemente endurecida e redutora, os resíduos da queima, principalmente cinzas e algum carbono.
- Solo 4 - Umbrisolo léptico: zona de pastagem, sem tojo. Praticamente não ardida, uma vez que é um local de pasto para cavalos e vacas.

#### **Zona Sul:**

Há mais arborização e, portanto, os incêndios são mais intensos.

- Solo 5 - Unbrisolo léptico: Eucaliptal de baixa produção, queimado e replantado no ano de 2020. É, sem dúvida, o que apresenta o fogo mais intenso.
- Solo 6 - Não sofreu incêndios nos últimos anos
- Solo 7 - Sofreu incêndios, mas não nos últimos anos.

### 3.1.1.2 Portela do Homem

Portela do Homem, está incluída numa montanha localizada sobre a fronteira Espanha-Portugal, a 822 m de altitude, na serra do Gerês. O lado português pertence ao concelho de Terras de Bouro e o lado espanhol pertence ao de Lobios. É também ponto limite do Parque Nacional da Peneda-Gerês [46]. Este parque, situa-se na Zona Centro-Ibérica do Maciço Ibérico (uma das 5 zonas do Maciço Ibérico) sendo basicamente caracterizado pela existência de rochas bastante deformadas, com elevado grau de metamorfismo, e ainda pela predominância de rochas graníticas (Maciço Granítico) [47].

A zona da Portela do Homem é mais xerofítica e onde há uma maior frequência de incêndios, numa área que se apresenta quase abandonada, mas com tentativas de arborização e pastagem de gado.

### 3.1.1.3 Aveleda, Parque Natural de Montesinho, Bragança

O Parque Natural de Montesinho (PNM) localiza-se no extremo montanhoso do nordeste de Portugal, na fronteira entre o Planalto Transmontano e as Montanhas Galaico-Leonesas, exibindo por isso características dos dois territórios.

A paisagem do PNM apresenta 4 superfícies principais de aplanamento:

- 1300-1400 metros - Serra de Montesinho
- 1050-1150 metros - Regiões de Guadramil, Soutelo e de Vinhais-Coroa
- 900-950 metros - Regiões da Alta Lombada, Aveleda (com depósitos fini-terciários), Espinhosela, Moimenta, Lomba e Pinheiros
- 650-750 metros - Região de Bragança-Quintanilha, com presença de depósitos mio-pliocénicos

Na **Figura 3-4** encontra-se representada uma imagem de Aveleda, com a vegetação rasteira que caracteriza o local de amostragem (urze, carqueja, esteva, entre outras). É a superfície mais conservada das 4 mencionadas e onde estão presentes restos de coberturas Fini terciários, no setor oriental, provenientes da degradação de relevos de superfícies mais elevadas. Este relevo desenvolve-se maioritariamente sobre rochas metassedimentares paleozoicas presentes no maciço ultramáfico de Bragança [48].



Figura 3-4. Aveleda, Parque Natural de Montesinho.

### 3.1.2 Metodologia de colheita de amostras

No caso da Portela do Homem e Forgoselo, as amostras foram gentilmente cedidas pela equipa da Universidade de Santiago de Compostela, inserida no projeto TERRAMATER - Medidas inovadoras de recuperação preventiva em áreas queimadas, do qual o ISEP faz parte. Recolheram-se amostras de horizontes situados próximo da superfície (Ah), de zonas que sofreram incêndios nos últimos dois anos. Os solos amostrados derivam de rochas graníticas: Umbrisolos lépticos na área de Portela d'Home (Lovios, Xurés) e Umbrisolos lépticos e haplic com Gleissolos húmicos no caso de Forgoselo.

A amostragem foi efetuada com recurso a diversos utensílios, nomeadamente espátulas, pás e martelo de geólogo e em seguida as amostras foram colocadas em caixas plásticas devidamente identificadas e datadas, e transportados para os laboratórios do Instituto Superior de Engenharia do Porto. De forma a não sofrerem degradação no transporte, foram utilizados recipientes com acumuladores de frio para minimizar a possibilidade de volatilização e alterações físico-químicas como, por exemplo, a degradação dos compostos em estudo por exposição à luz ou ao calor.

Na **Tabela 3.1** e na **Tabela 3.2** encontram-se registados alguns parâmetros característicos das amostras recolhidas:

Tabela 3.1. Descritivos dos pontos de amostragem na zona de Forgoselo (dados fornecidos pelo Laboratório de Tecnologia Ambiental do Instituto de Investigação e Tecnologias (IIT-LTA) da Universidade de Santiago de Compostela)

<b>Solo</b>	<b>Zona</b>	<b>Classificação do solo</b>	<b>Drenagem</b>	<b>Textura*</b>
<b>1</b>	<b>F1: Coto da Cidade</b>	Leptosolo úmbrico	Boa	a
<b>2</b>	<b>F1: Pedregal</b>	Umbrisol gleico	Média	fa
<b>3</b>	<b>F1: Hidromofia. Surgencia</b>	Gleysolo húmico	Má	fa
<b>4</b>	<b>F1: Pastizal seco</b>	Umbrisol léptico	Boa	fa
<b>5</b>	<b>F2: Os Reboredos</b>	Umbrisol léptico	Boa	f
<b>6</b>	<b>F2: Os Reboredos</b>	Umbrisol alihúmico	Boa	f
<b>7</b>	<b>F2: Os Reboredos</b>	Leptosolo lítico	Boa	f

\*a: solo argiloso / fa: solo franco-argiloso / f: solo franco

Tabela 3.2. Descritivos dos pontos de amostragem na zona de Portela do Homem

<b>Solo</b>	<b>Zona</b>	<b>Classificação/tipo de solo</b>	<b>Drenagem</b>	<b>Textura</b>
<b>8</b>	Gerês	Granítico / Umbrisol léptico	Desconhecida	Desconhecida
<b>9</b>	Gerês	Granítico / Umbrisol léptico	Desconhecida	Desconhecida
<b>10</b>	Gerês	Granítico / Umbrisol léptico	Desconhecida	Desconhecida
<b>11</b>	Gerês	Granítico / Umbrisol léptico	Desconhecida	Desconhecida

As amostras de Bragança foram colhidas pela equipa do projeto TERRAMATER. No total recolheram-se 44 amostras (11 parcelas x 4 profundidades), com recurso a diversos utensílios: espátulas, pás e martelo de geólogo. As amostras foram colocadas em sacos plásticos, previamente identificados, e transportadas para os laboratórios do Instituto Superior de Engenharia do Porto à temperatura ambiente.

### **3.2 Conservação, Preparação e Armazenamento das Amostras**

Conservaram-se as amostras de Forgoselo e Portela do Homem a  $-18^{\circ}\text{C}$  (uma vez que tiveram que aguardar até serem manuseadas) e as amostras de Bragança à temperatura ambiente (uma vez que estas amostras foram pré tratadas e analisadas imediatamente) até ao momento da sua preparação. Todas as amostras foram conservadas ao abrigo da luz solar.

Nas amostras com elevada quantidade de elementos grosseiros, foi realizada uma peneiração aos 2mm. No processo de peneiração, todas as amostras foram colocadas sobre um peneiro com a malha de abertura pretendida (2 mm) com vibração ativada (Retsch AS 200), promovendo a agitação até toda a fração inferior a 2 mm ter passado para o recipiente inferior.

A frações obtidas inferiores e superiores a 2 mm foram separadamente colocadas em sacos plásticos devidamente rotulados e armazenadas, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz solar, para posterior análise.

Todas as análises foram efetuadas em duplicado (A e B) recorrendo à fração peneirada menor de 2 mm, exceto na determinação dos HAPs de Bragança, onde a extração foi feita diretamente nas amostras de origem uma vez que não apresentavam elementos grosseiros.

### **3.3 Caracterização físico e química**

#### **3.3.1 Determinação de pH (em $\text{H}_2\text{O}$ e $\text{KCl}$ )**

Os valores de pH (em  $\text{H}_2\text{O}$ ) do solo de Forgoselo e Portela do Homem foram obtidos por determinação potenciométrica, em suspensões de solo:  $\text{H}_2\text{O}$  (1:1), pelo método descrito por EPA (METHOD 9045D - Soil and Waste pH - EPA)[49] .

Para tal, a 10 g de solo com granulometria inferior a 2 mm adicionou-se 10 ml de água, exceto nas amostras 2, 4, 5 e 6 onde se utilizaram 20 ml de água, e na amostra 7 onde se utilizaram 15 ml de água uma vez que nestas amostras não houve formação de sobrenadante suficiente para permitir a submersão do eletrodo. Este acréscimo de água segue as indicações apresentadas na norma europeia.

Agitou-se a suspensão durante 5 minutos e deixou-se repousar durante uma hora para os sólidos depositarem. Por fim, mediu-se o pH no sobrenadante.

Para determinar o pH das amostras de Bragança, utilizaram-se as amostras com granulometria inferior a 2 mm, seguindo o procedimento descrito na norma ISO 10390:2005 - Soil quality — Determination of pH [50].

Para isso, foram pesadas 4 g de amostra de solo (equivalente a 5 mL em volume) e adicionaram-se 25 mL de H<sub>2</sub>O (ou KCl 1 mol/L). Agitou-se a suspensão durante 1 hora a 180 rpm, aproximadamente a 20°C, e deixou-se em seguida repousar durante 1 hora. Finalmente mediu-se, no sobrenadante, o pH com um medidor de pH (HANNA, HI 4522).

Nas primeiras amostras utilizou-se o método que normalmente se utiliza no laboratório (METHOD 9045D - Soil and Waste pH - EPA), mas nas segundas optou-se por tentar garantir que todos os ensaios iriam seguir as normas ISO (sempre que estas se encontrassem disponíveis). Para testar se ambos davam valores semelhantes, foram aplicados os dois métodos numa mesma amostra e os resultados foram concordantes.

### 3.3.2 Determinação do Teor em Água

Para determinar o teor em água, seguiu-se o procedimento descrito na ISO/FDIS 17892-1:2014 (“International Standard” Geotechnical investigation and testing - Laboratory testing of soil – Part 1: Determination of water content) [51].

Pesaram-se entre 5 e 10 g de solo original (massa húmida) e levaram-se estas amostras à estufa entre 105 °C e 110 °C durante 16 horas, período a partir do qual apresentavam massa constante. Após a pesagem do recipiente com a amostra seca e a subtração da massa relativa a cada recipiente (valor final relativo à massa seca), procedeu-se ao cálculo do teor em água aplicando a **Equação 3.1**.

$$\text{Teor em água} = \frac{m_{humida} - m_{seca}}{m_{seca}} \quad \text{Equação 3.1}$$

Na **Figura 3-5** é possível observar o aspeto das amostras de solo de Forgoselo e Portela do Homem após secagem em estufa.



Figura 3-5. Solos dos 11 locais de amostragem de Forgoselo e Portela do Homem

### 3.3.3 Determinação da matéria orgânica

Para a determinação da matéria orgânica utilizou-se o método Loss-On-Ignition (LOI) descrito por Ben-Dor and Banin (1989) em Laboratory Guide for Conducting soil tests and Plant Analyses [52].

Para tal, depois de calcinados os cadinhos em mufla a 900 °C durante 30 min e de arrefecidos no exsiccador pesaram-se aproximadamente 5 g de solo previamente seco a 105 °C (massa solo) nos cadinhos calcinados. Colocaram-se na mufla a uma temperatura de 450 °C durante 4 horas e, após o arrefecimento das amostras até massa constante, procedeu-se, novamente, à sua pesagem (massa solo a 450 °C). Através da **Equação 3.2** calculou-se a % de LOI e finalmente, aplicando a reta de regressão linear %MO = 0,81%LOI - 1,47 calculou-se a percentagem de matéria orgânica presente [53].

$$\% LOI = \frac{(m_{solo\ 105\ ^\circ C} - m_{solo\ 450\ ^\circ C})}{m_{solo\ 105\ ^\circ C}} \times 100 \quad \text{Equação 3.2}$$

Os valores da % de LOI obtidos neste trabalho foram validados com ensaios interlaboratoriais realizados em 3 amostras. Os resultados encontram-se registados no **Anexo D**, na **Tabela D 1**.

### 3.3.4 Determinação do carbono orgânico

Para medir o carbono orgânico, pesaram-se amostras de aproximadamente 100 mg de cada parcela/profundidade submetidas a análise num aparelho de SSM-5000A acoplado a um leitor TOC-L/TOC-V Lab TOC (Shimadzu), a 900 °C para medição do carbono total e a 200 °C para medição do carbono inorgânico. O carbono orgânico foi obtido através da diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico detetados. Para efeitos deste trabalho, consideraram-se os níveis de carbono orgânico iguais aos níveis de carbono total, após terem

sido medidos níveis de carbono inorgânico em várias parcelas e em profundidades distintas, antes e após o fogo, e não terem sido detetados quaisquer valores para este carbono.

### 3.3.5 Determinação da condutividade

Para determinar a condutividade, utilizaram-se as amostras com granulometria inferior a 2 mm, e seguiu-se o procedimento descrito na norma ISO 11265:1994 (Soil quality - Determination of the specific electrical conductivity), utilizando um rácio solo: água de 1:5 (m/V) [54].

Assim, pesaram-se 10 g de amostra de solo seco e adicionaram-se 50 mL de H<sub>2</sub>O. Agitaram-se as referidas suspensões durante 30 min a 180 rpm, aproximadamente a 20 °C, e filtrou-se, de seguida, a solução resultante. Mediu-se a condutividade no filtrado no aparelho medidor de condutividade (HANNA, HI 4522).

### 3.4 Extração dos HAPs utilizando o método de QuEChERS

Para extração dos HAPs contidos nas amostras de solo recorreu-se ao método de QuEChERS. Os sais de QuEChERS utilizados, da marca Finissterre by Teknokroma, incluem 4 g de sulfato de magnésio, 1 g de cloreto de sódio, 1 g de citrato de trisódio dihidratado e 0,5g de hidrogenocitratodissódico sesqui-hidratado.

Para cada ensaio foram pesados 5 g de solo com granulometria inferior a 2mm (Forgoselo e Portela do Homem) ou 5 g de solo sem elementos grosseiros (Bragança) para um falcon de 50 mL aos quais se adicionaram 3 ml de água, 10 ml de ACN e os sais de QuEChERS por esta ordem. Entre cada uma destas adições procedeu-se à homogeneização da solução utilizando um vortex durante 1 min. Após a sequencia anterior, a mistura foi centrifugada durante 5 min a 4500 rpm. De seguida, 1 ml de sobrenadante foi retirado e filtrado, com recurso a um filtro seringa PTFE 0.22 µm e o volume de extrato foi colocado num vial de 1,5 ml (**Figura 3-6**).

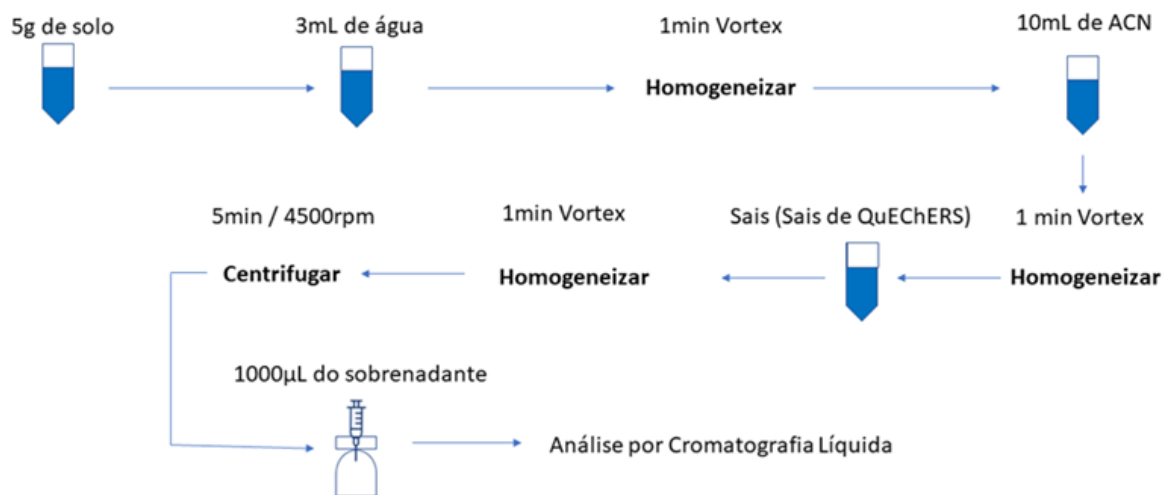


Figura 3-6. Esquema do método de extração utilizado.

Os extratos foram armazenados a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  até análise em HPLC.

### 3.5 Determinação de HAPs

#### 3.5.1 Propriedades físico-químicas dos compostos a analisar

Escolheram-se 17 HAPs para serem analisados no decorrer deste estudo. Algumas informações gerais dos compostos selecionados, nomeadamente algumas propriedades físico-químicas, encontram-se referidas na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3. Propriedades físico-químicas dos HAPs avaliados neste trabalho (Fonte: Pub Chem)

Composto (HAPs)	Fórmula molecular	Massa (g/mol)	Nº de anéis	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidade em água (mg/l)	Pressão de Vapor (Pa)	Coefficiente de partição octanol-água (Log K <sub>ow</sub> )	Coefficiente de partição octanol-carbono orgânico (Log K <sub>oc</sub> )	Efeito
<b>Naftaleno</b>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,2	2	80	218	1,162	32	36,8	3,3	3,15	tóxico
<b>Acenaftileno</b>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,2	3	92	265	1,194	16,1	4,14	4,07	1,4	mutagénico
<b>Acenafteno</b>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,2	3	96	279	1,024	3,42	1,52	3,98	3,66	mutagénico
<b>Floreno</b>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,2	3	116	293	1,203	1,9	0,715	6,58	6,2	mutagénico
<b>Antraceno</b>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	3	216	340	1,240	0,07	0,0778	4,45	4,15	mutagénico
<b>Fenantreno</b>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	1778,2	3	101	340	1,172	1	0,113	4,45	4,15	tóxico e mutagénico
<b>Fluoranteno</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	4	111	-	1,236	0,27	8,72x10 <sup>-3</sup>	4,9	4,58	carcinogénico e mutagénico
<b>Pireno</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	4	149	360	1,271	0,16	0,019	4,88	4,58	carcinogénico e mutagénico
<b>Benzo(a)antraceno</b>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	4	158	400	1,174	0,0057	6,06x10 <sup>-4</sup>	5,61	5,3	carcinogénico e mutagénico
<b>Criseno</b>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	4	255	-	1,274	0,06	8,4x10 <sup>-7</sup>	5,13	5,3	carcinogénico e mutagénico
<b>Benzo(a)pireno</b>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	5	179	496	1,282	0,0038	2,13x10 <sup>-5</sup>	6,04	5,74	carcinogénico e mutagénico
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	5	167	-	-	0,001	6,7x10 <sup>-5</sup>	6,06	5,74	carcinogénico e mutagénico
<b>Dibenzo(a,h)antraceno</b>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,3	5	262	-	1,252	0,0005	9,16x10 <sup>-8</sup>	6,06	6,74	carcinogénico e mutagénico
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	5	217	480	-	0,0008	4,12x10 <sup>-6</sup>	6,84	6,52	carcinogénico e mutagénico
<b>Benzo(ghi)pireno</b>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	276,3	6	222	-	-	insolúvel	2,25x10 <sup>-5</sup>	6,5	6,2	carcinogénico
<b>Indeno(1,2,3-cd)pireno</b>	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,3	6	163	-	-	0,0008	1,3x10 <sup>-8</sup>	6,58	6,2	carcinogénico
<b>dibenzo(al)pireno (DB (al)P)</b>	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302,4	6	164.5	630.6 °C	-	0,00362	-	-	-	carcinogénico

### 3.5.2 Análise Cromatográfica (HPLC-PAD-FLD): identificação e quantificação de HAPs

Neste trabalho, fez-se uso da cromatografia líquida de fase reversa com uma fase estacionária apolar e uma fase móvel de polaridade moderada. Assim sendo, espera-se que os analitos menos polares interajam durante mais tempo com a fase estacionária da coluna levando a um maior tempo de retenção e os analitos de caráter mais polar se eluam mais rapidamente tendo um tempo de retenção menor. Os critérios de validação deste método podem ser consultados no **Anexo A. Parâmetros de validação do método.**

Os HAPs foram analisados num sistema Shimadzu LC (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) equipado com uma linha de detetor de fotodiodo (PAD) e fluorescência (FLD).

#### 3.5.2.1 Coluna analítica e fase móvel

Para a separação dos compostos utilizou-se na fase estacionária uma coluna C18 (CC 150 / 4Nucleosil 100–5 C18 PAH, 150 x 4,0 mm; tamanho de partícula de 5  $\mu$ m; Macherey – Nagel, Duren, Alemanha) a temperatura ambiente ( $20 \pm 1$  °C).

A fase móvel introduzida era composta por água ultrapura e acetonitrilo (ACN) a uma taxa de fluxo de 0,8 ml/min. As condições iniciais foram 50:50 ACN/H<sub>2</sub>O, mantidas durante 5 minutos, seguidos de 10 minutos de rampa linear até que se atinge os 100 % ACN, mantendo-se esta condição durante 13 min. Regressa às condições iniciais num minuto onde se mantém por 6 minutos até ao fim da análise. O gradiente descrito encontra-se representado na **Figura 3-7.**

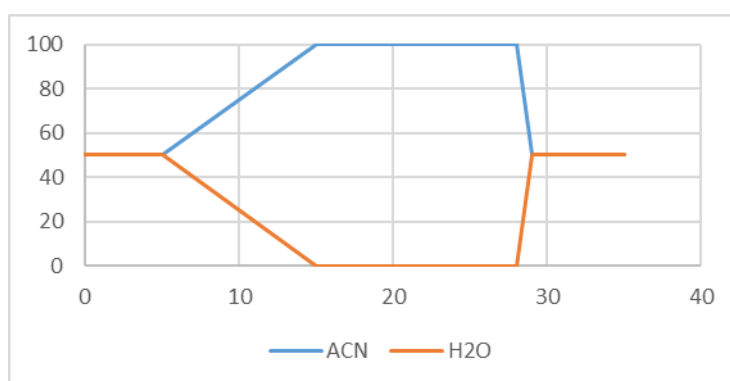


Figura 3-7. Gradiente da fase móvel utilizado no sistema de HPLC-PAD-FLD para determinação de HAPs em solos queimados.

Fizeram-se 3 análises de cada um dos extratos e o tempo total de cada análise foi de 40 min.

### 3.5.2.2 Comprimentos de onda de excitação/emissão

Cada composto foi detetado no seu comprimento de onda de excitação/emissão ideal. Esses valores encontram-se registados na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4. Comprimentos de onda, em nm, utilizados para os HAPs analisados e respetivo sistema PAD-FLD acoplado ao HPLC [55]

Comprimento de onda (nm)	HAPs	Detetor
260/315	naftaleno, acenafteno e fluoreno	FLD
260/366	fenantreno	FLD
260/430	antraceno, fluoranteno, pireno, benz [a] antraceno, criseno, benzo [b + j] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, dibenz [a, h] antraceno, benzo [ghi] perileno e dibenzo [a, l] pireno	FLD
290/505	indeno [1,2,3-cd] pireno	FLD
254	acenaftileno	PAD apresenta fluorescência limitada

### 3.6 Processamento de dados e análise estatística

Toda a análise estatística e produção de gráficos e tabelas foi realizada com recurso ao Microsoft Office Excel (16.0.14326.20384).

Os valores de desvio padrão dos resultados apresentam-se nos todos os gráficos sempre que indicado.

## 4. Resultados e discussão

Pretende-se, nesta secção do trabalho, analisar e discutir os resultados obtidos relacionando-os com as características físicas e químicas do solo, a ocorrência de fogos florestais, a intensidade e temperatura atingidas pelos mesmos, as condições climáticas, as espécies vegetais presentes ou a inclinação do terreno muitas vezes responsável pelo escoamento de águas. Uma vez que a intensidade e severidade do fogo podem mudar a temperatura do solo, influenciam também as propriedades físicas e químicas do mesmo bem como o tipo de poluentes produzidos.

Para este efeito, far-se-á a análise da relação entre o pH, a matéria orgânica e a humidade nos solos que sofreram fogo não controlado (Forgoselo e Portela do Homem) e analisar-se-á em detalhe a variação do pH, matéria orgânica, carbono orgânico, humidade e condutividade antes e imediatamente após a realização de fogos controlados (Bragança).

### 4.1 Impacto dos incêndios não controlados no pH, MO, e teor de humidade (Forgoselo e Portela do Homem)

Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos, são apresentados na **Figura 4-1** os locais de onde foram recolhidas as amostras de solo em Forgoselo e Portela do Homem bem como algumas observações relevantes para a referida análise. No capítulo 3.1.1, foram mencionadas com mais pormenor as observações acerca destes mesmos locais.



Figura 4-1. Informações dos pontos de amostragem [Visão satélite, Google Maps].

Os resultados das análises feitas aos 11 solos relativamente à humidade, matéria orgânica e pH estão apresentados na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1. Resultados obtidos das análises físico-químicas realizadas em amostras de solo de Forgoselo e Portela do Homem

Amostras		Teor em água (%)	MO <sub>solo seco</sub> (%)	pH (H <sub>2</sub> O)
<b>1 - Forgoselo-Norte</b>	Coto da Cidade	2,28	8,70	4,37
<b>2 - Forgoselo-Norte</b>	Pedregal	1,45	10,53	4,33
<b>3 - Forgoselo-Norte</b>	Hidromorfia. Surgencia	1,93	15,66	5,01
<b>4 - Forgoselo</b>	Pastizal Seco	0,92	12,93	4,72
<b>5 - Forgoselo - Sul</b>	Os Reboredos	0,90	21,42	3,59
<b>6 - Forgoselo - Sul</b>	Os Reboredos	2,39	16,02	3,87
<b>7 - Forgoselo - Sul</b>	Os Reboredos	1,54	8,34	4,36
<b>8 - Portela do Homem. Gerês</b>	Gerês Portela	0,73	8,40	4,39
<b>9 - Portela</b>	Gerês Portela	0,37	2,82	4,67
<b>10 - Portela</b>	Gerês semicumbre	0,54	5,59	4,18
<b>11 - Portela</b>	Gerês cumbre	0,61	5,46	4,19

Os valores de pH variam entre 3,59 e 5,01 para a totalidade das amostras, ou seja, todas as amostras recolhidas e analisadas nestas zonas apresentam um pH ácido.

Observando os resultados do pH obtidos em Forgoselo, conclui-se que o pH não se mantém igual em todas as amostras analisadas. No local 3 a acidez diminui relativamente aos restantes locais, e nos locais 5 e 6 aumenta. Se compararmos a região Norte com a região Sul desta serra nota-se que a região Sul apresenta um solo ligeiramente mais ácido.

O solo 3, está localizado numa pequena depressão onde há um reaparecimento do lençol freático, e que apresenta má drenagem. Solos inundados têm normalmente tendência a aumentar o pH se forem ácidos, como é o caso. Aqui em particular, e tendo conhecimento de que esta zona recebe águas de áreas adjacentes queimadas há 2 ou 3 anos atrás, existe ainda uma acumulação de resíduos da queima (principalmente cinzas e algum carbono). Ao queimar-se a matéria orgânica, libertam-se algumas das suas substâncias sob a forma de óxidos que depois se depositam como cinzas na superfície do solo. Essas cinzas são

normalmente ricas em óxidos solúveis de bases que se transformam em carbonatos, promovendo a neutralização da acidez do meio [56].

Os solos 5 e 6 apresentam valores um pouco inferiores aos restantes motivados, possivelmente, pela variabilidade espacial.

Os resultados de pH obtidos para a Portela do Homem revelam também que este parâmetro não apresenta variações relevantes entre os vários solos amostrados.

Embora tenham sofrido incêndios intensos, os solos 8 e 10 não se destacam dos solos 9 e 11 no que refere ao parâmetro pH. Este facto pode estar associado ao facto de a amostragem não ter sido realizada logo após o incêndio, levando a que no intervalo de tempo entre o incêndio e a colheita de amostra ocorresse, possivelmente, escoamento ou lixiviação dos produtos resultantes da queima, que os tornariam menos ácidos. O efeito efêmero do fogo no pH dos solos também pode justificar estes resultados.

No que toca à matéria orgânica, os solos francos da Portela d'Homem apresentam, geralmente, valores de MO bastante mais baixos do que os solos franco-argilosos/argilosos da Serra de Fergoselo. Nesta última, os resultados obtidos na zona sul são superiores aos da zona norte. Os resultados sugerem que à medida que aumenta o teor de argila os teores de MO tendem a ser, também, mais elevados.

Os solos 1, 2 e 7 não apresentam um valor de MO muito elevado comparando com os restantes solos de Fergoselo. No caso dos solos 1 e 2 os valores obtidos podem ser mais reduzidos pelo facto de nestas zonas predominar um leptosolo úmbrico de espécies vegetais rasteiras deixando os solos mais suscetíveis à erosão. A erosão, provocada pelo vento ou pela chuva, remove as partículas do solo reduzindo os níveis de MO.

O solo 3 pertence a uma zona onde não há registo de incêndios, bem como nas restantes áreas analisadas da zona norte. No entanto, esta zona apresenta a maior percentagem de MO. Embora não tenha sofrido incêndios como as demais zonas analisadas no Norte de Fergoselo, este resultado pode ser justificado, uma vez mais, por esta zona receber água de áreas adjacentes que foram queimadas. Se parte das áreas adjacentes tiverem sofrido uma queima moderada pode haver deposição de material (orgânico) que não foi consumido durante a combustão. Esse material poderá ser arrastado pela água juntamente com cinzas e acumular-se nesta depressão.

O solo 4 apresenta uma percentagem de MO superior às registadas nos solos 1 e 2, possivelmente por se tratar de uma área destinada à pastorícia e promover, desta forma, a acumulação de dejetos animais.

O solo 5 apresenta 21,42 % de MO, sendo este valor o mais alto dos solos analisados. É o único de Forgoselo que sofreu combustão. Essa combustão moderada leva-nos a admitir que, uma vez que a intensidade do fogo não foi demasiado severa, e a arborização é mais intensa do que na zona norte, poderá ter ocorrido deposição de biomassa semi-pirolizada, ou seja, de matéria que não foi completamente consumida durante a combustão.

O solo 7 apresenta 8,34 % de MO, e é o valor mais baixo dos solos analisados na serra de Forgoselo.

Na Portela d'Homem os solos apresentam, quase sempre, valores mais baixos de MO. Contudo, e contrariamente ao previsto, os valores mais altos registados foram os do solo 8 e 10, com percentagens de 8,40 % e 5,59 % respetivamente, onde supostamente o fogo intenso teria consumido grande parte da matéria orgânica.

O solo 9 apresenta a % MO mais reduzida de todos os solos da Portela do Homem e de todos os solos analisados, com um valor de 2,82 %.

Relativamente ao teor em água os resultados revelam percentagens maiores em solos argilosos do que em solos franco-arenosos ou francos (o solo 1 é o único solo classificado como argiloso e aquele que apresenta a maior % de água).

No nosso trabalho, os solos do Gerês (Portela do Homem) com textura desconhecida são aqueles que apresentam teores em água mais baixos.

Observando os resultados parece existir uma relação direta entre a % de MO e o teor em água presente no solo sugerindo que a MO aumenta o poder de retenção de água no solo.

Estudos revelam que depois de um incêndio de intensidade elevada, a matéria orgânica é consumida deixando o solo mais exposto à erosão, aumentando a densidade e reduzindo os tamanhos dos poros que eventualmente permitiriam a absorção de água. Esses poros são ainda muitas vezes preenchidos com as cinzas resultantes da queima.

Por outro lado, a perda de micro e macrofauna reduz os canais ou entradas feitas pelos mesmos, no solo, que também permitiriam a entrada de água [57].

Assim sendo, e como podemos comprovar através dos resultados obtidos, a uma maior % de MO corresponde um maior teor em água.

Parece existir, de uma forma geral, uma relação entre os três parâmetros químicos analisados anteriormente: solos com maior teor em água apresentam também maior % de matéria orgânica, e solos com maior % de matéria orgânica apresentam um valor mais baixo de pH [56].

#### **4.2 Impacto dos incêndios controlados no pH, MO, carbono orgânico, teor de humidade e condutividade, antes e imediatamente após o incêndio (Bragança).**

No caso dos solos de Bragança, todos os parâmetros são apresentados em função do tempo – antes e imediatamente após o incêndio - para 4 profundidades diferentes nas 11 parcelas em estudo. Na **Figura 4-2** está representada a zona de coordenadas 41.899380, -6.680940 (limitada por um pentágono) submetida a um fogo controlado de onde foram recolhidas as amostras para serem analisadas.



Figura 4-2. Imagem da zona submetida ao incêndio controlado de onde foram recolhidas amostras de 11 parcelas em 4 profundidades (escala 3:100) [Visão satélite, Google Maps].

Os resultados obtidos para o pH em H<sub>2</sub>O e em KCl estão representados na **Tabela 4.2**. Os valores de MO (%), carbono orgânico (%), teor em água (%) e condutividade obtidos encontram-se registados na **Figura 4-3**, **Figura 4-4**, **Figura 4-5** e **Figura 4-6**, respetivamente, para as 4 profundidades, antes e imediatamente após o incêndio.

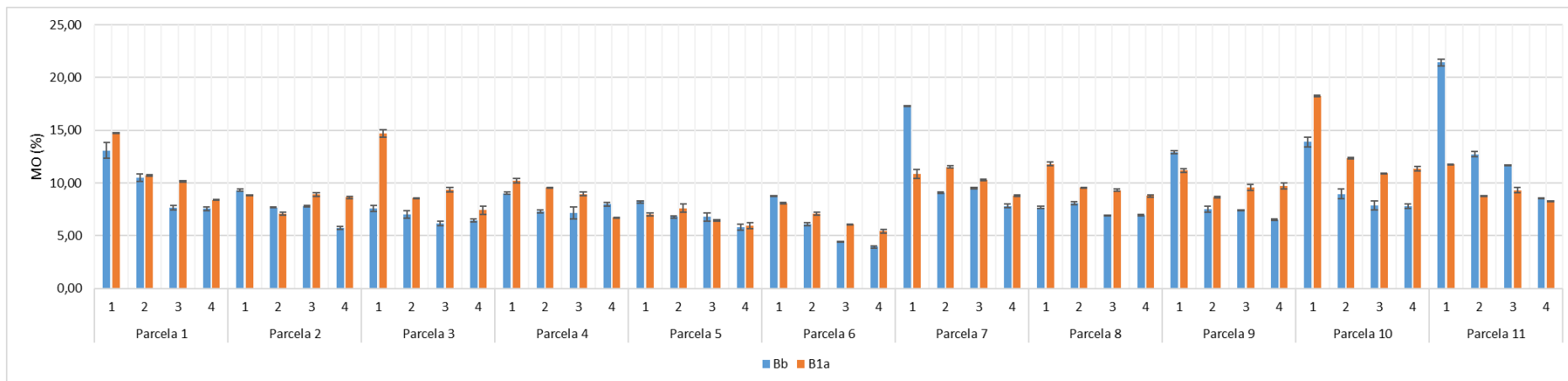


Figura 4-3. Matéria orgânica, em porcentagem, e respectivos desvios padrão, nas 11 parcelas de solo de Bragança em função das 4 profundidades (Profundidade 1: 0-3 cm / Profundidade 2: 3-6 cm / Profundidade 3: 6-10 cm / Profundidade 4: 10-20 cm), antes (Bb) e imediatamente após o incêndio (B1a).

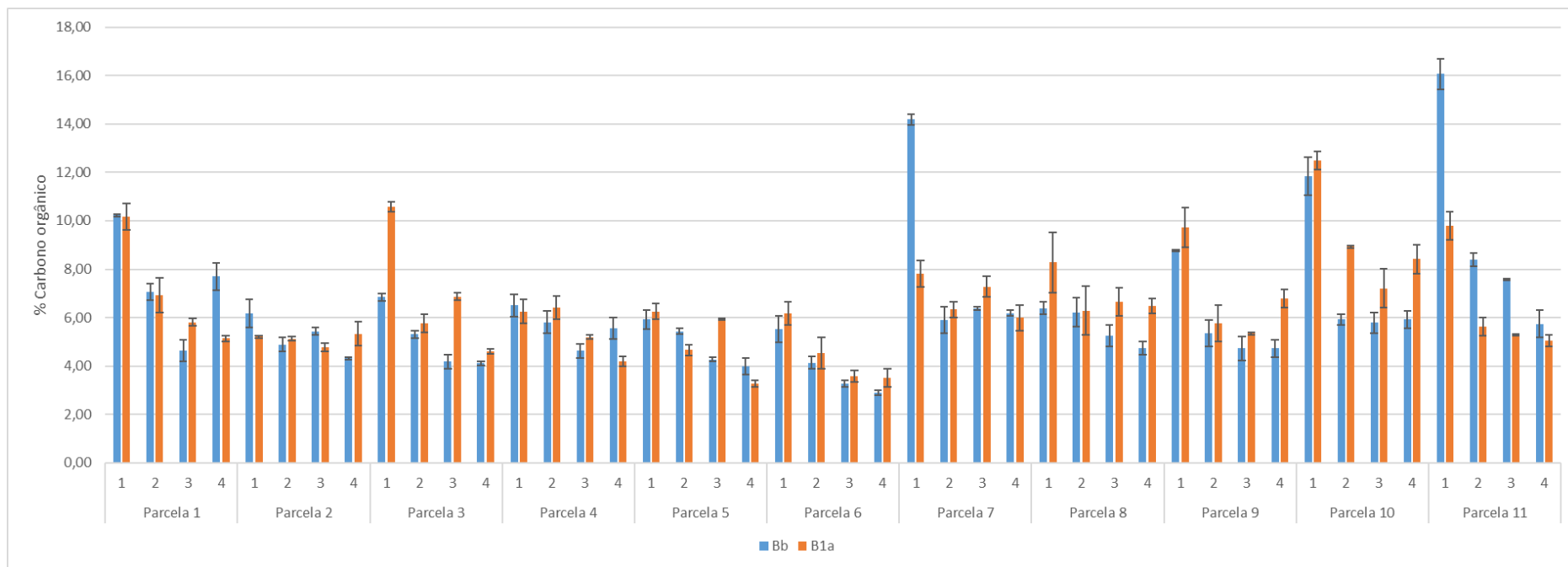


Figura 4-4. Carbono orgânico, em percentagem, e respetivos desvios padrão, nas 11 parcelas de solo de Bragança em função das 4 profundidades (Profundidade 1: 0-3 cm / Profundidade 2: 3-6 cm / Profundidade 3: 6-10 cm / Profundidade 4: 10-20 cm), antes (Bb) e imediatamente após o incêndio (B1a).

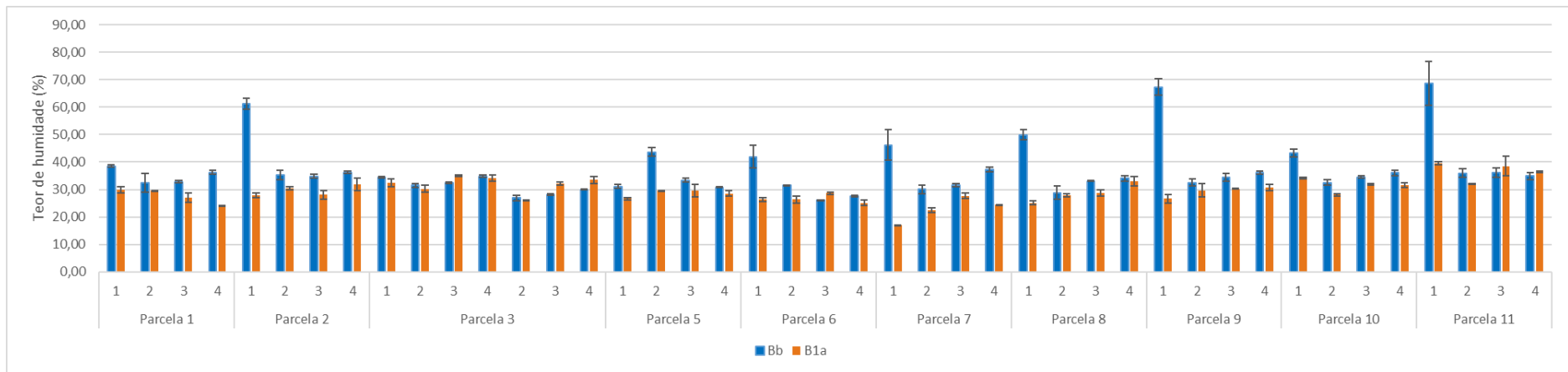


Figura 4-5. Teor de água, em porcentagem, e respectivos desvios padrão, nas 11 parcelas de solo de Bragança em função das 4 profundidades (Profundidade. 1:0-3 cm/ Profundidade 2:3-6 cm/ Profundidade 3:6-10 cm / Profundidade 4:10-20 cm), antes (Bb) e imediatamente após (B1a) o incêndio.

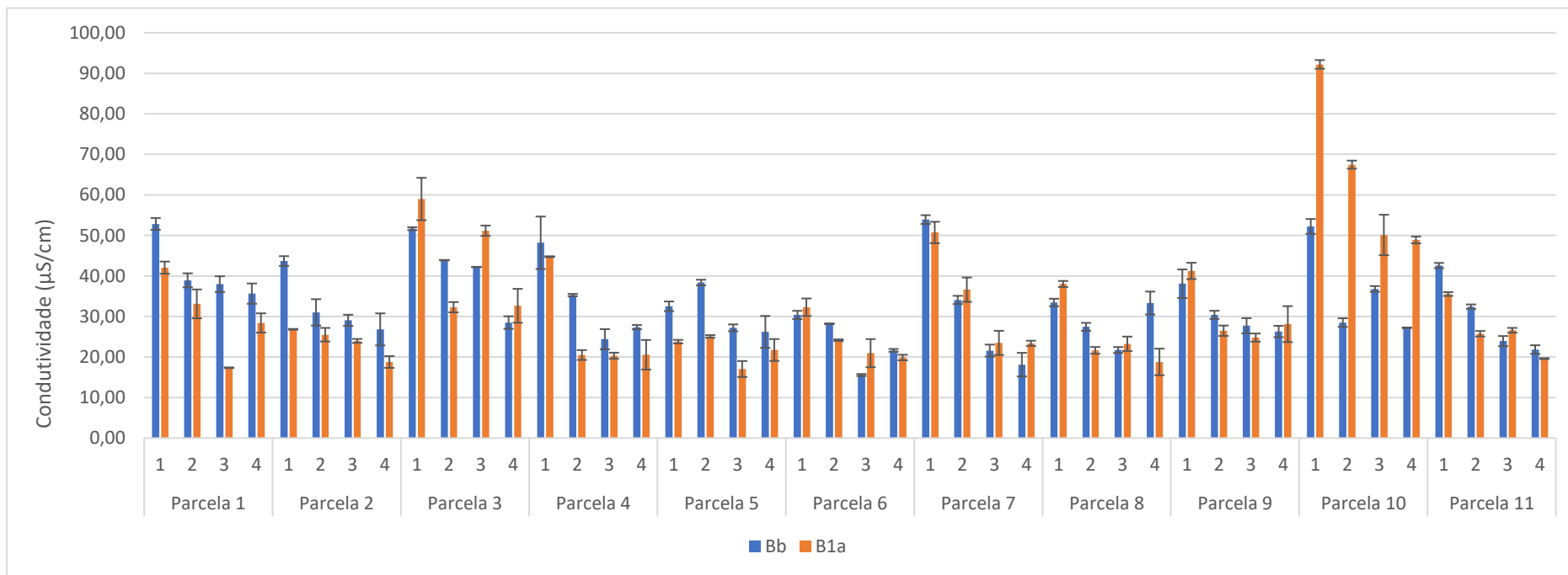


Figura 4-6. Condutividade elétrica, em microsiemens por centímetro, e respetivos desvios padrão, nas 11 parcelas de solo de Bragança em função das 4 profundidades (Profundidade 1: 0-3cm/ Profundidade 2: 3-6 cm/ Profundidade 3: 6-10 cm / Profundidade 4: 10-20 cm), antes (Bb) e imediatamente após (B1a) o incêndio.

Tabela 4.2. Valores de pH medidos em H<sub>2</sub>O e em KCl nas 11 parcelas de solo de Bragança em função das 4 profundidades (Profundidade 1:0-3 cm/ Profundidade 2:3-6 cm/ Profundidade 3:6-10 cm / Profundidade 4:10-20 cm), antes (Bb) e imediatamente após o incêndio (B1a).

<b>H<sub>2</sub>O</b>					<b>KCl</b>				
<b>Bb</b>	<b>Prof. 1</b>	<b>Prof. 2</b>	<b>Prof. 3</b>	<b>Prof. 4</b>	<b>Bb</b>	<b>Prof. 1</b>	<b>Prof. 2</b>	<b>Prof. 3</b>	<b>Prof. 4</b>
<b>Parcela 1</b>	5,16	5,01	5,02	5,10	<b>Parcela 1</b>	4,03	4,10	4,16	4,17
<b>Parcela 2</b>	5,39	5,07	4,89	4,99	<b>Parcela 2</b>	4,25	4,18	4,24	4,22
<b>Parcela 3</b>	4,66	4,60	4,46	4,80	<b>Parcela 3</b>	3,99	4,05	4,17	4,28
<b>Parcela 4</b>	5,00	4,97	4,93	4,88	<b>Parcela 4</b>	4,02	4,05	4,18	4,23
<b>Parcela 5</b>	5,06	5,15	4,88	4,86	<b>Parcela 5</b>	4,18	4,01	4,22	4,27
<b>Parcela 6</b>	5,10	5,11	5,13	4,67	<b>Parcela 6</b>	4,10	4,08	4,26	4,30
<b>Parcela 7</b>	5,13	4,89	4,86	4,85	<b>Parcela 7</b>	3,91	4,10	4,27	4,35
<b>Parcela 8</b>	4,85	4,73	4,93	4,83	<b>Parcela 8</b>	4,03	4,06	4,19	4,19
<b>Parcela 9</b>	5,02	4,79	4,67	4,82	<b>Parcela 9</b>	4,07	4,04	4,08	4,27
<b>Parcela 10</b>	4,83	4,79	4,63	4,89	<b>Parcela 10</b>	3,92	4,01	4,08	4,18
<b>Parcela 11</b>	5,09	5,20	5,09	5,10	<b>Parcela 11</b>	4,01	4,04	4,07	4,21

<b>B1a</b>	<b>Prof. 1</b>	<b>Prof. 2</b>	<b>Prof. 3</b>	<b>Prof. 4</b>	<b>B1a</b>	<b>Prof. 1</b>	<b>Prof. 2</b>	<b>Prof. 3</b>	<b>Prof. 4</b>
<b>Parcela 1</b>	5,96	5,47	5,57	5,39	<b>Parcela 1</b>	4,19	4,11	4,15	4,29
<b>Parcela 2</b>	5,66	5,48	5,35	5,51	<b>Parcela 2</b>	4,23	4,17	4,19	4,26
<b>Parcela 3</b>	5,78	5,61	5,53	5,48	<b>Parcela 3</b>	4,34	4,27	4,28	4,34
<b>Parcela 4</b>	5,65	5,64	5,52	5,59	<b>Parcela 4</b>	4,26	4,21	4,24	4,46
<b>Parcela 5</b>	5,90	5,52	5,58	5,52	<b>Parcela 5</b>	4,34	4,30	4,33	4,36
<b>Parcela 6</b>	5,82	5,58	5,51	5,50	<b>Parcela 6</b>	4,32	4,19	4,20	4,22
<b>Parcela 7</b>	5,54	5,49	5,40	5,50	<b>Parcela 7</b>	4,25	4,19	4,17	4,28
<b>Parcela 8</b>	5,75	5,72	5,56	5,60	<b>Parcela 8</b>	4,24	4,15	4,16	4,22
<b>Parcela 9</b>	5,86	5,80	5,58	5,41	<b>Parcela 9</b>	4,32	4,23	4,19	4,29
<b>Parcela 10</b>	5,29	5,04	5,08	5,18	<b>Parcela 10</b>	4,13	4,11	4,14	4,21
<b>Parcela 11</b>	5,80	5,60	5,25	5,43	<b>Parcela 11</b>	4,24	4,17	4,21	4,27

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que em todas as profundidades das 11 parcelas analisadas, quer antes do fogo controlado quer após a ocorrência do mesmo, os solos apresentam um perfil ácido quer em H<sub>2</sub>O quer em KCl, sendo o valor da acidez um pouco mais elevado em KCl.

Geralmente a leitura do pH do solo faz-se numa suspensão de água no solo que se pretende analisar. Contudo, por vezes, a presença de sais solúveis na amostra de solo pode afetar o valor obtido. Para reduzir esse problema, recorre-se à medição do pH em KCl (1M)

uma vez que a presença de sais nestas soluções inibe a variação das concentrações de sal solúvel das amostras. O valor de pH lido em KCl será normalmente mais reduzido do que o lido em H<sub>2</sub>O uma vez que a concentração de H<sup>+</sup> na suspensão é superior [58].

Antes do fogo, os valores de pH em H<sub>2</sub>O variam entre 4,46 e 5,39 e em KCl variam entre 3,91 e 4,35, e imediatamente após o incêndio os valores variam entre 5,04 e 5,96 em H<sub>2</sub>O, e entre 4,11 e 4,46 em KCl.

Observa-se ainda que há uma tendência, embora muito pouco significativa e com algumas exceções, à redução do pH em H<sub>2</sub>O ao longo da profundidade, principalmente da camada mais superficial (0-3 cm) para a segunda camada mais próxima da superfície (3-6 cm). Em KCl essa redução também se verifica entre a primeira e segunda camada após a ocorrência do incêndio (B1a) mas antes do incêndio há uma propensão geral para aumentar com a profundidade.

Verifica-se ainda que, comparando as amostras antes do incêndio e depois do incêndio, houve um aumento de pH. Este aumento era espectável uma vez que as cinzas libertadas durante o incêndio e depositadas no solo provocam um aumento do pH devido à presença de carbonatos, catiões básicos e óxidos que neutralizam o meio. O tempo que o pH demora a repor os seus valores normais varia consoante o tempo que as cinzas permanecem no solo, e, por conseguinte, está dependente de vários fatores, como condições climatéricas, mas normalmente é relativamente rápido. Aumentos de pH após a ocorrência de fogos de baixa severidade são igualmente referidos por outros autores [59][60][61].

Numa análise mais generalista, constata-se que os valores de pH em H<sub>2</sub>O e em KCl não apresentam variações significativas entre as várias camadas da mesma parcela, sendo o desvio padrão relativo mais elevado de 3,9 % no pH em H<sub>2</sub>O (Parcela 1, após o incêndio – B1a) e de 4,1 % para o pH em KCl (Parcela 7, antes do incêndio – Bb).

Relativamente à MO, observando a **Figura 4-3**, verifica-se que, em praticamente todas as parcelas, tanto antes como após o fogo, a camada superficial é aquela que apresenta maior percentagem de MO, havendo uma tendência a diminuir ao longo da profundidade. Deste modo, antes do incêndio, a percentagem mais baixa de MO registada foi 3,93% (parcela 6 /profundidade 4) e a mais elevada foi 21,41 % (parcela 11 / profundidade 1), e

após o incêndio, a percentagem mais baixa foi 5,42 % (parcela 6 /profundidade 4) e a mais elevada foi 18,25 % (parcela 10 / profundidade 1).

O valor médio de MO (incluindo todas as parcelas e todas as profundidades) antes do incêndio foi de 8,62 % e o valor médio de MO após o incêndio foi de 9,49 %. Estes valores revelam que o solo tem um percentagem alta de MO [62][61],ao contrário dos resultados obtidos em alguns estudos, nos quais a %MO diminui após a ocorrência de um incêndio, tal não se verifica nos resultados apresentados. Estes resultados revelam, mais uma vez, e como já foi mencionado, que efeito do fogo na MO do solo dependente de vários fatores, nomeadamente a intensidade do fogo, a humidade presente no solo, ou o tipo de solo e de biomassa. Os seus efeitos são, por isso, altamente variáveis não existindo uma tendência generalizada [8]. Neste caso, as temperaturas atingidas pelo incêndio foram pouco elevadas tendo em conta não só o tipo de vegetação baixa como o facto de a temperatura ambiente ser bastante reduzida e haver bastante humidade. Assim, e tendo em conta estas condições, pode ter ocorrido deposição de matéria orgânica semi-pirolizada que fez aumentar as percentagens obtidas após o fogo.

Na análise do carbono orgânico, importa ter em conta que as propriedades físicas, químicas, mineralógicas e biológicas do solo são afetadas no tempo e no espaço, em maior ou menor grau, após a ocorrência de um incêndio. Essas modificações dependem muito da severidade e duração do acontecimento [5]. A eliminação de parte, ou da totalidade da cobertura vegetal, deixa o solo mais exposto à erosão, degradando-se mais facilmente, e a determinação do carbono orgânico no solo é um indicador universal da qualidade do mesmo [63][64].

Observando a **Figura 4-4**, podemos ver que por norma a camada superficial é a que apresenta maior % de carbono orgânico antes e imediatamente após o incêndio. O valor mais alto obtido foi 16,06 % e foi detetado na camada mais superficial (profundidade 1) da parcela 11, antes do incêndio (Bb). E o valor mais baixo foi de 2,89 % na camada mais profunda (profundidade 4) da parcela 6, antes do incêndio (Bb).

Tendo em conta que a recolha das amostras ocorreu em época de chuvas, um dos fatores que pode estar a influenciar os resultados obtidos é a precipitação. Outro fator condicionante, poderá ser a intensidade da queima; normalmente a uma redução de matéria orgânica está associada uma redução da % de carbono, já que este elemento é o

mais abundante da matéria orgânica. Contudo, e como podemos constatar nos resultados obtidos, quando a queima é de baixa intensidade (abaixo de 200 °C), poderá assistir-se a um aumento da % de carbono por várias razões (facto observado várias vezes na **Figura 4-4**):

- a incorporação, no solo, de resíduos que não sofreram combustão total e que se encontram mais protegidos da decomposição bioquímica
- transformação de materiais orgânicos para formas mais persistentes
- entrada no solo de espécies fixadoras de azoto capazes de aumentar a absorção de carbono [5].

Parece não existir uma uniformidade espacial em qualquer um dos momentos de estudo. Antes do fogo, os valores de carbono na camada mais superficial variam entre 5,52 % (parcela 6) e 16,06 % (parcela 11) e na camada mais profunda variam entre 2,89 % (parcela 6) e 7,70 % (parcela 1). Imediatamente após o fogo, os valores de carbono na camada mais superficial variam entre 5,20 % (parcela 2) e 12,49 % (parcela 10) e na camada mais profunda variam entre 3,28 % (parcela 5) e 8,42 % (parcela 10). Contudo, à medida que aumenta a profundidade a variabilidade dos resultados é menor. A quantidade e qualidade de vegetação que encontramos à superfície e próximo dela, funciona como combustível e influencia a maior variabilidade de resultados obtidos nesta camada. Outros estudos revelam resultados semelhantes [64].

A análise do teor de humidade no solo é relevante tendo em conta a sua função de suporte às plantas.

As plantas precisam de água no solo não só para se manterem hidratadas e equilibrarem as perdas que existem durante a transpiração, como também para absorverem os nutrientes necessários ao seu crescimento. A quantidade de água presente, depende das características físico-químicas que cada solo apresenta e naturalmente das condições atmosféricas que se façam sentir [65].

Observando o gráfico da **Figura 4-5**, verifica-se que as maiores percentagens do teor de água foram detetadas antes da ocorrência do incêndio (Bb) e geralmente nas camadas mais próximas da superfície.

Uma vez que a primeira amostragem (antes do incêndio) foi realizada em janeiro, é natural que os níveis de pluviosidade fossem maiores do que os níveis detetados em março (imediatamente após o incêndio) provocando valores mais altos do teor em água. A um maior nível de pluviosidade está associado um maior teor de água no solo. Em março, um período de chuvas menos intenso associado às temperaturas mais elevadas que se fazem sentir (não só devido à estação do ano como também devido à ocorrência do incêndio), provocam uma diminuição geral desses valores. Antes do incêndio os valores variaram entre 26,12 % (profundidade 1 / parcela 11) e 68,56 % (profundidade 3 / parcela 6). Imediatamente após o incêndio, os valores variaram entre 16,95 % (profundidade 1 / parcela 7) e 39,62 % (profundidade 1 / parcela 11).

O solo é naturalmente afetado após a ocorrência de um incêndio. Um dos parâmetros que o fogo pode afetar de imediato é a matéria orgânica, que ao reduzir os seus valores cria impacto noutras variáveis havendo uma alteração da estrutura do solo. Há também uma alteração da porosidade natural do solo decorrente da queima da micro e macrofauna existente no local, à qual estão associados canais de passagem de ar e água. Sem ar, o solo torna-se mais denso e diminui a sua porosidade e, portanto, a capacidade de absorver água. Por outro lado, a acumulação de cinzas na superfície pode formar uma película impermeável que também dificulta a entrada de água [66].

Em termos de condutividade elétrica, e observando a **Figura 4-6**, podemos concluir que, por norma, a condutividade elétrica diminui com a profundidade antes da ocorrência do incêndio (Bb). Já imediatamente após o incêndio há uma variação maior de resultados não se verificando esta tendência em algumas das parcelas analisadas.

Antes do fogo os valores da CE, à superfície, variam entre 30,38  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 53,91  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e na camada mais profunda variam entre 18,12  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 35,65  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Nas amostras de solo recolhidas imediatamente após o fogo, os valores da condutividade, à superfície, variam entre 23,79  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 92,20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e na camada mais profunda variam entre 18,77  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 48,89  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Alguns autores defendem que as deposições de cinzas ricas em sais aumentam a condutividade elétrica, contudo, essa situação não se verifica em todos os nossos resultados [5].

As condições atmosféricas ocorridas imediatamente após o incêndio e a inclinação do terreno, poderão de alguma forma ter influenciado os resultados. Os valores mais elevados de condutividade presentes na parcela 10 (especialmente após o incêndio) sugerem que parte das cinzas poderá ter sido transportada para este local.

### **4.3 Concentração de HAPs nos solos**

Foram analisados no total 17 HAPs em três zonas distintas, Forgoselo, Portela do Homem e Bragança aplicando o método de extração QuEChERS e o método analítico Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), acoplada a um Detetor de Fotodiodos e um Detetor de Fluorescência (HPLC-PAD- FLD).

#### **4.3.1 Solos de Forgoselo**

Os resultados obtidos, nos solos de Forgoselo, por análise cromatográfica (HPLC-PAD-FLD) encontram-se apresentados na **Figura 4-7**. No eixo vertical à esquerda, está representada a percentagem de cada HAP, que foi detetado acima do limite de quantificação, relativamente ao total de HAPs. No eixo vertical à direita, unidos por uma linha verde, encontram-se os somatórios das concentrações dos HAPs analisados ( $\Sigma$ HAPs), expresso em  $\mu\text{g/g}$ .

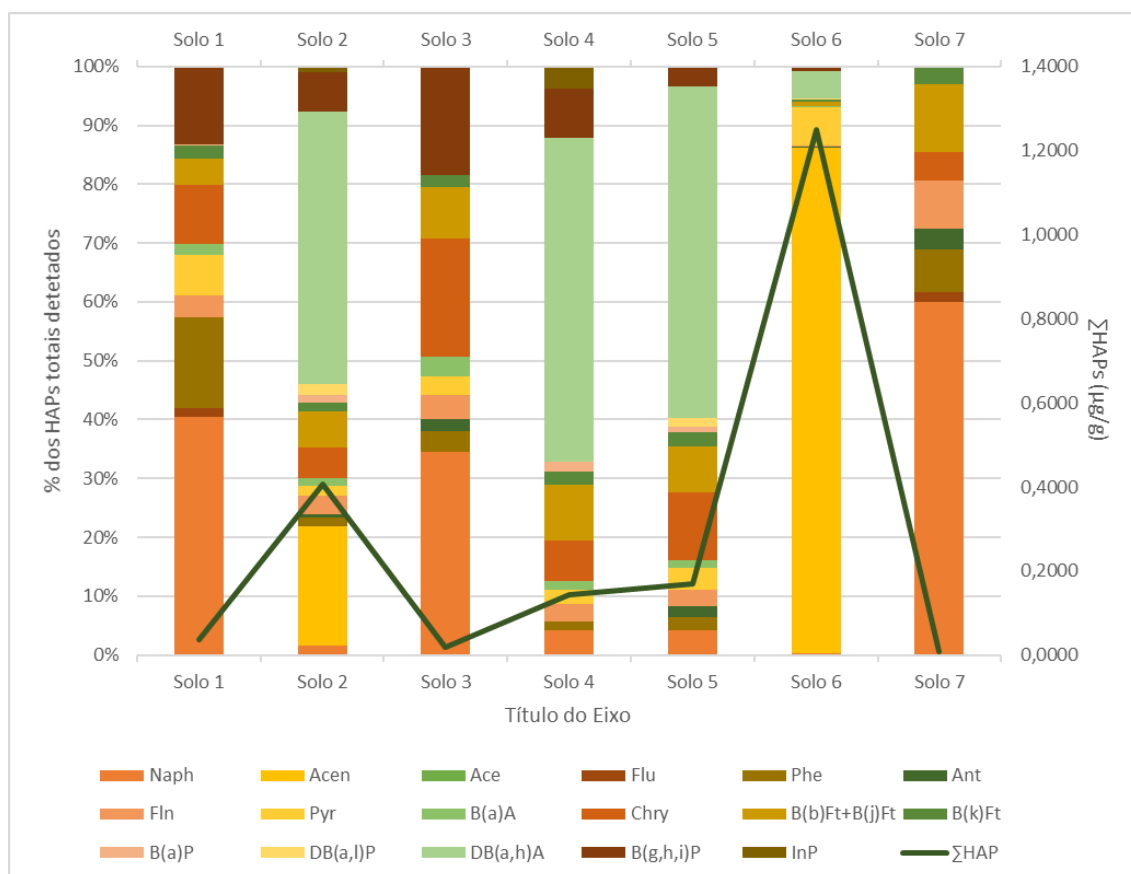


Figura 4-7. Concentração de HAPs ( $\mu\text{g} / \text{g}$ ) encontrada nas 7 amostras de solo coletadas em Forgoselo (o solo 1 e o solo 7 não apresentaram HAPs acima do limite de quantificação).

Observando os resultados obtidos em Forgoselo, verifica-se que os solos 3 e 7 não apresentam valores acima dos limites de detecção e quantificação e no solo 1 apenas o Phe está acima destes limites. O solo 2 é o que apresenta o maior número de HAPs diferentes e o solo 6 é o que revela ter a maior concentração total destas substâncias.

A zona de Forgoselo do Norte onde se encontram os solos 1, 2 e 3, é dominada por materiais xerofíticos, pioneiros, com predominância de tojo (*Ulex europaeus* e *U. minor*) e urze (*Erica sp.*, *Calluna vulgaris*, entre outras). Esta vegetação rasteira não é precursora de incêndios longos e que atinjam temperaturas muito elevadas por falta de combustível. Como os HAPs formados dependem sobretudo da quantidade e tipo da biomassa, do tempo de queima e da temperatura atingida, os valores encontrados para o solo 1 e 3 são previsíveis. O solo 3, embora receba água de áreas adjacentes queimadas há 2 ou 3 anos, não apresenta nenhuma destas substâncias. Uma das hipóteses que pode justificar os resultados é os HAPs de menor peso molecular (+leves) terem volatilizado e os de maior

peso molecular (+pesados) terem sofrido lixiviação. Como a amostragem foi feita próximo da superfície (Camada Ah) estes HAPs não foram detetados.

Já os valores do solo 2 contrariam um pouco a realidade anteriormente mencionada, tendo sido detetados 10 HAPs dos 17 prioritários, mesmo não havendo registo de incêndios nesta zona. No entanto, e como se pode verificar mais à frente na tabela 7, aproximadamente 78 % dos HAPs detetados nesta área são de alto peso molecular e, portanto, mais lipofílicos e mais difíceis de serem degradados no meio ambiente. Assim estes resultados podem ser fruto de algum acontecimento já antigo que não tenha sido registado ou a vegetação ser mais rica em lípidos e proporcionar uma maior dissolução destas substâncias.

O solo 4 que fica numa zona de pastagem, sem tojo, praticamente não arde, pois, é um local adequado para pasto cavalos e vacas. No entanto apresenta 3 HAPs de alto peso molecular que poderão, eventualmente, ter sido transportados via aérea, por exemplo, de zonas que apresentem diferentes condições.

Os solos 5, 6 e 7 localizados na zona sul de Forgoselo apresentam uma vegetação um pouco mais densa e frondosa do que a existente na zona norte. Assim sendo, o combustível existente alimenta mais facilmente as combustões que poderão ser mais ou menos intensas libertando mais ou menos HAPs consoante as condições dessa mesma queima. Queimas com temperaturas intermédias (200-400 °C) formam, normalmente, maiores concentrações de HAPs do que queimas com temperaturas elevadas. Essas queimas moderadas, com temperaturas normalmente entre os 200 e os 400 °C são responsáveis pela libertação de HAPs, especialmente os de baixo peso molecular. Se as temperaturas forem muito superiores a esses valores poderemos assistir a uma perda geral de HAPs, especialmente os mais voláteis.

Tal como já foi mencionado anteriormente, o solo 7 não apresenta qualquer valor de HAPs acima do limite de deteção. Este solo não sofreu qualquer incêndio nos últimos anos, tornando os resultados desta parcela algo espetáveis.

O solo 6, como já foi referido anteriormente é de todos os solos analisados aquele que apresenta maiores concentrações de HAPs, e deve-o fundamentalmente ao composto Acen. Para além deste composto, possui ainda Pyr, B(k)Ft e DB(a,h)A, elementos que devido ao seu elevado peso molecular perduram mais tempo no meio ambiente por serem

mais difíceis de degradar. Dado que este solo não sofreu incêndios, estes HAPs podem ter sido transportados pelo ar de fontes mais longínquas (zona de onde foi extraído o solo 5 por exemplo).

O solo 5 foi o único solo de Forgoselo analisado que sofreu incêndio. Uma vez que a informação fornecida foi de que a queima foi moderada (embora a mais intensa de Forgoselo) esperavam-se valores mais elevados nas concentrações de HAPs obtidos. As condições atmosféricas verificadas nesta zona após o incêndio podem de certa forma justificar os valores obtidos. Os HAPs movimentam-se com alguma facilidade no meio ambiente e podem terem sido transportados para lugares mais longínquos (para a zona de onde foi extraído o solo 6, por exemplo). Não foi obtida qualquer informação acerca das condições climáticas aquando do incêndio ou logo após este acontecimento, mas basta que tenha ocorrido um episódio de precipitação após o incêndio e antes da colheita de amostras para que os HAPs sejam arrastados pela água da chuva juntamente com o solo e com as cinzas [37].

#### 4.3.2 Solos de Portela do Homem

O somatório das concentrações dos HAPs prioritários, expressos em  $\mu\text{g/g}$ , detetados nos solos de Portela do Homem estão apresentados na **Figura 4-8**, bem como a percentagem que cada HAP encontrado representa nesse somatório.

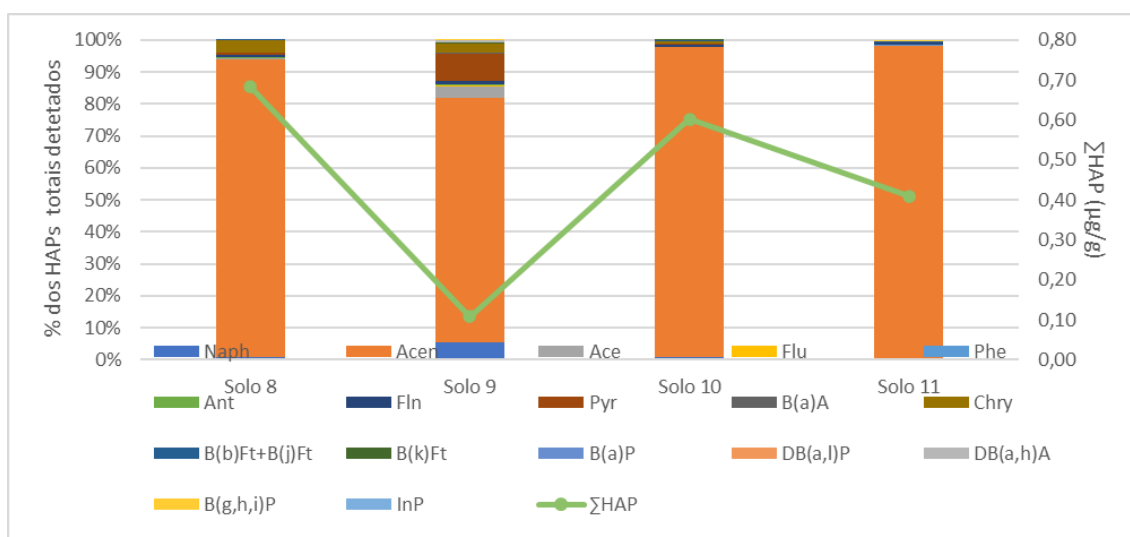


Figura 4-8. Concentração de HAPs ( $\mu\text{g/g}$ ) encontrada nas 4 amostras de solo coletadas na Portela do Homem.

A análise do gráfico permite concluir que o solo 8 e o solo 10 são os que apresentam as concentrações mais elevadas de HAPs, sendo o Acen o composto que mais contribui para esse valor. O solo 9 apresenta um valor extremamente reduzidos sendo atribuído apenas ao composto Pyr e o solo 11 não apresenta qualquer valor quantificável. Estes valores encontram-se de acordo com o esperado uma vez que os solos 8 e 10 sofreram incêndios. No entanto, e uma vez que esses incêndios foram intensos poderemos ter assistido a uma perda geral de alguns HAPs, principalmente os mais voláteis. O facto de a monitorização não ter sido feita imediatamente após o incêndio, pode ter reforçado essa volatilização por parte dos compostos mais leves, e ter permitido que os compostos mais pesados sofressem lixiviação ou simplesmente fossem arrastados para zonas mais distantes (dependendo das condições climáticas).

Tabela 4.3. Percentagem dos HAPs de alto peso molecular (APM) e dos HAPs de baixo peso molecular nos 11 solos analisados: 7 solos de Forgoselo e 4 solos da Portela do Homem.

HAP	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4	Solo 5	Solo 6	Solo 7	Solo 8	Solo 9	Solo 10	Solo 11
$\Sigma$ BPM	0,0217	0,0974	0,0073	0,0081	0,0142	1,0794	0,0064	0,6447	0,0925	0,5896	0,4037
$\Sigma$ APM	0,0161	0,3092	0,0110	0,1350	0,1546	0,1712	0,0024	0,0378	0,0151	0,0128	0,0059
%BPM	57,4374	23,9591	40,0335	5,6836	8,3980	86,3099	72,4138	94,4627	85,9899	97,8803	98,5627
%APM	42,5626	76,0409	59,9665	94,3164	91,6020	13,6901	27,5862	5,5373	14,0101	2,1197	1,4373

Tal como pode verificar-se na **Tabela 4.3**, compostos de alto peso molecular geralmente não são detetados nestes solos.

Observando os valores obtidos podemos concluir que em todos os solos da Portela do Homem predominam os HAPs de baixo peso molecular. Já nos solos de Forgoselo os compostos de baixo peso molecular predominam nos solos 1, 6 e 7, mas nos restantes, os HAPs de alto peso molecular são os que existem em maior quantidade.

As duas zonas analisadas apresentam solos com características diferentes, nomeadamente no tipo de biomassa, sendo por isso o teor em água, a MO e a concentração de HAPs também diferentes. A serra de Forgoselo apresenta teores em água, MO e concentração de HAPs mais elevada do que na Portela do Homem. Já o pH parece não variar significativamente.

### 4.3.3 Solos de Bragança

Os resultados da Análise Cromatográfica (HPLC-PAD-FLD) das concentrações dos HAPs prioritários, expressos em  $\mu\text{g/g}$ , obtidos para os solos de Bragança estão apresentados nas **Figura 4-9**, **Figura 4-10** e **Figura 4-11**.

Parte dos HAPs objeto deste estudo não foram referidos nos gráficos por não terem sido detetados ou por se encontrarem abaixo dos limites de quantificação.

Antes da ocorrência do fogo controlado não foram praticamente detetados HAPs acima desses limites (apenas se quantificou  $0,0062 \mu\text{g/g}$  de Fl<sub>n</sub> na camada mais superficial da parcela 3)

Os HAPs DB(a,l)P, DB(a,h)A e InP não foram detetados antes nem após o incêndio.

No gráfico da **Figura 4-9** encontram-se os resultados obtidos para todos os HAPs detetados nas várias parcelas e nas várias profundidades após o fogo (B1a). Na **Figura 4-10** estão registados apenas os HAPs detetados na camada mais superficial de cada uma das parcelas e na **Figura 4-11** registaram-se os HAPs detetados nas camadas mais profundas após a ocorrência do fogo controlado.

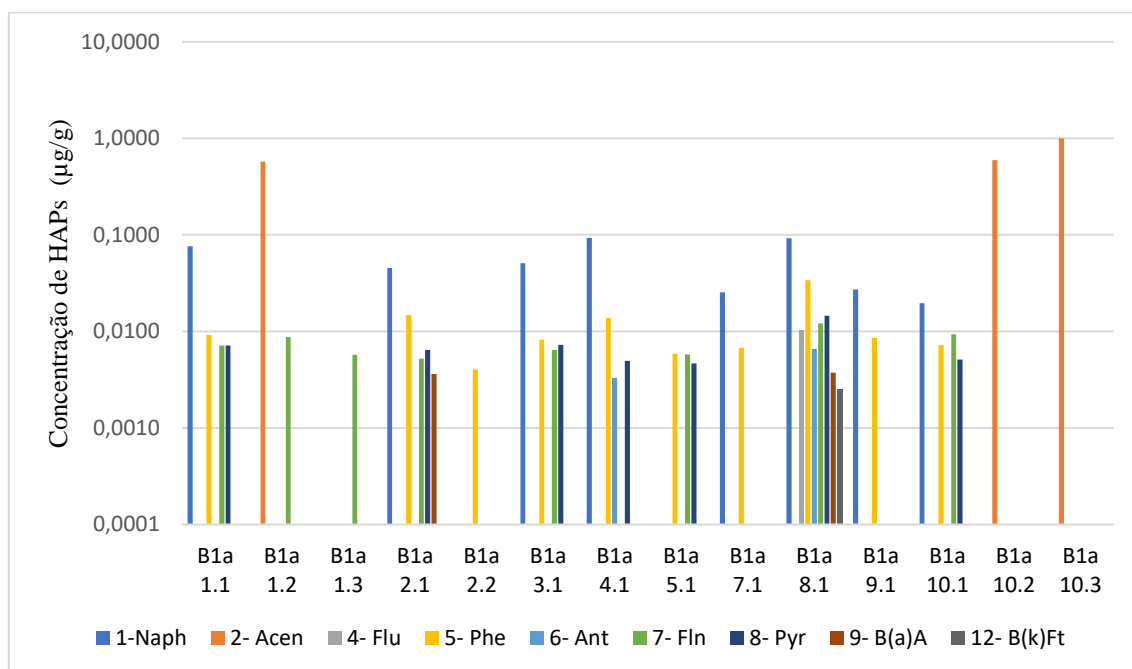


Figura 4-9. Concentração de HAPs ( $\mu\text{g/g}$ ), em escala logarítmica, encontrada nos solos coletados de Bragança, após o incêndio controlado (os solos não mencionados não apresentam valores acima dos limites de quantificação).

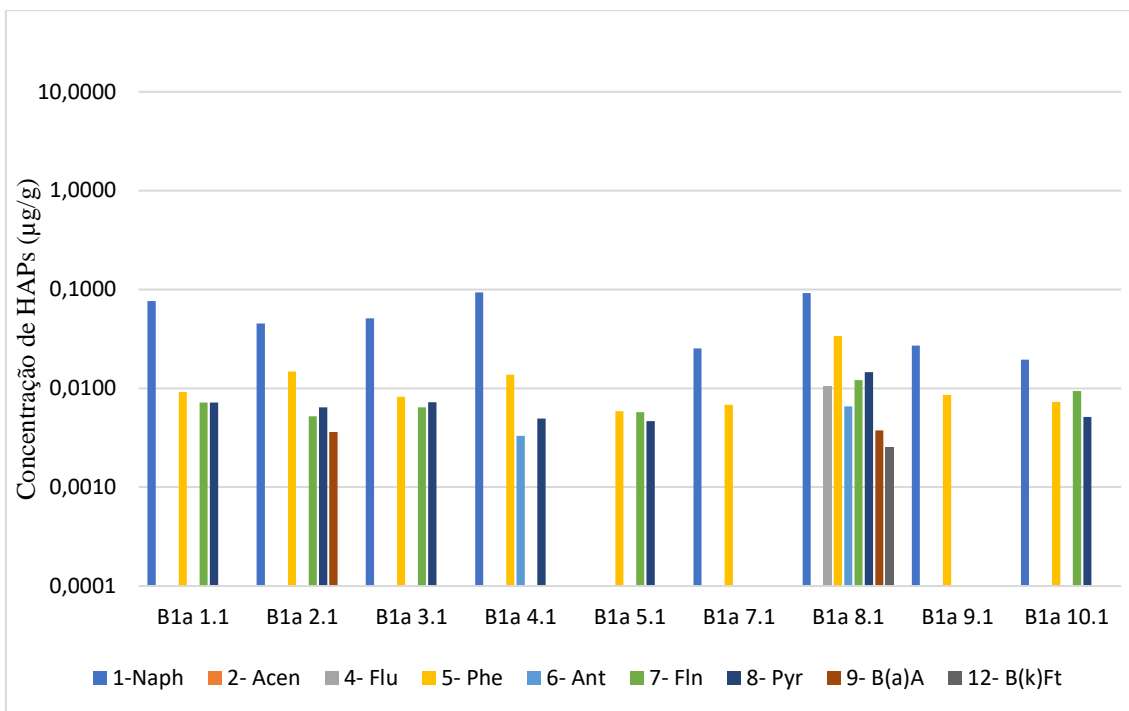


Figura 4-10. Concentração de HAPs (µg/g), em escala logarítmica, encontrada nas camadas mais superficiais (Profundidade 1) nos solos coletados de Bragança, após o incêndio controlado (os solos não mencionados não apresentam valores acima dos limites de quantificação).

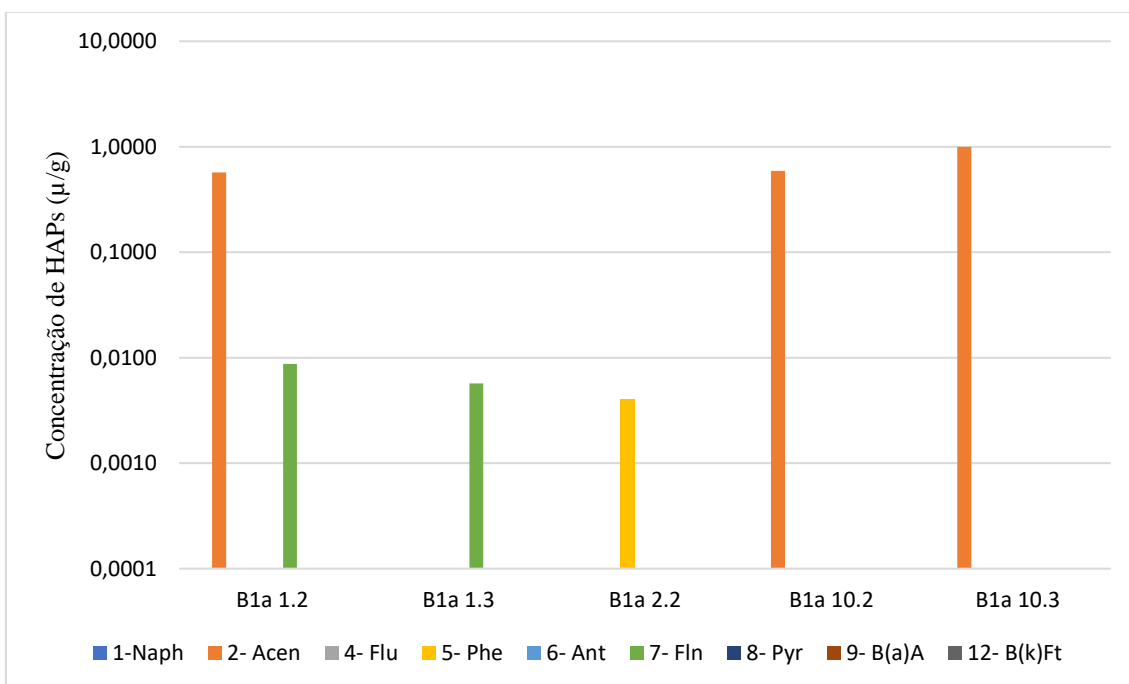


Figura 4-11 Concentração de HAPs (µg/g), em escala logarítmica, encontrada nas camadas mais profundas (Profundidade 2: 3-6 cm /Profundidade 3: 6-10 cm / Profundidade 4: 10-20 cm) nos solos coletados de Bragança, após o incêndio controlado (os solos não mencionados não apresentam valores acima dos limites de quantificação).

Observando os resultados obtidos, podemos concluir que houve libertação de HAPs após a ocorrência do incêndio controlado, uma vez que antes deste acontecimento nenhum HAPs tinha registrado valores acima dos limites de quantificação (exceto Fl<sub>n</sub> na camada mais superficial da parcela 3). O somatório de HAPs antes do incêndio foi de 5,9935 µg/g e após o incêndio foi de 9,3491 µg/g, tendo existido um aumento de 55,99 % (todos os valores e respectivos RSD encontram-se registrados nas tabelas em anexo – **Anexo C. HAPs detetados**).

O Acen é, sem dúvida, o HAP que mais se destaca sendo responsável por 99,31 % dos HAPs registrados antes do incêndio (ainda que abaixo do limite de detecção), e por 91,10 % dos HAPs registrados após o incêndio.

Observa-se também que os HAPs de maior peso são os menos detetados e, como era de prever, imediatamente após o incêndio os valores mais elevados dos HAPs encontram-se à superfície sendo o Naph aquele que mais se destaca neste patamar. Apenas as parcelas 1, 2 e 10 registaram valores acima do limite de quantificação em camadas mais profundas.

A discrepância observada entre os valores obtidos nas mesmas superfícies das várias parcelas pode estar ligada à quantidade e tipo de biomassa presente uma vez que, como já foi referido por vários autores, a quantidade de MO e o tipo de biomassa interfere bastante na quantidade de HAPs formados. A parcela 6, por exemplo, é a que apresenta menos percentagem de MO e uma das únicas que não apresenta HAPs quantificáveis à (nem à superfície).

## 5. Conclusões e perspectivas futuras

O desenvolvimento deste trabalho teve como objetivo, numa primeira fase a pesquisa bibliográfica da presença de HAPs em solos queimados e, numa segunda etapa desenvolver uma metodologia que procedesse à pesquisa da presença de HAPs em solos queimados e analisar amostras de solo recolhidas em diferentes locais de Portugal e Espanha e em diferentes períodos. Para determinar a presença de 17 HAPs (16 deles prioritários), foram analisadas amostras de solo de locais sujeitos a incêndios florestais, tendo a procura incidido em três áreas de estudo distintas na Península Ibérica afetadas por estas catástrofes: Serra de Forgoselo (Espanha); Portela do Homem (na fronteira Portugal-Espanha) e Bragança (zona norte de Portugal). Foram também alvo de estudo as características físico-químicas dos solos selecionados, nomeadamente o pH (em H<sub>2</sub>O e KCl), a matéria orgânica o teor em água e a condutividade elétrica. Estão de momento em curso análises aos níveis de azoto conforme o **Anexo B**, no sentido de avaliar a relevância de estudar este composto para todas as profundidades e parcelas dos solos da região de Bragança de forma generalizada, em colaboração coordenada com os grupos das regiões de Espanha, Bragança e Minho, ao abrigo do projeto 0701\_TERRAMATER. Na mesma linha, encontram-se ainda em análise a presença de outros compostos, tais como bases de troca, alumínio, fósforo ou potássio para os quais existem já resultados preliminares (não publicados), no sentido de traçar de forma global e holística a influência dos fogos no perfil físico-químico de uma região ao longo do tempo.

Este trabalho reforçou algumas conclusões mencionadas por outros autores. Assim, e de uma forma genérica, pudemos constatar mais uma vez que os incêndios florestais têm impacto não só na libertação de HAPs, mas também em propriedades do solo como pH (embora não muito significativa nos resultados obtidos neste estudo), MO ou teor em água. Conclui-se igualmente que estas propriedades físico-químicas estão de alguma maneira interligadas e muitas vezes relacionadas com a concentração de HAPs obtidas.

Os solos com maior teor em água apresentaram, também, maior percentagem de MO, e solos com maior percentagem de MO apresentam um valor mais baixo de pH. A uma maior quantidade de MO está também associada uma maior concentração de HAPs uma vez que estas substâncias se fixam frequentemente na MO.

Os HAPs que se acumulam nos solos após os incêndios são uma combinação de variadíssimos fatores, mais ou menos complexos, que dificultam uma análise pormenorizada sendo por vezes difícil explicar alguns resultados obtidos. O tipo e a quantidade de biomassa, o tempo de queima, as temperaturas atingidas, a textura do solo, a inclinação dos terrenos, as condições climatéricas aquando e após os incêndios são alguns dos fatores que de uma forma ou de outra interferem nos resultados obtidos.

Devido a esta enorme combinação de fatores, nem sempre ao local queimado está associada a maior concentração de HAPs, como pudemos constatar observando os resultados obtidos na serra de Forgoselo.

Pelo contrário, no estudo realizado em Bragança, pudemos constatar que imediatamente após o incêndio houve um aumento significativo de HAPs destacando-se a concentração destas substâncias à superfície relativamente às camadas mais profundas. Dos HAPs obtidos imediatamente após o incêndio destaca-se o NapH à superfície e o Acen em camadas mais profundas, ambos de baixo peso molecular.

O impacto que essas substâncias têm no solo ainda é relativamente desconhecido se comparado a estudos relacionados ao impacto na água ou no ar. Mais pesquisas sobre o assunto são, portanto, de extrema importância, especialmente considerando a possibilidade de transferência direta para produtos alimentícios ou a possibilidade de os HAPs se tornarem ainda mais tóxicos.

## Referências

- [1] H. Ribeiro, “Saúde Pública e meio ambiente: evolução do conhecimento e da prática, alguns aspectos éticos,” *Saúde e Soc.*, vol. 13, no. 1, pp. 70–80, Apr. 2004, doi: 10.1590/S0104-12902004000100008.
- [2] C. Garrido Sousa CAstro, “Doseamento de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em solos florestais Doseamento de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em solos florestais,” Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 2000.
- [3] O. L. Faboya, S. O. Sojinu, B. J. Oguntuase, and O. O. Sonibare, “Impact of forest fires on polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and stable carbon isotope compositions in burnt soils from tropical forest, Nigeria,” *Sci. African*, vol. 8, p. e00331, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.sciaf.2020.e00331.
- [4] FAO - Food and Agriculture Organization, “Wildfire Prevention in the Mediterranean,” p. 14, 2011.
- [5] G. Certini, “Effects of fire on properties of forest soils: A review,” *Oecologia*, vol. 143, no. 1, pp. 1–10, 2005, doi: 10.1007/s00442-004-1788-8.
- [6] V. M. da Silva, “Impacto dos Incêndios Florestais na Qualidade do Ar Vera Mónica da Silva Impacto dos Incêndios Florestais na Qualidade do Ar,” 2007.
- [7] I. M. Alves Natividade Campos, “Contaminants in ashes and soils following wildfires and their off-site effects Isabel Maria Alves Natividade Campos Contaminantes nas cinzas e solos após incêndios florestais e os seus efeitos a jusante Contaminants in ashes and soils following wildfires ,” 2016.
- [8] J. A. González-Pérez, F. J. González-Vila, G. Almendros, and H. Knicker, “The effect of fire on soil organic matter - A review,” *Environ. Int.*, vol. 30, no. 6, pp. 855–870, 2004, doi: 10.1016/j.envint.2004.02.003.
- [9] R. G. Harvey, *Environmental Chemistry of PAHs*, vol. 3. Chicago, 1998.
- [10] H. I. Abdel-Shafy and M. S. M. Mansour, “A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and

- remediation,” *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 25, no. 1. Egyptian Petroleum Research Institute, pp. 107–123, Mar. 01, 2016, doi: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011.
- [11] C. G. S. Castro, “Doseamento de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em solos florestais Doseamento de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em solos florestais,” Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 2000.
- [12] J. Kielhorn and A. Boehncke, “Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking water.,” *Who/Sde/Wsh/03.04/59*, vol. 2, pp. 428–430, 2003.
- [13] P. Rahalathan, S. Kumar, and B. Raja, “Asian pacific journal of tropical biomedicine,” *Asian Pac. J. Trop. Biomed.*, vol. 2, no. 6, pp. 443–448, 2012, doi: 10.1016/s2221-1691(12)60073-2.
- [14] A. Gupte, A. Tripathi, H. Patel, D. Rudakiya, and S. Gupte, “Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs): A Perspective,” *Open Biotechnol. J.*, vol. 10, no. 1, pp. 363–378, 2016, doi: 10.2174/1874070701610010363.
- [15] C. Torre, A. Rocha, M. Valença, C. Borges, I. Cruz, and I. Caçador, “Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em Sedimentos Marinhos: Concentração e ( Bio ) disponibilidade ( Estudo Preliminar ),” vol. 23, no. 1, p. 3630, 2008.
- [16] R. O. Meire, A. Azeredo, and J. P. M. Torres, “Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos,” *Oecologia Bras.*, vol. 11, no. 2, pp. 188–201, 2007, doi: 10.4257/oeco.2007.1102.03.
- [17] M. A. Alawi and A. L. Azeez, “Study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil samples from Al-Ahdab oil field in Waset Region, Iraq,” *Toxin Rev.*, vol. 35, no. 3–4, pp. 69–76, 2016, doi: 10.1080/15569543.2016.1198379.
- [18] A. Masih and A. Taneja, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India,” *Chemosphere*, vol. 65, no. 3, pp. 449–456, 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.01.062.
- [19] Fio Cruz, “Toxicidade.” [http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/virtual\\_tour/hipertextos/up1/toxidade.html](http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/virtual_tour/hipertextos/up1/toxidade.html) (accessed Oct. 13, 2021).

- [20] W. Wilcke, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - A review," *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, vol. 163, no. 3, pp. 229–248, 2000, doi: 10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6.
- [21] A. E. Hartemink, "The definition of soil since the early 1800s," *Adv. Agron.*, vol. 137, pp. 73–126, 2016, doi: 10.1016/bs.agron.2015.12.001.
- [22] D. Obrist, B. Zielinska, and J. A. Perlinger, "Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) in organic and mineral soil horizons from four U.S. remote forests," *Chemosphere*, vol. 134, pp. 98–105, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.087.
- [23] A. E. A. and Gabriel Pérez-Lucas, Nuria Vela and S. Navarro, "Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile," *Intech*, vol. i, no. tourism, p. 13, 2016.
- [24] A. K. Fine, M. P. Schmidt, and C. E. Martínez, "Nitrogen-rich compounds constitute an increasing proportion of organic matter with depth in Oi-Oe-Oa-A horizons of temperate forests," *Geoderma*, vol. 323, 2018, doi: 10.1016/j.geoderma.2018.02.039.
- [25] M. Pichler, G. Guggenberger, R. Hartmann, and W. Zech, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in different forest humus types," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 3, no. 1, pp. 24–31, 1996, doi: 10.1007/BF02986810.
- [26] S. K. Poole, T. A. Dean, J. W. Oudsema, and C. F. Poole, "Sample preparation for chromatographic separations: an overview," *Anal. Chim. Acta*, vol. 236, no. C, pp. 3–42, 1990, doi: 10.1016/S0003-2670(00)83297-3.
- [27] L. Kim, D. Lee, H. K. Cho, and S. D. Choi, "Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals," *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 22, 2019, doi: 10.1016/j.teac.2019.e00063.
- [28] J. Wen, W. Kong, J. Wang, and M. Yang, "Simultaneous determination of four aflatoxins and ochratoxin A in ginger and related products by HPLC with fluorescence detection after immunoaffinity column clean-up and postcolumn

- photochemical derivatization,” *J. Sep. Sci.*, vol. 36, no. 23, pp. 3709–3716, 2013, doi: 10.1002/jssc.201300885.
- [29] T. A. M. C. da Rocha, “Desenvolvimento e validação de um método de HPLC-DAD-FLD para a determinação de inibidores da enzima fosfodiesterase tipo-5 ( PDE-5 ) em suplementos alimentares à base de plantas,” 2015.
- [30] Pharmaceutical Guidelines, “Different types of HPLC detectors.” <https://www.pharmaguideline.com/2016/01/different-types-of-hplc-detectors.html> (accessed Oct. 13, 2021).
- [31] J. I. de S. G. de A. Leme, “Efeito dos incêndios florestais sobre os solos da região da Serra do Caramulo Joana Isabel de Sottomayor Girão de,” 2015.
- [32] L. Nunes, J. Álvarez-González, I. Alberdi, V. Silva, M. Rocha, and F. C. Rego, “Analysis of the occurrence of wildfires in the Iberian Peninsula based on harmonised data from national forest inventories,” *Ann. For. Sci.*, vol. 76, no. 1, 2019, doi: 10.1007/s13595-019-0811-5.
- [33] “EFFIS.” <http://developmentupdates.blogspot.com/> (accessed Oct. 06, 2021).
- [34] M. S. García-Falcón, B. Soto-González, and J. Simal-Gándara, “Evolution of the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in burnt woodland soils,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 3, pp. 759–763, 2006, doi: 10.1021/es051803v.
- [35] F. J. Gonzalez-Vila, J. L. Lopez, F. Martin, and J. C. del Rio, “Determination in soils of PAH produced by combustion of biomass under different conditions,” *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 339, no. 10, pp. 750–753, 1991, doi: 10.1007/BF00321738.
- [36] I. Campos, N. Abrantes, P. Pereira, A. C. Micaelo, C. Vale, and J. J. Keizer, “Forest fires as potential triggers for production and mobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons to the terrestrial ecosystem,” *L. Degrad. Dev.*, vol. 30, no. 18, pp. 2360–2370, 2019, doi: 10.1002/ldr.3427.
- [37] L. Rey-Salgueiro, E. Martínez-Carballo, A. Merino, J. A. Vega, M. T. Fonturbel, and J. Simal-Gandara, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Organic Horizons Depending on the Soil Burn Severity and Type of Ecosystem,” *L.*

*Degrad. Dev.*, vol. 29, no. 7, pp. 2112–2123, 2018, doi: 10.1002/ldr.2806.

- [38] J. Campo, M. Lorenzo, E. L. H. Cammeraat, Y. Picó, and V. Andreu, “Emerging contaminants related to the occurrence of forest fires in the Spanish Mediterranean,” *Sci. Total Environ.*, vol. 603–604, pp. 330–339, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.005.
- [39] E. Castedo, “Sierra del Forgoselo.” <https://montanaycorazon.com/sierra-de-oforgoselo/> (accessed Oct. 13, 2021).
- [40] Cabo Ortegal - Proxecto de xeoparque, “Serra do Forgoselo.” <https://proxecto.xeoparquecabootegal.gal/serra-do-forgoselo/> (accessed Oct. 13, 2021).
- [41] FAO, *World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. 2014.
- [42] Department of United States Agriculture (USDA), “Keys to soil taxonomy,” *Soil Conserv. Serv.*, vol. 12, p. 410, 2014.
- [43] E. Blog, “Tojo-Bravo.” <https://sites.google.com/site/ecovirtudes/flora/tojo-bravo> (accessed Oct. 13, 2021).
- [44] Wikipedia, “Urze.” <https://pt.wikipedia.org/wiki/Urze> (accessed Oct. 13, 2021).
- [45] Olhares - leojessilva, “carqueja,urze,tojo.” <https://olhares.com/carquejaurzetojo-foto6655979.html> (accessed Oct. 13, 2021).
- [46] Wikipedia, “Portela do Homem.” [https://pt.wikipedia.org/wiki/Portela\\_do\\_Homem](https://pt.wikipedia.org/wiki/Portela_do_Homem) (accessed Oct. 13, 2021).
- [47] N. N. S. Mendes, Anabela C., Cláudia Pascoal, Graciete Dias, José B. Brilha, José Vingada, “A geologia do parque nacional da Peneda do Gerês.” <http://www.geira.pt/pnpg/index.html> (accessed Oct. 29, 2021).
- [48] C. Pereira, P.; Pereira, D. I.; Alves, M. I. Caetano & Meireles, “Geomorfologia do Parque Natural de Montesinho: controlo estrutural e superfícies de aplanamento\*,” *Ciencias da Terra N° Esp. V*, vol. N° Esp. V, pp. C61–C64, 2003.
- [49] K. A. Al-busaidi, “METHOD 9045D - SOIL AND WASTE pH,” no. 45, p. 39,

2004.

- [50] International Organization for Standardization, *ISO 10390: Soil Quality - Determination of pH*. Suíça: PETROGSL - Lisbon GALP, 2005, pp. 1–4.
- [51] International Organization for Standardization, *ISO/FDIS 17892-1: Geotechnical investigation and testing — Laboratory testing of soil — Part 1: Determination of water content Reconnaissance*. Suíça, 2014.
- [52] J. Jones, J. Benton, *Laboratory Guide for Conducting soil tests and Plant Analyses*. 2005.
- [53] J. Denning, R. Eliason, R. J. Goos, B. Hoskins, M. V. Nathan, and a Wolf, “Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region,” vol. 221, no. 221, p. 75, 2011.
- [54] ISO, “ISO 11265: Soil quality – Determination of specific electrical conductivity,” vol. 1994, pp. 1–4, 1994.
- [55] D. Castro, K. Slezakova, C. Delerue-Matos, M. da C. Alvim-Ferraz, S. Morais, and M. do C. Pereira, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: Levels, phase distributions, and health risks,” *Atmos. Environ.*, vol. 45, no. 10, pp. 1799–1808, 2011, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.01.018.
- [56] F. A. de O. Camargo, G. de A. Santos, and E. Zonta, “Alterações eletroquímicas em solos inundados,” *Ciência Rural*, vol. 29, no. 1, pp. 171–180, 1999, doi: 10.1590/s0103-84781999000100032.
- [57] C. Beatriz, G. Bottoli, C. H. Collins, C. Sales, and F. Jardim, “Revisão,” vol. 27, no. 5, pp. 771–780, 2004.
- [58] “Food and Agriculture Organization of the United Nations,” pp. 395–395, 2021, doi: 10.18356/9789210056755c228.
- [59] B. C. Scharenbroch, B. Nix, K. A. Jacobs, and M. L. Bowles, “Two decades of low-severity prescribed fire increases soil nutrient availability in a Midwestern, USA oak (*Quercus*) forest,” *Geoderma*, vol. 183–184, pp. 80–91, 2012, doi: 10.1016/j.geoderma.2012.03.010.

- [60] M. B. Bodi, A. Cerddà, J. Mataix-Solera, and S. H. Doerr, “Efectos de los incendios forestales en la vegetación y el suelo en la cuenca mediterránea: Revisión bibliográfica,” *Bol. la Asoc. Geogr. Esp.*, no. 58, 2012, doi: 10.21138/bage.2058.
- [61] C. Nogueira, “Efeito do fogo controlado em propriedades químicas do solo em áreas de montanha sob coberto de matos : o caso de Aveleda , Parque Natural de Montesinho,” 2014.
- [62] M. M. Leite, “Impacto dos incêndios nas propriedades dos solos em áreas de montanha sob coberto de matos,” 2011.
- [63] V. Stolbovoy, L. Montanarella, N. Filippi, S. Selvaradjou, P. Panagos, and J. Gallego, *Soil sampling protocol to certify the changes of organic carbon stock in mineral soils of European Union*, vol. 21576. 2005.
- [64] A. I. H. Pereira, “Impacto do fogo no carbono orgânico em solos do Centro de Portugal,” 2013.
- [65] A. Teixeira *et al.*, *Boas Práticas*, Câmara Mun. 2010.
- [66] M. A. M. Loução, “Fogo : o que mudou no solo e o que devemos fazer para o recuperar,” pp. 1–10.
- [67] L. Polese and M. L. Ribeiro, “VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS : ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO,” pp. 129–146, 2003.
- [68] A. Gide, *Validação de métodos internos de ensaio em análise química*. 1967.

## Anexos

### A. Parâmetros de validação do método

Processos que exijam análises químicas exigem também qualidade e confiança nos resultados. É, portanto, necessário demonstrar que o método selecionado para realizar essas mesmas análises é apropriado aos objetivos propostos. Nesse sentido, surge a necessidade de validar o método pretendido, verificando se é adequado à quantificação do analito na matriz, com a exatidão e precisão necessárias, assegurando assim a validade dos resultados [67].

#### A1 - Linearidade, faixa de aplicação e efeito matriz

Entende-se por linearidade a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração das substâncias que se pretendem analisar, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Essa faixa será então o intervalo de massas ou concentrações, dentro do qual é possível construir a curva [57].

Depois de terem sido analisadas algumas amostras de Forgoselo e Portela no HPLC, chegou-se à conclusão de que o efeito matriz não era significativo e que poderíamos admitir a mesma base para todas as amostras em estudo.

Com o intuito de identificar os HAPs presentes nas ditas amostras, foram comparados os seus tempos de retenção ( $t_r$ ) com os tempos de retenção de soluções padrão. A fim de determinar as concentrações dos nossos analitos de interesse, realizaram-se então calibrações externas com padrões mistos de HAPs em acetonitrilo, utilizando em cada curva pelo menos 7 pontos de calibração. A quantificação dos referidos compostos faz-se recorrendo às áreas dos picos cromatográficos e à curva de calibração obtida.

Excetuando a curva de calibração do acenaftileno (Acen) que apresenta em coeficiente de correlação de 0,9956, todas as curvas de calibração ajustadas linearmente apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,9974.

Na **Tabela A1** encontra-se registados os tempos de retenção das soluções padrão bem como alguns dados das curvas de calibração obtidos.

Tabela A1 - Equações das retas de regressão linear das curvas de calibração.

HAPs	tr (min)	Curva de calibração	Faixa de linearidade	S <sub>y/x</sub>	Coef. Correlação	r <sup>2</sup>
1 - Naph	9,598	y = 34 337,746x - 15 693,743	1,3-200,6	23563,22	0,999956	1,000
2 - Acen	10,796	y = 554,19x - 35033	74,38-700,3	12179,79	0,995603	0,9912
3 - Ace	12,443	y = 64730x + 46844	1,3-200,6	52219,8	0,999896	0,9998
4 - Flu	12,781	y = 782912x + 226667	0,26-14,84	240353,8	0,998734	0,9975
5 - Phe	13,718	y = 211674x - 5102,8	0,13-20,02	31308,8	0,999796	0,9996
6 - Ant	14,825	y = 128740x - 11283	0,13-20,04	16232,53	0,99985	0,9997
7 - Fln	15,756	y = 59780x - 6045	0,26-39,46	11952,75	0,999904	0,9998
8 - Pyr	16,510	y = 68032x - 3716,9	0,13-19,38	9835,973	0,999792	0,9996
9 - B(a)A	18,933	y = 155343x - 13881	0,13-19,68	16643,53	0,999889	0,9998
10 - Chry	19,627	y = 27879x - 2555,7	0,13-19,82	10259,1	0,998714	0,9974
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	21,330	y = 120 797,1039x + 23 402,0875	0,52-80,16	104349,3	0,999567	0,9991
12 - B(k)Ft	22,302	y = 290602x - 13040	0,13-19,96	25121,8	0,99993	0,9999
13 - B(a)P	23,161	y = 604898x + 77205	0,13-20,06	218831,6	0,998787	0,9976
14 - DB(a,l)P	23,597	y = 75663x + 10989	0,26-40,00	11005,72	0,999951	0,9999
15 - DB(a,h)A	24,612	y = 3428,5x + 1222,8	0,26-40,00	3601,958	0,997433	0,9949
16 - B(g,h,i)P	25,625	y = 21501x + 12869	0,26-39,8	22143,19	0,997508	0,995
17 - InP	26,850	y = 21 804,2049x + 307,1236	0,13-20,08	7626,375	0,998869	0,9977

## A2 - Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)

O LOD é definido como a menor concentração de uma substância que pode ser detetada e o LOQ como a menor concentração de uma substância que pode ser quantificada. Ambos, podem ser determinados por 3 métodos: visual, relação sinal-ruído e baseado em parâmetros da curva analítica.

Foi utilizado o método sinal ruído para a definição destes limites, sendo os LODs e LOQs calculados como a quantidade mínima detetável de analito com uma razão sinal-ruído de 3: 1 e 10: 1, respetivamente, (Miler e Miller, 2000)

Na **Tabela A 2** encontram-se registados os valores de LOD e LOQ obtidos para as amostras analisadas.

Tabela A 2 - Valores de LOQ e LOD obtidos para as amostras analisadas.

HAP	LOD	LOQ
1 - Naph	0,0054	0,0178
2 - Acen	0,1714	0,5714
3 - Ace	0,0063	0,0210
4 - Flu	0,0024	0,0080
5 - Phe	0,0012	0,0038
6 - Ant	0,0010	0,0033
7 - Fln	0,0016	0,0052
8 - Pyr	0,0011	0,0038
9 - B(a)A	0,0008	0,0028
10 - Chry	0,0029	0,0096
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	0,0067	0,0225
12 - B(k)Ft	0,0007	0,0022
13 - B(a)P	0,0028	0,0094
14 - DB(a,l)P	0,0011	0,0038
15 - DB(a,h)A	0,0082	0,0273
16 - B(g,h,i)P	0,0080	0,0268
17 - InP	0,0027	0,0091

Através do LOQ é possível encontrar uma relação entre a concentração e a precisão/exatidão dos resultados. É muitas vezes o método analítico e a forma como é aplicado que determinam essa relação. Assim, quando aumenta a concentração do LOQ, também aumenta a precisão e exatidão dos resultados e vice-versa [57].

Observando os resultados obtidos para este parâmetro podemos concluir então que o composto Acen (LOQ = 0,5714) e o composto B(k)Ft (LOQ = 0,0022) são os que apresentam maior e menor precisão, respetivamente.

### A3 - Precisão

De acordo com as diretrizes da Relacre a precisão pode ser avaliada de três formas: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade. A análise recairá apenas sobre o primeiro.

Segundo o guia Relacre, repetibilidade refere-se à concordância existente nos resultados de várias medições sucessivas aplicando o mesmo método e mantendo todas as condições num curto intervalo de tempo. Para essas medições serem efetuadas nas mesmas condições, deverá manter-se o procedimento, o analista, o instrumento usado e o local. Inclui várias medições da mesma amostra, mas em diferentes preparações e pode ser expressa através do desvio padrão relativo (RSD), conforme a *Equação A 1* [68]:

$$RSD = \frac{\delta}{\mu} \quad \text{Equação A 1}$$

$\delta$ - desvio padrão de repetibilidade

$\mu$ - média dos resultados obtidos

RSD – desvio padrão relativo

Observando as **tabelas C** em anexo, podemos admitir que o método escolhido apresenta uma boa repetibilidade já que praticamente todos os resultados registrados apresentam um RSD inferior a 20 % e uma grande parte um RSD inferior a 10.

### A4 - Sensibilidade: inclinação da curva

Define-se sensibilidade de um método analítico como a capacidade de conseguir distinguir duas concentrações próximas de analito com um determinado nível de confiança. Quando o método requer a necessidade de contruir uma curva de calibração para obter uma dada concentração, então é possível obter a sensibilidade do método fazendo a primeira derivada dessa mesma curva. E se se aproximar essa curva a um modelo linear, como foi o caso, então poderemos obter essa mesma sensibilidade através do declive da reta (que é o valor da primeira derivada) [67].

Neste caso, e uma vez que não foi possível comparar a sensibilidade do método usado com outros métodos possíveis, vamos apenas comparar a sensibilidade entre os vários analitos presentes.

Na **Tabela A 3** encontram-se registados os valores dos declives das retas de calibração de cada composto analisado.

Tabela A 3 - Declives das curvas de calibração obtidas para cada HAPs

HAPs	Declive da reta de calibração
1 - Naph	34337,75
2 - Acen	554,19
3 - Ace	64730,42
4 - Flu	782912,46
5 - Phe	211674,42
6 - Ant	128740,00
7 - Fln	59780,39
8 - Pyr	68031,59
9 - B(a)A	155343,47
10 - Chry	27878,85
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	120797,10
12 - B(k)Ft	290602,03
13 - B(a)P	604898,11
14 - DB(a,l)P	75662,88
15 - DB(a,h)A	3428,47
16 - B(g,h,i)P	21500,53
17 - InP	21804,20

Observando os resultados obtidos constatamos que o analito que apresenta maior sensibilidade é o Flu, ou seja, uma pequena diferença na concentração deste analito provoca uma grande variação no sinal analítico medido. Pelo contrário, o que apresenta menor sensibilidade é o Acen [67].

#### **A5- Exatidão (do método de extração - QuEChERS): recuperação**

Para avaliar a exatidão do método procedeu-se ao cálculo das percentagens de recuperação. A percentagem de recuperação foi determinada apenas para uma das amostras de solo, considerando que as características da mesma eram, por semelhança, representativas de todas as restantes apresentando, desta forma, percentagem de

recuperação semelhantes. Esta escolha teve por base a análise de vários cromatogramas de análise das amostras de Forgoselo, Portela do Homem e Bragança no HPLC.

Assim sendo, a simulação foi realizada apenas numa amostra de solo (para Forgoselo, Portela do Homem) e numa amostra composta (no caso dos solos de Bragança) com 3 níveis de contaminação e em duplicado. A percentagem de recuperação obtida expressa então a exatidão do método.

Na **Tabela A 4** encontram-se os valores obtidos para as percentagens de recuperação dos 17 HAPs analisados.

Tabela A 4 - Percentagens de recuperação obtidas para os 17 HAPs analisados nos solos de Forgoselo, Portela do Homem.

Recuperações	Nível I	Nível II	Nível III
<b>Naph</b>	79%	84%	89%
<b>Acen</b>	16%	66%	94%
<b>Ace</b>	59%	87%	86%
<b>Flu</b>	18%	75%	77%
<b>Phe</b>	112%	105%	-9%
<b>Ant</b>	21%	61%	52%
<b>Fln</b>	141%	89%	72%
<b>Pyr</b>	11%	58%	58%
<b>B(a)A</b>	0%	20%	25%
<b>Chry</b>	54%	73%	45%
<b>B(b)Ft+B(j)Ft</b>	11%	31%	23%
<b>B(k)Ft</b>	23%	20%	20%
<b>B(a)P</b>	2%	14%	14%
<b>DB(a,l)P</b>	25%	20%	18%
<b>DB(a,h)A</b>	0%	0%	0%
<b>B(g,h,i)P</b>	16%	23%	17%
<b>InP</b>	18%	28%	15%

A percentagem de recuperação foi calculada através da *Equação A 2*.

$$\% \text{ de Recuperação} = \frac{C1 - C2}{C3} \quad \text{Equação A 2}$$

Sendo:

C1- Concentração média da amostra fortificada

C2- Concentração da amostra não fortificada (Branco)

C3- Concentração usada na fortificação (P<sub>3</sub> (100%), P<sub>5</sub>(100%) e P<sub>6</sub>(100%))

## **B. Azoto**

### **B1- Determinação do Azoto**

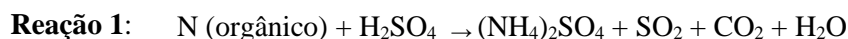
Para a determinação do azoto proteico foi utilizado o método de Kjeldahl, que pode ser dividido em três etapas principais, nomeadamente a digestão, a destilação e a titulação.

Para a primeira, pesou-se rigorosamente 1g de amostra e colocou-se essa amostra no tubo de digestão adicionando 2 pastilhas de catalisador (3,5g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,4g de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O). seguides seguida, adicionou-se lentamente 12 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (97%) de forma a molhar completamente o solo e colocou-se o tubo no digestor (*DK6 Heating Digester – VELP scientifica*) adaptando o sistema de sucção para eliminação de fumos de SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>.

Ligou-se o digestor nas seguintes condições pré-programadas:

1. 30 min a 180°C (perda de humidade)
2. 30 min a 250°C (digestão da matéria orgânica)
3. 2 hrs a 420°C (fixação do azoto)

No final da digestão, após ter ocorrido a primeira reação (Reação 1), as amostras apresentavam-se com um aspeto verde leitoso e com algumas partículas em suspensão, e o branco apresenta-se verde transparente.



Nessa altura, retirou-se o tubo do digestor e deixou-se arrefecer para adicionar, depois, cuidadosamente 75mL de água desionizada.

Para a etapa de destilação, adicionou-se 25 mL de uma solução de ácido bórico a 2% num matraz e colocou-se no destilador (*TECATOR - KJELTEC SYSTEM 1002 Distilling Unit*) tendo o cuidado de garantir que o tudo de saída do destilado ficasse mergulhado na solução de ácido bórico.

Colocou-se o tubo de digestão (vindo do digestor e ao qual foi adicionado os 75 mL de água desionizada) no destilador previamente lavado e adaptou-se o tubo à rolha do destilador.

Ao tubo de digestão adicionou-se 50mL de NaOH a 40%, que provocou o desencadeamento da Reação 2 deste método.



Abriu-se a válvula de vapor e destilou-se durante aproximadamente 4 minutos, para que ocorresse o equilíbrio representado na reação 3.



**Nota:** O destilador foi devidamente lavado entre cada amostra.

Finalmente, titulou-se o  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  do destilado com HCl 0,025 M, segundo a reação 4, usando 2 gotas de indicador misto (vermelho de metilo + azul de metileno), sendo o ponto de equivalência detetado pela mudança de cor de verde para rosa.



A percentagem de azoto foi calculada aplicando a *Equação B 1*:

$$\% \text{ de Azoto} = \frac{V \text{ HCl} \times [\text{HCl}] \times 14,007}{\text{massa de solo}} \times 100 \quad \text{Equação B 1}$$

**Digestor utilizado:** DK6 Heating Digester – VELP scientifica

**Destilador utilizado:** TECATOR - KJELTEC SYSTEM 1002 Distilling Unit

## B2 – Resultados obtidos para a percentagem de azoto em 3 parcelas distintas nas 4 profundidades estudadas.

Com o intuito de perceber se seriam encontradas diferenças significativas na percentagem de azoto entre as várias parcelas estudadas e entre as 4 profundidades de cada parcela, e dada a grande quantidade de amostras em estudo, realizaram-se alguns ensaios preliminares apenas nas parcelas 6, 10 e 11 (nas 4 profundidades).

Escolheram-se as parcelas 6 e 11 por serem as que apresentam menos e mais carbono orgânico, respetivamente, tendo em conta que normalmente a menores e maiores percentagens de carbono orgânico estão associadas menores e maiores percentagens de azoto. Consoante a variação dos resultados obtidos, estudar-se-á a necessidade, ou não, de se analisarem todas as parcelas e todas as profundidades. Os resultados obtidos estão representados na **Figura B 1**.

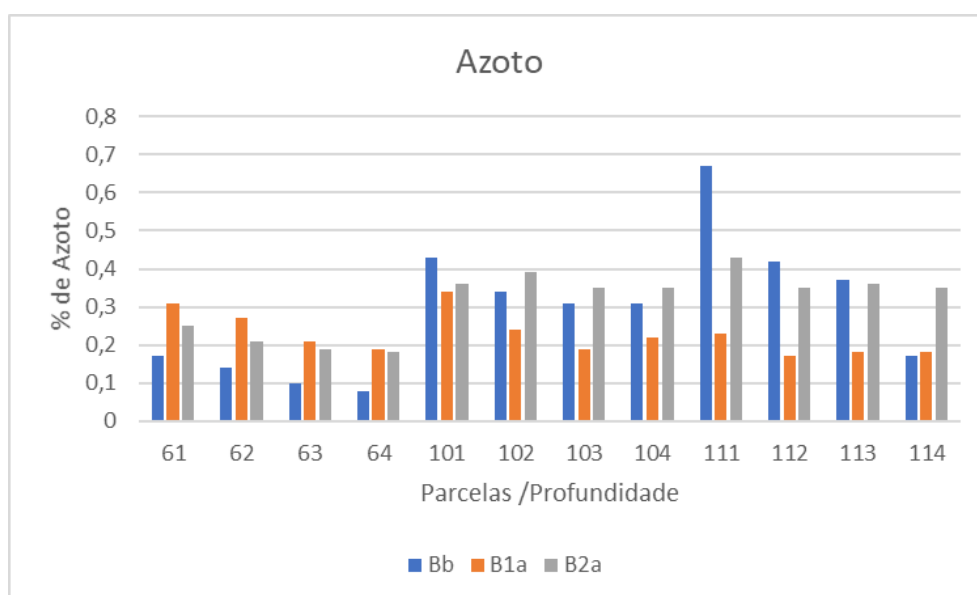


Figura B 1 - Percentagem de azoto nas parcelas 6, 10 e 11 nas 4 profundidades (0-3 cm, 3-6 cm, 6-10 cm e 10-20 cm).

## C. HAPs detetados

Neste anexo apresentam-se as concentrações de HAPs obtidos para cada solo nas regiões de Fornos (Tabela C 1) e Gerês (Tabela C 2) e na região de Bragança antes (Tabela C 3) e após (Tabela C 4) o fogo.

Tabela C 1 - Concentração de HAPs (µg/g), e respetivo desvio padrão relativo (RSD em %), encontrada nos solos coletados em Forgoselo.

[Representam-se vermelho os valores abaixo do LOD e a verde os valores abaixo do LOQ].

HAPs	Solo 1		Solo 2		Solo 3	Solo 4		Solo 5		Solo 6		Solo 7	LOD	LOQ
	[HAP]	RSD	[HAP]	RSD	[HAP]	[HAP]	RSD	[HAP]	RSD	[HAP]	RSD	[HAP]		
1 - Naph	<LOQ		<LOQ		<LOQ	<LOQ		<LOQ		<LOD		<LOD	0,0054	0,0178
2 - Acen	<LOD		<LOD		<LOD	<LOD		<LOD		1,0722	0,46	<LOD	0,1714	0,5714
3 - Ace	<LOD		<LOD		<LOD	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0063	0,0210
4 - Flu	<LOD		<LOD		<LOD	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0024	0,0080
5 - Phe	0,0058	11,94	0,0062	11,35	<LOD	<LOQ		<LOQ		<LOQ		<LOD	0,0012	0,0038
6 - Ant	<LOD		<LOQ		<LOD	<LOD		<LOQ		<LOD		<LOD	0,0010	0,0033
7 - Fln	<LOD		0,0127	2,13	<LOD	<LOQ		<LOQ		<LOQ		<LOD	0,0016	0,0052
8 - Pyr	<LOQ		0,0072	5,99	<LOD	<LOQ		0,0063		0,0820	5,65	<LOD	0,0011	0,0038
9 - B(a)A	<LOD		0,0053	7,18	<LOD	<LOQ		<LOQ		<LOQ		<LOD	0,0008	0,0028
10 - Chry	<LOQ		0,0210	15,88	<LOQ	0,0098	3,67	0,0195	9,91	<LOD		<LOD	0,0029	0,0096
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	<LOD		0,0246	4,37	<LOD	<LOQ		<LOQ		<LOQ		<LOD	0,0067	0,0225
12 - B(k)Ft	<LOQ		0,0060	3,83	<LOD	0,0032	4,21	0,0039	1,42	0,0025	1,66	<LOD	0,0007	0,0022
13 - B(a)P	<LOD		<LOQ		<LOD	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0028	0,0094
14 - DB(a,l)P	<LOD		0,0073		<LOD	<LOD		<LOQ		<LOQ		<LOD	0,0011	0,0038
15 - DB(a,h)A	<LOD		0,1884	1,64	<LOD	0,0788	5,68	0,0952	4,58	0,0580	7,53	<LOD	0,0082	0,0273
16 - B(g,h,i)P	<LOD		0,0273	14,48	<LOD	<LOQ		<LOD		<LOD		<LOD	0,0080	0,0268
17 - InP	<LOD		<LOQ		<LOD	<LOQ		<LOD		<LOQ		<LOD	0,0027	0,0091

Tabela C 2 - Concentração de HAPs ( $\mu\text{g/g}$ ), e respetivo desvio padrão relativo (RSD em %), encontrada nos solos coletados da Portela do Homem.

[Representam-se vermelho os valores abaixo do LOD e a verde os valores abaixo do LOQ].

HAPs	Solo 8		Solo 9		Solo 10		Solo 11	LOD	LOQ
	[HAP]	RSD	[HAP]	RSD	[HAP]	RSD	[HAP]		
1 - Naph	<LOQ		<LOQ		<LOD		<LOD	0,0054	0,0178
2 - Acen	0,6347	8,49	<LOD		0,5832	2,25	<LOQ	0,1714	0,5714
3 - Ace	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0063	0,0210
4 - Flu	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0024	0,0080
5 - Phe	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0012	0,0038
6 - Ant	<LOQ		<LOD		<LOQ		<LOD	0,0010	0,0033
7 - Fln	0,0067	30,01	<LOD		<LOQ		<LOQ	0,0016	0,0052
8 - Pyr	0,0041	0,57	0,0090	5,12	<LOQ		<LOD	0,0011	0,0038
9 - B(a)A	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0008	0,0028
10 - Chry	0,0251	19,51	<LOD		<LOQ		<LOD	0,0029	0,0096
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0067	0,0225
12 - B(k)Ft	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0007	0,0022
13 - B(a)P	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0028	0,0094
14 - DB(a,l)P	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0011	0,0038
15 - DB(a,h)A	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0082	0,0273
16 - B(g,h,i)P	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0080	0,0268
17 - InP	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	0,0027	0,0091

Tabela C 3 - Concentração de HAPs ( $\mu\text{g/g}$ ), e respetivo desvio padrão relativo (RSD em %), encontrada nos solos coletados de Bragança, antes do incêndio controlado (solos 1, 2, 3 e 4 nas 4 profundidades). [Representam-se vermelho os valores abaixo do LOD e a verde os valores abaixo do LOQ].

HAPs	Bb 1.1	Bb 1.2	Bb 1.3	Bb 1.4	Bb 2.1	Bb 2.2	Bb 2.3	Bb 2.4	Bb 3.1		Bb 3.2	Bb 3.3	Bb 3.4	Bb 4.1	Bb 4.2	Bb 4.3	Bb 4.4	LOD	LOQ
	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	RSD	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]		
1 - Naph	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0054	0,0178
2 - Acen	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1714	0,5714
3 - Ace	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0063	0,021
4 - Flu	<LOD	<LOD	n.d.	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0024	0,008
5 - Phe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0012	0,0038
6 - Ant	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0010	0,0033
7 - Fln	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,0062	4,64	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	0,0016	0,0052
8 - Pyr	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0011	0,0038
9 - B(a)A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0008	0,0028
10 - Chry	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0029	0,0096
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	<LOD	<LOD	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0067	0,0225
12 - B(k)Ft	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0007	0,0022
13 - B(a)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0028	0,0094
14 - DB(a,l)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0011	0,0038
15 - DB(a,h)A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0082	0,0273
16 - B(g,h,i)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,008	0,0268
17 - InP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0027	0,0091

Tabela C 3 (cont.) - Concentração de HAPs ( $\mu\text{g/g}$ ), e respetivo desvio padrão relativo, encontrada nos solos coletados de Bragança, antes do incêndio controlado (solos 5, 6, 7 e 8 nas 4 profundidades). [Representam-se vermelho os valores abaixo do LOD e a verde os valores abaixo do LOQ].

HAPs	Bb 5.1	Bb 5.2	Bb 5.3	Bb 5.4	Bb 6.1	Bb 6.2	Bb 6.3	Bb 6.4	Bb 7.1	Bb 7.2	Bb 7.3	Bb 7.4	Bb 8.1	Bb 8.2	Bb 8.3	Bb 8.4	LOD	LOQ
1 - Naph	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0054	0,0178
2 - Acen	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1714	0,5714
3 - Ace	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0063	0,021
4 - Flu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0024	0,008
5 - Phe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0012	0,0038
6 - Ant	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,001	0,0033
7 - Fln	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	0,0016	0,0052
8 - Pyr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0011	0,0038
9 - B(a)A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0008	0,0028
10 - Chry	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0029	0,0096
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0067	0,0225
12 - B(k)Ft	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0007	0,0022
13 - B(a)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0028	0,0094
14 - DB(a,l)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0011	0,0038
15 - DB(a,h)A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0082	0,0273
16 - B(g,h,i)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,008	0,0268
17 - InP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0027	0,0091

Tabela C 3 (cont.) - Concentração de HAPs ( $\mu\text{g/g}$ ), e respectivo desvio padrão relativo, encontrada nos solos coletados de Bragança, antes do incêndio controlado (solos 9, 10 e 11 nas 4 profundidades). [Representam-se vermelho os valores abaixo do LOD e a verde os valores abaixo do LOQ].

HAPs	Bb 9.1	Bb 9.2	Bb 9.3	Bb 9.4	Bb 10.1	Bb 10.2	Bb 10.3	Bb 10.4	Bb 11.1	Bb 11.2	Bb 11.3	Bb 11.4	LOD	LOQ
1 - Naph	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	0,0054	0,0178
2 - Acen	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1714	0,5714
3 - Ace	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0063	0,021
4 - Flu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOD	<LOD	n.d.	n.d.	0,0024	0,008
5 - Phe	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0012	0,0038
6 - Ant	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,001	0,0033
7 - Fln	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0016	0,0052
8 - Pyr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0011	0,0038
9 - B(a)A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0008	0,0028
10 - Chry	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0029	0,0096
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0067	0,0225
12 - B(k)Ft	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0007	0,0022
13 - B(a)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0028	0,0094
14 - DB(a,l)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0011	0,0038
15 - DB(a,h)A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0082	0,0273
16 - B(g,h,i)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,008	0,0268
17 - InP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0027	0,0091

Tabela C 4 - Concentração de HAPs ( $\mu\text{g/g}$ ), e respetivo desvio padrão relativo (RSD em %), encontrada nos solos coletados de Bragança, após o incêndio controlado (solos 1 e 2 nas 4 profundidades). [Representam-se vermelho os valores abaixo do LOD e a verde os valores abaixo do LOQ].

HAPs	B1a 1.1		B1a 1.2		B1a 1.3		B1a 1.4	B1a 2.1		B1a 2.2		B1a 2.3	B1a 2.4	LOD	LOQ
	[HAP]	RSD	[HAP]	RSD	[HAP]	RSD		[HAP]	RSD	[HAP]	RSD				
1 - Naph	0,0764	4,34	<LOD		<LOD		<LOD	0,0453	9,1286	<LOQ		<LOD	<LOD	0,0054	0,0178
2 - Acen	<LOQ		0,5720	3,99	<LOQ		<LOQ	<LOQ		<LOQ		<LOQ	<LOQ	0,1714	0,5714
3 - Ace	<LOD		n.d.		n.d.		n.d.	<LOD		n.d.		n.d.	n.d.	0,0063	0,0210
4 - Flu	<LOQ		<LOD		<LOD		<LOD	<LOQ		<LOD		<LOD	<LOD	0,0024	0,0080
5 - Phe	0,0092	4,28	<LOD		<LOD		<LOD	0,0148	2,00	0,0040	27,62	<LOD	<LOD	0,0012	0,0038
6 - Ant	<LOQ		<LOD		<LOD		<LOD	<LOQ		<LOQ		<LOD	<LOD	0,0010	0,0033
7 - Fln	0,0072	4,16	0,0087	14,60	0,0057	12,25	<LOQ	0,0052	1,91	<LOQ		<LOQ	<LOQ	0,0016	0,0052
8 - Pyr	0,0072	5,31	<LOQ		<LOQ		<LOQ	0,0064	3,67	<LOQ		<LOD	<LOD	0,0011	0,0038
9 - B(a)A	<LOQ		<LOD		<LOD		<LOD	0,0036	0,87	<LOD		<LOD	<LOD	0,0008	0,0028
10 - Chry	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	<LOQ		<LOD		<LOD	<LOD	0,0029	0,0096
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	<LOD		<LOD		n.d.		n.d.	<LOD		<LOD		n.d.	n.d.	0,0067	0,0225
12 - B(k)Ft	<LOQ		<LOD		<LOD		<LOD	<LOQ		<LOD		<LOD	<LOD	0,0007	0,0022
13 - B(a)P	<LOD		n.d.		n.d.		n.d.	<LOD		<LOD		n.d.	n.d.	0,0028	0,0094
14 - DB(a,l)P	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	0,0011	0,0038
15 - DB(a,h)A	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	0,0082	0,0273
16 - B(g,h,i)P	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	0,0080	0,0268
17 - InP	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	0,0027	0,0091

Tabela C 4 (cont.) - Concentração de HAPs ( $\mu\text{g/g}$ ), e respetivo desvio padrão relativo (RSD em %), encontrada nos solos coletados de Bragança, após o incêndio controlado (solos 3, 4 e 5 nas 4 profundidades). [Representam-se vermelho os valores abaixo do LOD e a verde os valores abaixo do LOQ].

HAPs	B1a 3.1		B1a 3.2	B1a 3.3	B1a 3.4	B1a 4.1		B1a 4.2	B1a 4.3	B1a 4.4	B1a 5.1		B1a 5.2	B1a 5.3	B1a 5.4	LOD	LOQ
	[HAP]	RSD	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	RSD	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	RSD	[HAP]	[HAP]	[HAP]		
1 - Naph	0,0509	10,65	<LOD	<LOD	<LOD	0,0931	1,78	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	0,0054	0,0178
2 - Acen	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1714	0,5714
3 - Ace	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ		n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	0,0063	0,0210
4 - Flu	<LOQ		n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ		n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		<LOD	n.d.	n.d.	0,0024	0,0080
5 - Phe	0,0082	0,22	<LOD	<LOD	<LOD	0,0138	2,42	<LOD	<LOD	<LOD	0,0059	8,37	<LOQ	<LOD	<LOD	0,0012	0,0038
6 - Ant	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	0,0033	3,15	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	0,0010	0,0033
7 - Fln	0,0064	4,93	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	0,0058	4,98	<LOD	<LOD	<LOD	0,0016	0,0052
8 - Pyr	0,0072	10,33	<LOD	<LOD	<LOD	0,0049	11,93	<LOD	<LOD	<LOD	0,0047	5,22	<LOD	<LOD	<LOD	0,0011	0,0038
9 - B(a)A	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	0,0008	0,0028
10 - Chry	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	0,0029	0,0096
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	<LOD		<LOD	n.d.	n.d.	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	0,0067	0,0225
12 - B(k)Ft	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	0,0007	0,0022
13 - B(a)P	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	0,0028	0,0094
14 - DB(a,l)P	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	0,0011	0,0038
15 - DB(a,h)A	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	0,0082	0,0273
16 - B(g,h,i)P	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	0,0080	0,0268
17 - InP	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	0,0027	0,0091

Tabela C 4 (cont.) - Concentração de HAPs ( $\mu\text{g/g}$ ), e respetivo desvio padrão relativo (RSD em %), encontrada nos solos coletados de Bragança, após o incêndio controlado (solos 6, 7 e 8 nas 4 profundidades). [Representam-se vermelho os valores abaixo do LOD e a verde os valores abaixo do LOQ].

HAPs	B1a 6.1	B1a 6.2	B1a 6.3	B1a 6.4	B1a 7.1		B1a 7.2	B1a 7.3	B1a 7.4	B1a 8.1		B1a 8.2	B1a 8.3	B1a 8.4	LOD	LOQ
	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	RSD	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	RSD	[HAP]	[HAP]	[HAP]		
1 - Naph	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	0,0254	2,78	<LOQ	<LOD	<LOD	0,0921	13,48	<LOQ	<LOD	<LOD	0,0054	0,0178
2 - Acen	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1714	0,5714
3 - Ace	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ		n.d.	n.d.	n.d.	0,0063	0,0210
4 - Flu	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ		<LOD	n.d.	n.d.	0,0104	12,10	<LOD	n.d.	n.d.	0,0024	0,0080
5 - Phe	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	0,0068	2,18	<LOQ	<LOD	<LOD	0,0339	12,15	<LOQ	<LOD	<LOD	0,0012	0,0038
6 - Ant	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	0,0065	14,73	<LOD	<LOD	<LOD	0,0010	0,0033
7 - Fln	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	0,0121	9,48	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,0016	0,0052
8 - Pyr	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	0,0146	7,65	<LOQ	<LOD	<LOD	0,0011	0,0038
9 - B(a)A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	0,0037	5,24	<LOD	<LOD	<LOD	0,0008	0,0028
10 - Chry	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	14,80	<LOD	<LOD	<LOD	0,0029	0,0096
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	<LOD	<LOD	n.d.	n.d.	<LOD		<LOD	n.d.	n.d.	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	0,0067	0,0225
12 - B(k)Ft	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	0,0025	3,31	<LOD	<LOD	<LOD	0,0007	0,0022
13 - B(a)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		<LOD	n.d.	n.d.	0,0028	0,0094
14 - DB(a,l)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	0,0011	0,0038
15 - DB(a,h)A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	0,0082	0,0273
16 - B(g,h,i)P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	0,0080	0,0268
17 - InP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	0,0027	0,0091

Tabela C 4 (cont.) - Concentração de HAPs ( $\mu\text{g/g}$ ), e respetivo desvio padrão relativo (RSD em %), encontrada nos solos coletados de Bragança, após o incêndio controlado (solos 9, 10 e 11 nas 4 profundidades). [Representam-se vermelho os valores abaixo do LOD e a verde os valores abaixo do LOQ].

HAPs	B1a 9.1		B1a 9.2	B1a 9.3	B1a 9.4	B1a 10.1		B1a 10.2		B1a 10.3		B1a 10.4	B1a 11.1	B1a 11.2	B1a 11.3	B1a 11.4	LOD	LOQ
	[HAP]	RSD	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	RSD	[HAP]	RSD	[HAP]	RSD	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]	[HAP]		
1 - Naph	0,0271	3,04	<LOQ	<LOD	<LOD	0,0195	10,45	<LOQ		<LOQ		<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0054	0,0178
2 - Acen	<LOQ		<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		0,5929	25,59	1,0001	9,69	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1714	0,5714
3 - Ace	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0063	0,0210
4 - Flu	<LOQ		<LOD	n.d.	n.d.	<LOQ		<LOD		<LOD		<LOD	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	0,0024	0,0080
5 - Phe	0,0086	8,98	<LOQ	<LOD	<LOD	0,0073	5,13	<LOQ		<LOQ		<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0012	0,0038
6 - Ant	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ		<LOD		<LOD		<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	0,0010	0,0033
7 - Fln	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	0,0094	0,21	<LOQ		<LOQ		<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,0016	0,0052
8 - Pyr	<LOQ		<LOQ	<LOD	<LOD	0,0051	14,24	<LOD		<LOD		<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	0,0011	0,0038
9 - B(a)A	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ		<LOQ		<LOD		<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0008	0,0028
10 - Chry	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0029	0,0096
11 - B(b)Ft+B(j)Ft	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	<LOD	n.d.	n.d.	n.d.	0,0067	0,0225
12 - B(k)Ft	<LOQ		<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ		<LOQ		<LOD		<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,0007	0,0022
13 - B(a)P	<LOD		n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		<LOD		n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0028	0,0094
14 - DB(a,l)P	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0011	0,0038
15 - DB(a,h)A	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0082	0,0273
16 - B(g,h,i)P	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	<LOD		n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0080	0,0268
17 - InP	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.		n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0027	0,0091

## D. Ensaio interlaboratoriais

Neste anexo encontram-se os valores obtidos para os ensaios interlaboratoriais realizados pelo Centro de Estudo de Águas, relativos à perda de massa por ignição (LOI) (Tabela D 1).

Tabela D 1- Valores obtidos pelo Centro de Estudo de Águas, para Sólidos Totais Fixos, Sólidos Totais Voláteis e Sólidos Totais de 3 amostras (B1a 2.4, B1a 6.4 e B1a 10.1)

Amostra	Parâmetro	Valor Obtido	Valor limite	Unidade	Método de ensaio	LD	LQ	Incerteza
B1a 2.4	Sólidos Totais Fixos*	87	N/A	% (base seca)	SMEWW 2540 G.	0,2 %	0,5 %	13 %
	Sólidos Totais Voláteis*	13	N/A	% (base seca)	SMEWW 2540 G.	0,2 %	0,5 %	13 %
	Sólidos Totais*	94	N/A	%	SMEWW 2540 G.	0,2 %	0,5 %	13 %
B1a 6.4	Sólidos Totais Fixos*	91	N/A	% (base seca)	SMEWW 2540 G.	0,2 %	0,5 %	13 %
	Sólidos Totais Voláteis*	9	N/A	% (base seca)	SMEWW 2540 G.	0,2 %	0,5 %	13 %
	Sólidos Totais*	96	N/A	%	SMEWW 2540 G.	0,2 %	0,5 %	13 %
B1a 10.1	Sólidos Totais Fixos*	74	N/A	% (base seca)	SMEWW 2540 G.	0,2 %	0,5 %	13 %
	Sólidos Totais Voláteis*	26	N/A	% (base seca)	SMEWW 2540 G.	0,2 %	0,5 %	13 %
	Sólidos Totais*	93	N/A	%	SMEWW 2540 G.	0,2 %	0,5 %	13 %

Nota: Os ensaios assinalados com \* não estão incluídos no âmbito da acreditação; N/A – Não aplicável