



**Sílvia Regina Marques Faria**    **Repelência à água em Solos Florestais queimados e não queimados na região Centro.**





**Sílvia Regina Marques  
Faria**

**Repelência à água em Solos Florestais queimados e  
não queimados na região Centro.**

Dissertação desenvolvida na Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Jan Jacob Keizer, Ph.D. e a Doctora Maria Eufémia Varela Teijeiro, Investigadores do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM), Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Tese desenvolvida no âmbito do projecto EROSFIRE II (PTDC/AGR-CFL/70968/2006) financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) com co-financiamento pelo FEDER no âmbito do programa POCI 2010.

## **o júri**

presidente

### **Prof. Doutor António José Barbosa Samagaio**

Prof. Associado do Dep. de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

### **Prof. Doutor António José Dinis Ferreira**

Prof. Adjunto do Dep. de Ciências Exactas e do Ambiente da Escola Superior Agrária de Coimbra

### **Doutor Jan Jacob Keizer**

Equiparado a Investigador Auxiliar do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM) do Dep. de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

### **Doutora Maria Eufémia Varela Teijeiro**

Estagiária de Pós-doutoramento do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM) do Dep. de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

## **agradecimentos**

Agradeço à minha família que sempre me apoiou, em especial à minha irmã, pela ajuda que me deu nos últimos dias de entrega da tese.

Ao meu marido Sérgio por tudo o que teve que suportar, a minha ausência, o meu "stress" nos momentos finais da entrega da dissertação e a minha falta de paciência, mas que sempre esteve ao meu lado dando-me força para continuar e terminar mais esta etapa da minha vida.

Aos meus amigos que estão envolvidos neste projecto, mas em especial a duas pessoas, que em momentos diferentes me ajudaram a terminar a minha tese.

À Diana que sempre me incentivou e apoiou a fazer o mestrado, ajudou-me a enquadrar na Universidade, neste grupo de amigos e a oportunidade de adquirir novos conhecimentos e experiências na área da investigação.

Ao Sérgio pela sua disponibilidade, amizade e pelas suas "dicas" que me ajudaram a ultrapassar obstáculos na realização deste trabalho.

Agradeço ainda,

ao meu orientador Jacob Keizer pela oportunidade, compreensão, paciência e orientação na realização desta dissertação.

à minha co-orientadora Marifé Varela pela orientação, auxílio e paciência na realização desta dissertação.

ao professor Valdemar Esteves pela orientação e auxílio no laboratório de Química do Departamento de Química.

A todos, um muito obrigado!

## Resumo

A repelência à água do solo é um fenómeno que ocorre de forma natural em muitos solos, mas pode ser induzida ou favorecida pelo aquecimento do solo durante um incêndio. A repelência considera-se uma das principais causas do aumento do escoamento superficial e erosão do solo acelerada em áreas recentemente queimadas.

Neste trabalho, enquadrado no projecto EROSFIRE-II (financiado pela Fundação de Ciência e Tecnologia; PTDC/AGR-CFL/70968/2006) analisam-se os efeitos de um incêndio florestal ocorrido em Agosto de 2008 na localidade do Colmeal (município de Góis na região centro de Portugal) sobre a repelência à água do solo, a fim de conhecer a sua variabilidade espacial e temporal em quatro locais de estudo com dois tipos de solo, isto é eucaliptal e pinhal.

A área queimada tem uma área aproximada de 70 ha. Dentro desta área seleccionou-se duas encostas, ambas com a mesma geologia (xistos) mas com diferentes povoamentos florestais, isto é pinheiro bravo (*Pinus pinaster* e eucalipto (*Eucalyptus globulus*). Seleccionou-se ainda duas encostas imediatamente fora da área ardida com os mesmos tipos de floresta como base de comparação para determinar o efeito do incêndio. Aproximadamente dois meses após o incêndio iniciou-se a medição da repelência à água da camada superficial do solo (0-5 cm) no campo, bem como a recolha de amostras da mesma camada para análise posterior no laboratório. Durante 10 meses realizou-se uma monitorização mensal da repelência, medida em campo e no laboratório pelo método MED “*Molarity Ethanol Drop*” (King, 1981) e da humidade do solo. Para além, destas foram também determinadas a textura do solo (para as amostras recolhidas no primeiro mês de monitorização), o conteúdo de matéria orgânica (todas as amostras recolhidas) e a caracterização das substâncias húmicas da matéria orgânica em duas épocas diferentes (época seca e época húmida) através de espectroscopia Ultravioleta-Visível e Fluorescência Molecular.

Os resultados mostram uma maior severidade de repelência nos solos queimados do que nos não queimados, tanto no pinhal como no eucaliptal. Este aumento aparente depois do incêndio foi mais evidente no pinhal, o que pode indicar uma maior intensidade do fogo. Verificou-se uma relação negativa entre repelência à água e a humidade dos solos, sendo esta mais elevada nos solos não queimados. Relativamente à variação temporal da repelência os resultados mostram que ambos os locais em estudo revelam uma variação sazonal. A repelência dos solos diminui nos meses de Inverno devido ao maior teor de humidade no solo. Durante a primavera a repelência à água reaparece e atinge valores extremos. No que se refere ao conteúdo de matéria orgânica não foi verificada nenhuma relação com a repelência à água dos solos. No entanto, da caracterização das substâncias húmicas da matéria orgânica o pinhal queimado foi o que apresentou maior massa molecular e maior condensação aromática, o que confirma os valores de repelência obtidos para este solo. Contudo, a utilização de ambas as técnicas de espectroscopia mostram-se insuficientes para fazer a caracterização estrutural da matéria orgânica. Por fim, verificou-se que a máxima repelência atingida pelos solos pode ser conseguida pela medição de amostras secas ao ar.



## ÍNDICE

<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>iii</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>iv</b>
<b>1. Enquadramento</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Revisão bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
2.1. Origem da repelência à água no solo .....	3
2.2. Fontes de substâncias hidrofóbicas nos solos .....	5
2.2.1. Vegetação.....	5
2.2.2. Fungos e microrganismos do solo.....	6
2.2.3. Matéria orgânica e húmus do solo .....	6
2.3. Factores abióticos que afectam a repelência à água no solo .....	8
2.3.1. Textura do solo .....	8
2.3.2. Temperatura e impactos dos incêndios.....	9
2.4. Medida da repelência à água no solo .....	10
2.5. Variabilidade temporal e espacial da repelência à água no solo .....	12
2.5.1. Variabilidade temporal. Influência da humidade do solo .....	12
2.5.2. Variabilidade espacial .....	14
2.6. Consequências da repelência à água no solo.....	14
2.6.1. Infiltração e humedecimento do solo.....	15
2.6.2. Escorrência e erosão do solo .....	15
2.6.3. Fluxos preferenciais.....	16
<b>3. Objectivos</b> .....	<b>18</b>
<b>4. Material e Métodos</b> .....	<b>20</b>
4.1. Selecção da área e dos locais de estudo .....	20
4.2. Recolha e preparação das amostras.....	22
4.3. Monitorização dos locais de estudo.....	23
4.4. Determinação das propriedades do solo .....	24
4.4.1. Humidade do solo.....	24
4.4.2. Textura do solo .....	24
4.4.3. Repelência à água do solo .....	26
4.4.4. Conteúdo da matéria orgânica do solo.....	26
4.5. Caracterização das substâncias húmicas do solo.....	27
4.5.1. Preparação das amostras de solo.....	27
4.5.2. Reagentes e soluções .....	27
4.5.3. Extracção das substâncias húmicas .....	27
4.5.4. Caracterização das substâncias húmicas .....	28
4.5.4.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível .....	28



---

4.5.4.2.	Espectroscopia de Fluorescência Molecular .....	28
<b>5.</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>29</b>
5.1.	Características do solo .....	29
5.2.	Influência do incêndio na repelência à água dos solos .....	31
5.2.1.	Variação temporal da repelência à água.....	31
5.2.2.	Variação espacial da repelência à água.....	36
5.2.3.	Relações entre a repelência e outras propriedades do solo .....	39
5.2.3.1.	Relação com a humidade .....	39
5.2.3.2.	Relação com o coberto do solo .....	41
5.3.	Influência do conteúdo da matéria orgânica e as suas propriedades químicas na repelência à água dos solos .....	43
5.3.1.	Conteúdo da matéria orgânica .....	43
5.3.2.	Caracterização das substâncias húmicas: Espectroscopia de Ultravioleta-Visível e Fluorescência Molecular .....	44
5.3.2.1.	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível .....	45
5.3.2.2.	Espectroscopia de Fluorescência Molecular .....	48
5.4.	Repelência potencial.....	55
<b>6.</b>	<b>Conclusões e Considerações finais.....</b>	<b>57</b>
	<b>Referências .....</b>	<b>59</b>
<b>A.</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>64</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Ângulo de contacto entre o sólido e água para substâncias repelentes e não repelentes .....	4
Figura 2 – Formação de uma camada hidrofóbica após um incêndio (adaptado de DeBano, 2000). .....	9
Figura 3 – escoamento superficial num solo queimado (transporte de cinzas e troncos queimados) após chuva intensa. ....	15
Figura 4 – Etapas do trabalho aplicado. ....	19
Figura 5 – Localização do Colmeal. ....	20
Figura 6 – Fluxograma das diversas fases de preparação das amostras de solo. ....	22
Figura 7 – Representação da monitorização em cada área de estudo. ....	23
Figura 8 – Fluxograma do método. ....	25
Figura 9 – Frequência relativa (%) da mediana das classes de etanol para os solos não queimados e solos queimados três meses após o incêndio (Novembro de 2008). ....	31
Figura 10 -Variação temporal da mediana das classes de etanol para os solos não queimados e queimados. ....	32
Figura 11 – Variação temporal da mediana das classes de etanol para os solos de pinhal. ....	33
Figura 12 – Variação temporal da mediana das classes de etanol para os solos de eucaliptal. ....	33
Figura 13 – Variação temporal em intervalos inter-quartil das classes medianas de etanol para os solos não queimados e queimados. ....	36
Figura 14 – Variação temporal em intervalos inter-quartil das classes medianas de etanol para os solos de pinhal. ....	37
Figura 15 – Variação temporal em intervalos inter-quartil das classes medianas de etanol para os solos de eucaliptal. ....	37
Figura 16 – Relação entre a média da humidade do laboratório (%peso) e a média da humidade no campo (%vol.).....	39
Figura 17 – Relação entre a média da humidade (%peso) e a mediana das classes de etanol. ....	40
Figura 18 – Relação entre a média da humidade (%peso) e a mediana das classes de etanol para os solos não queimados e queimados. ....	41
Figura 19 – Frequência relativa (%) da mediana das classes de etanol para os solos PNQ, PQ, ENQ e EQ. ....	42
Figura 20 – Relação entre a média da matéria orgânica (%peso) e a mediana das classes de etanol. ....	44
Figura 21 – Espectros de UV-Vis das substâncias húmicas nos diferentes usos de solo e nos respectivos meses. ....	45
Figura 22 – Espectros síncronos com $\Delta\lambda = 18$ nm das amostras de ENQ, EQ, PNQ e PQ para os meses de Novembro e Fevereiro. ....	49





---

Figura 23 – Espectros síncronos de $\Delta\lambda = 60$ nm das amostras de ENQ, EQ, PNQ e PQ para os meses de Novembro e Fevereiro. ....	50
Figura 24 – Relação entre a média da repelência potencial e a média da repelência determinada no campo nos meses de Junho a Agosto de 2009. ....	55
Figura 25 – Frequência relativa (%) da mediana das classes de etanol para os solos não queimados e queimados. ....	56

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classes de WDPT e a respectiva classificação de persistência de repelência.....	11
Tabela 2 – Classes de severidade de repelência com base no teste MED .....	11
Tabela 3 - Designação das áreas de estudo. ....	21
Tabela 4 – Valores de matéria orgânica, % de areias, % de limos, % de argilas e textura dos solos. ....	29
Tabela 5 – Valores das absorvâncias e as razões entre os comprimentos de onda para as respectivas amostras. ....	46
Tabela 6 – Razões de intensidade de fluorescência para os comprimentos de onda de emissão máximos dos espectros síncronos com $\Delta\lambda=18$ nm e $\Delta\lambda=60$ nm para cada amostra em estudo. ...	52



# 1. ENQUADRAMENTO

A repelência à água no solo (hidrofobicidade) é uma propriedade que reduz a afinidade dos solos à água, de tal forma, que estes podem resistir ao humedecimento durante períodos que podem variar de segundos a horas, dias ou semanas (King, 1981; Doerr e Thomas, 2000). A severidade com que repelência ocorre não só afecta negativamente o desenvolvimento da vegetação, mas também tem implicações importantes para a hidrologia e geomorfologia, entre os quais se destaca: a redução da capacidade de infiltração do solo, o aumento do escoamento superficial, erosão acelerada do solo, o desenvolvimento de fluxos preferenciais com lavagem de agroquímicos e, conseqüentemente a contaminação dos cursos de água.

O fenómeno da repelência à água no solo tem sido documentada em quase todos os países do mundo e pode afectar solos com diferentes texturas, grosseiros ou finos, em variados usos de solo (solos agrícolas e florestais) e numa variedade de condições climáticas (Doerr et al., 1996; DeBano, 2000; Franco et al., 2000; Woods et al., 2007; Keizer et al., 2008)

As características climáticas da zona centro de Portugal, com abundantes precipitações, mas com um período quente e seco no Verão, a predominância de solos de textura grosseiras e elevados teores de matéria orgânica, uso predominante dos solos florestais e a forte incidência de incêndios florestais são condições favoráveis para o desenvolvimento da repelência à água no solo. No entanto, apesar de sua ampla distribuição, a repelência à água é uma propriedade que tem sido pouco estudada nos solos da zona centro. Alguns dos estudos publicados sobre a repelência à água no solo



em Portugal, são baseadas principalmente no estudo da repelência em solos florestais afectados por incêndios (Coelho et al., 2005, Keizer et al., 2005, 2008).

O presente estudo encontra-se no âmbito do projecto EROSFIRE II (“A GIS-tool for slope-to-catchment-scale soil conservation management following forest wildfires”) PTDC/AGR-CFL/70968/2006, financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia de Portugal (FCT). Trata-se de uma continuação do projecto EROSFIRE I (“A model-based, decision-support tool for soil erosion hazard assessment following forest wildfires”) POCI/AGR/60354/2004, que desde o ano de 2005 realiza uma investigação à erosão dos solos em áreas recentemente ardidas. No projecto EROSFIRE I estudou-se uma série de métodos para avaliar a erosão em encostas ardidas tendo em conta medições realizadas em locais incendiados na zona centro de Portugal.

Neste sentido surge o projecto EROSFIRE II que apresenta como principal objectivo validar os resultados medidos e modelados do projecto EROSFIRE I para outras áreas geográficas, isto é para áreas com diferentes características físicas e ambientais, diferentes tipos de coberto vegetal, diferentes práticas florestais e com focos de incêndio de maior ou menor intensidade.

O objectivo principal deste estudo para o projecto EROSFIRE será analisar a repelência à água em solos florestais: em eucaliptais (queimados e não queimados) e pinhais (queimados e não queimados), a fim de conhecer a sua origem, factores e severidade. O conhecimento das variações temporais e espaciais da repelência à água nestas áreas irá contribuir para a elaboração de ferramentas de avaliação das suas implicações quer na hidrologia quer na geomorfologia dos solos, de forma a adequar uma melhor gestão dos solos, no seguimento dos incêndios florestais e consequentemente contribuir para a sustentabilidade das florestas portuguesas.

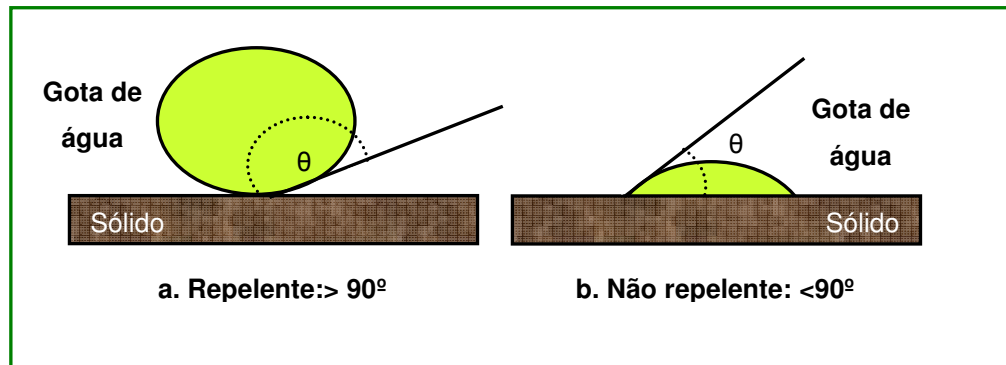
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Origem da repelência à água no solo

A repelência entre a água e uma superfície sólida é originada por forças de adesão (forças de atracção mútua) e forças de coesão (forças de atracção das moléculas da água). É uma propriedade físico-química do solo, em que as forças coesivas das moléculas de água são mais fortes que as forças de aderência entre as moléculas de água e as partículas do solo (Doerr et al., 2000).

A perda da força de coesão entre as partículas da água, permite que esta flua pela superfície do solo, perdendo a sua forma de gota e humedeça o solo. Assim, todas as superfícies com uma energia livre ou tensão superficial superior à da água ( $72.75 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ) não são repelentes. Pelo contrário se as forças de atracção se neutralizarem ou estiverem ausentes, devido por exemplo à presença de uma capa hidrofóbica, a água permanece na forma de gota, dizendo-se que o solo é repelente à água (resiste à humidificação) (Doerr et al., 2000).

Um material considera-se repelente à água quando se forma um ângulo entre a superfície da água (interface água-ar) e a superfície do sólido (interface água-sólido) maior ou igual a  $90^\circ$ . Quando o ângulo de contacto é menor que  $90^\circ$  o material é não repelente (Figura 1).



**Figura 1** – Ângulo de contacto entre o sólido e água para substâncias repelentes e não repelentes (adaptado de Jaramillo, 2004).

É comumente aceite que as substâncias responsáveis pelo aparecimento da hidrofobia dos solos depende da presença de compostos orgânicos resultado da decomposição de plantas e/ou animais. Estes conduzem à acumulação de ácidos orgânicos hidrófobos que se vão agregar às partículas do solo. Deste modo, a repelência à água depende do tipo de matéria orgânica que contém o solo (Doerr et al., 1998, 2000). Deste modo, a repelência à água depende do tipo de matéria orgânica que contém o solo.

Nas últimas décadas a identificação específica dos compostos que originam a repelência à água tem sido alvo de investigação. No entanto, apesar das técnicas analíticas avançadas, ainda não foi possível identificar as substâncias exactas responsáveis pela repelência no solo. Além disso, a forma como estas substâncias se ligam as partículas do solo também não é totalmente conhecida. O factor complexo deste estudo é a abundante variabilidade de substâncias potencialmente responsáveis no solo.

De acordo com Doerr et al. (2000) os compostos responsáveis pela repelência à água no solo podem ser divididos em dois grandes grupos:

- Hidrocarbonetos alifáticos, substâncias formadas por H e C em que os átomos de carbono se encontram distribuídos em longas cadeias. Estes compostos são não polares, sendo quase insolúveis em água.
- Substâncias polares de estrutura anfifílica, que compreendem uma cadeia hidrocarbonada. Esta cadeia está formada por um grupo funcional terminal (hidrofílico) com carga positiva ou negativa e um extremo hidrófobo.

Apesar de serem normalmente, solúveis em água, estas substâncias anfífilas podem formar uma camada repelente à água sobre a superfície do solo, devido a união destas, com terminações apolares da superfície do solo.

Estes compostos podem estar presentes nos ácidos fúlvicos, nos ácidos húmicos ou em ácidos gordos e ésteres (Franco et al., 2000). Uma vez, presentes no solo, vão-se distribuindo, revestindo total ou parcialmente os agregados e os poros, conferindo-lhe o seu comportamento hidrófobo (Rodríguez-Alleres, 2006; Hansel et al., 2008).

## **2.2. Fontes de substâncias hidrofóbicas nos solos**

Várias podem ser as origens das substâncias orgânicas responsáveis pela repelência. A vegetação, em função da sua composição química, pode contribuir com compostos orgânicos hidrófobos, quer por via de deposição (libertação de substâncias pelas raízes) ou por decomposição, da degradação da matéria orgânica do coberto vegetal (camada de resíduos vegetais: troncos, folhas, etc.), resinas, ceras, óleos aromáticos. Nesse sentido, os microrganismos também exercem um papel importante, já que são os principais decompositores da matéria orgânica e, também alguns fungos que possuem micélios, cuja superfície é revestida por substâncias hidrofóbicas (Doerr et al., 2000; Franco et al., 2000; Thwaites, et al., 2006).

### **2.2.1. Vegetação**

Em numerosas ocasiões, a repelência está associada a certos tipos de vegetação ou espécies de plantas. Contudo, não se pode assumir que essas espécies conduzam sempre à repelência em condições naturais. Praticamente todos os compostos contêm na sua estrutura compostos hidrófobos que são libertados para o solo, quer aquando da decomposição de plantas quer pela lavagem das superfícies vegetais ou libertação de substâncias produzidas por elas (Doerr et al., 2000; Franco et al., 2000).

Vários investigadores têm destacado o importante papel desempenhado por determinadas espécies de plantas no desenvolvimento de repelência nos solos, embora não se possa considerar que estas espécies sempre induzam à repelência sob condições

naturais (Doerr et al., 2000). A ocorrência de repelência tem sido associada a certas espécies, tal como, árvores cítricas, pastagens perenes, charnecas, árvores de folha caduca, carvalhos (Jordán et al., 2008) ou em pinheiro (Mataix-Solera e Doerr, 2004 e eucaliptos (Doerr et al., 1998). As duas últimas espécies, referidas apresentam uma considerável quantidade de resinas, ceras ou óleos aromáticos.

As plantações de *Eucalyptus* apresentam alguns dos padrões de repelência mais severos observados em todo o mundo (Doerr et al., 2000; Coelho et al., 2005; Keizer et al., 2005, 2008). Possivelmente, as plantações podem usar substâncias hidrofóbicas para suprimir a germinação da vegetação em seu redor, e para aumentar a conservação da água canalizando água em profundidade no perfil do solo ao longo de caminhos de fluxo preferenciais, reduzindo assim a evaporação (DeBano, 2000; Doerr et al., 2000; Shakesby e Doerr, 2006).

### **2.2.2. Fungos e microrganismos do solo**

A repelência também tem sido associada com o crescimento de fungos e microrganismos no solo, que por sua vez, podem estar associados com tipos de vegetação específica. Estes podem ser responsáveis pela hidrofobicidade ou actuar como agentes redutores de hidrofobicidade (Doerr et al., 2000). Contudo, dos vários estudos realizados tem se verificado que os resultados não tem sido muito consistentes. Os fungos e os microrganismos são também responsáveis pela decomposição de compostos hidrófobos, o que se torna muito difícil, isolar um fungo específico ou microrganismo, como único agente responsável pela repelência nos solos (Doerr et al., 2000).

### **2.2.3. Matéria orgânica e húmus do solo**

Para além da vegetação e dos microrganismos o teor de matéria orgânica e/ou de carbono orgânico também pode influenciar no grau de repelência. Têm sido desenvolvidos alguns estudos de modo a tentar estabelecer relações entre eles. No entanto, os resultados não apresentaram uma relação muito clara. Na maioria dos estudos verificou-se uma correlação positiva entre as duas variáveis (Mataix-Solera e Doerr, 2004), que foi refutada por outros estudos noutros solos. Assim, constata-se que a



repelência solos pode estar relacionado a um tipo ou uma fracção de material orgânico e não ao conteúdo total de matéria orgânica ou de carbono (Doerr et al., 2000; Urbanek et al., 2007). Além disso, Doerr et al. (2005) também verificou que a repelência num solo seco não é apenas, em função da presença de certos compostos orgânicos no solo, mas também relacionada com a sua estrutura e disposição.

Através de vários estudos realizados tem-se estabelecido relações entre a repelência à água com o tipo de matéria orgânica e com o húmus no solo. Constatou-se que o grau de repelência à água é mais severo em solos cuja superfície apresenta uma espessa camada de matéria orgânica ou húmus do tipo “mor” (Rodríguez-Alleres, 2006).

O desenvolvimento da repelência à água no solo não depende apenas da presença de determinados compostos orgânicos libertados pelas plantas ou microrganismos, mas também do processo lento de decomposição e/ou da acumulação excessiva de compostos hidrófobos formada debaixo da camada de matéria orgânica.

Franco et al. (2000) sugeriram que uma actividade microbiana selectiva é fundamental para o desenvolvimento e aparecimento de repelência, uma vez que permitem acumular as ceras polares no solo. Assim, o progresso na identificação das fontes e da composição química exacta dos compostos hidrófobos podem ser insuficientes para compreender o desenvolvimento de repelência à água do solo. Por outro lado, os estudos sobre a repelência e a relação com o processo de decomposição podem ser mais úteis para o desenvolvimento de estratégias de melhoria biológica dos solos hidrófobos.



## 2.3. Factores abióticos que afectam a repelência à água no solo

### 2.3.1. Textura do solo

Normalmente, a repelência encontra-se associada a solos com textura grosseiras, solos arenosos. Estes apresentam uma menor superfície específica o que os torna mais susceptíveis ao fenómeno da repelência. Assim, em solos que apresentem uma textura grosseira necessitam de uma menor quantidade de compostos hidrófobos para revestir as partículas. Segundo DeBano (1991) a repelência é mais provável em solos que contêm uma percentagem de argila inferior a 10%, tendo-se verificado também que nalguns casos a adição de argila pode ser eficaz para reduzir a repelência em solos arenosos (Doerr et al., 2000).

Contudo, existem evidências de extrema repelência à água em solos com percentagens de argila entre 25% a 40% (Doerr et al., 2000). Tal, pode ser explicado pelo facto das partículas de argila apresentarem tendência agregar-se para formar agregados de maior dimensão, diminuindo assim a superfície a ser revestida por substâncias hidrofóbicas, ou devido ao clima e à vegetação que favoreçam a produção de matéria orgânica em quantidade suficientemente para revestir também as partículas finas (Doerr et al., 1996, Rodríguez-Alleres, 2006; Martínez-Zavala et al., 2009).

Este conceito, no entanto, não explica a ocorrência hidrofobicidade em todos os casos. Nalguns estudos efectuados verificou-se que solos com fracções mais finas apresentavam um grau de repelência similar ou mesmo mais elevado do que nos solos grosseiros. Isto, pode dever-se ao facto, das partículas hidrofóbicas da matéria orgânica sejam relativamente finas, aumentando o grau de repelência em solos com granulometria fina. Alternativamente, nalguns ambientes, o fornecimento de substâncias hidrofóbicas pode ser suficiente não só para recobrir os solos grosseiros, mas também os solos de fracções finas. Nesses casos, os solos de fracções finas podem ser mais repelentes do que os de fracção grosseira, devido a sua maior área de superfície hidrofóbica na matriz do solo (Doerr et al., 2000).

### 2.3.2. Temperatura e impactos dos incêndios

Os incêndios nos solos provocam alterações nas suas propriedades químicas, físicas e biológicas. Esses efeitos são complexos e dependem da quantidade de energia radiada para a superfície do solo e a que é transferida para o seu interior (DeBano, 2000).

De acordo com estudos realizados observou-se que o fogo pode induzir a repelência à água em solos que anteriormente eram hidrófilos ou aumentá-la em solos que já foram repelentes, dependendo da temperatura do fogo, da quantidade e o tipo de matéria orgânica consumida e da quantidade de humidade presente no solo antes do incêndio (Rodríguez-Alleres, 2006).

A combinação de combustão e de transferência de calor durante um incêndio produz gradientes de temperatura nas camadas superficiais do solo. Assim, a temperatura é alta na superfície e diminui com a profundidade. O calor produzido durante a combustão da camada de manta morta volatiliza substâncias orgânicas do solo. Esses compostos movimentam-se a partir da superfície para o interior do solo ao longo de um gradiente de temperatura até uma camada mais fria, onde se condensam. O resultado final é a formação de uma camada hidrofóbica na área queimada de espessura variável na superfície do solo ou a poucos centímetros abaixo da superfície e paralela à superfície do solo mineral (Figura 2) (DeBano, 2000).

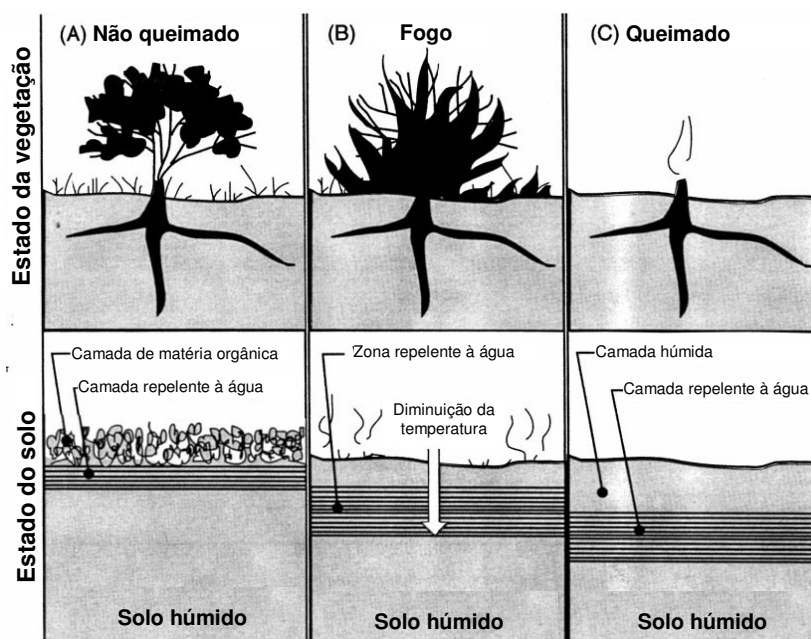


Figura 2 – Formação de uma camada hidrofóbica após um incêndio (adaptado de DeBano, 2000).

A camada hidrófoba formada durante um incêndio, em termos de localização, profundidade e gravidade pode variar muito, dependendo das características do incêndio e do solo. O comportamento do incêndio, intensidade e gradientes de temperatura desenvolvida durante o incêndio, afectam a formação da camada hidrofóbica. Geralmente, quando um solo é submetido a uma temperatura inferior a 175 ° C, existem pequenas mudanças na repelência. Entre 175 e 200 ° C, repelência é reforçada. Enquanto que, entre 280 e 400 ° C ocorre a destruição de compostos hidrófobos, desaparecimento da repelência dos solos (DeBano, 2000, Varela et al., 2005, Rodríguez-Alleres, 2006). No entanto, o fogo não vai induzir sempre num aumento da repelência. Em áreas onde os solos são fortemente hidrófobos antes do incêndio, o fogo pode ter muito pouco efeito sobre a repelência, desde que a temperatura do solo permaneça abaixo do limiar da destruição de hidrofobia (Doerr et al., 1996; Varela et al., 2005).

Pouco se sabe sobre a duração dos efeitos das altas temperaturas sobre a repelência à água dos solos. O grande número de variáveis envolvidas, tais como a temperatura do solo, tipo de compostos orgânicos, tipo de solo, condições climáticas, e persistência dos efeitos do fogo na repelência, são características muito específicas de cada zona, o que se torna difícil de prever.

#### 2.4. Medida da repelência à água no solo

Apesar da existência de diversas técnicas para quantificar a repelência à água do solo, não existe uma metodologia uniformizada nem um procedimento que reflecte adequadamente todas as variações desta propriedade (Ferreira et al., 1998). No entanto, os dois métodos mais utilizados são *Water Drop Penetration Time* (WDPT) (Van 't Woudt, 1959) que mede a persistência da repelência e *Molarity of an Ethanol Droplet* (MED) (King, 1981) que mede o grau de repelência.

O **WDPT** consiste em colocar uma gota de água destilada sobre a superfície do solo medindo-se o tempo desde que a gota atinge a superfície do solo até ser completamente infiltrada. Tempos muito curtos são característicos de solos hidrófilos, enquanto que os solos são caracterizados por longos períodos de penetração. Esta técnica tem a desvantagem de que a interpretação dos dados é bastante subjectiva, uma vez que as classes, dependendo do autor, são definidas para diferentes períodos de

tempo. Na Tabela 1 pode observar-se, de acordo com Doerr et al., 2005, as respectivas classes para os diferentes períodos de tempo.

**Tabela 1** – Classes de WDPT e a respectiva classificação de persistência de repelência, segundo Doerr et al. (2005).

Classes WDPT (s)	≤ 5	10-60	180-600	900 - 3600	10.800 - 18.000
Classificação de repelência	Hidrófilo	Ligeiro	Forte	Severo	Extremo

O **MED** consiste em colocar gotas de água destilada em concentrações crescentes de álcool etílico na superfície do solo, observado quando ocorre a penetração da gota instantaneamente (< 10segundos). As gotas têm um tamanho de 0,05 ml e as concentrações de álcool etílico utilizado são: 0;3;5;8,5;13;24 e 36% de volume. Estas concentrações de álcool são, transformadas numa escala composta por oito classes de hidrofobia, variando de nenhuma (classe 1) a extrema (classe 8) (Tabela 2).

**Tabela 2** – Classes de severidade de repelência com base no teste MED (baseado em King, 1981 e Doerr et al., 1998).

Concentração de etanol (% vol.)	Classe de etanol	Classificação da severidade da repelência
0	0	Nenhum
1	1	Nenhum
3	2	Nenhum
5	3	Ligeiro
8,5	4	Moderado
13	5	Forte
18	6	Muito forte
24	7	Muito forte
≥ 36	8	Extremo

A principal vantagem desta técnica é que não detecta só a existência de hidrofobia no solo, mas também permite medir o seu nível de intensidade num período muito curto de tempo. Esta técnica fundamenta-se no facto do álcool etílico reduzir a

tensão superficial da água na superfície do solo. Uma gota de água com uma tensão mais alta do que a superfície do solo permanecerá por algum tempo, enquanto que se apresentar uma tensão superficial menor será imediatamente infiltrada.

Para classificar um solo no seu respectivo grau de repelência aplica-se gotas com uma tensão superficial crescente (concentrações decrescentes de álcool etílico), até que a gota resista mais de 10 segundos à infiltração.

No presente estudo o método utilizado para medir a repelência foi o MED, uma vez que se considera um método prático e rápido para ser aplicado nas condições de campo.

## **2.5. Variabilidade temporal e espacial da repelência à água no solo**

A persistência da repelência não é uma propriedade estática, uma vez que é conhecido variações a curto prazo ou sazonais, em resposta às condições climáticas, principalmente precipitação e temperatura (Doerr et al., 2000). É aceite que a repelência é elevada quando os solos se apresentam secos, e diminui ou desaparece quando a humidade do solo aumenta (Martínez-Zavala et al., 2009) Estas variações irão determinar o grau e duração da repelência, por isso é importante conhecer a sua severidade e as suas variações.

### **2.5.1. Variabilidade temporal. Influência da humidade do solo**

A repelência é uma propriedade que varia com o tempo e depende, entre outros factores do teor de humidade no solo. Geralmente quando os solos estão secos, observa-se que existe uma extrema repelência que tende a diminuir ou a desaparecer a medida que o solo se vai humedecendo. Muitos autores identificam uma relação directa entre o conteúdo de água no solo e a repelência à água no solo (Doerr et al., 2000; Coelho et al., 2005; Keizer et al., 2005; Thwaites, et al., 2006). Estabeleceu-se um “teor de humidade crítico” definido como o teor de humidade do solo, abaixo do qual o solo é repelente, enquanto que acima o solo é não repelente. Este valor de humidade crítica é característico para cada solo (Doerr et al., 2000; Rodríguez-Alleres, 2006).

Apesar da repelência desaparecer geralmente quando o solo está húmido, a relação entre a humidade e a repelência é mais complexa. Muitos investigadores têm encontrado repelência em solos com teores de humidade elevados, pelo que se tem sugerido uma série de mecanismos que explicam esses comportamentos (Doerr et al., 2000):

- i. O movimento da água em forma de vapor produz-se livremente no solo, o que ajuda a redistribuir a humidade dentro do solo, acumulando a humidade no solo hidrófobo.
- ii. A presença de materiais finos não repelentes no espaço poroso de uma matriz repelente, pode permitir o humedecimento parcial do solo. Também podem actuar como núcleos de condensação de vapor de água sobre as partículas hidrofóbicas, sem afectar a repelência à água da matriz do solo.
- iii. Algumas partículas do solo que foram inicialmente repelentes, podem tornar-se não repelentes durante a adsorção de vapor de água, permitindo a entrada de água no solo, enquanto que na superfície restos de compostos hidrófobos mantêm a repelência à água.

Tendo em conta a natureza sazonal da repelência nos solos, geralmente, é assumido que esta pode restabelecer-se facilmente sobre um solo seco. Esta recuperação pode dever-se a uma reorientação dos compostos hidrófobos de matéria orgânica, provocado por uma perda progressiva de humidade do solo. No entanto, em experiências realizadas em laboratório, observou-se que alguns solos repelentes, quando estão húmidos são hidrófilos e ao secar não recuperam a repelência que tinham inicialmente. Tal facto, sugere que a reorientação das moléculas anfífilas e a recuperação da repelência não é causada unicamente por um processo de secagem (Doerr et al., 2000).

Tem sido demonstrado que o aquecimento em estufas de amostras de solo húmidas podem recuperar parcialmente a repelência à água do solo, mas não recuperam os níveis iniciais (Doerr, 1997). Esta recuperação parcial da repelência pode estar associada a reorientação de alguns compostos orgânicos nas partículas de solo. No entanto, este processo também não está muito claro. Isto pode deve-se à migração de ceras que se encontrem na superfície mineral ajudadas pela elevada temperatura ou por

mecanismos microbiológicos. Noutros casos, verifica-se a necessidade de introduzir novos compostos hidrófobos no solo para recuperar a repelência (Doerr et al., 2000)

### **2.5.2. Variabilidade espacial**

Além da variabilidade temporal, a repelência também apresenta variações espaciais, tanto em superfície como em profundidade. Numerosos estudos têm mostrado que a repelência pode apresentar uma elevada variabilidade (Doerr et al., 1996, Woods et al., 2005 Keizer et al., 2008). Estas variações na repelência podem estar relacionadas com a distribuição espacial dos compostos hidrófobos no solo.

Em certas condições, verificou-se que a repelência pode ser espacialmente contínua. Doerr et al. (1998) atribuiu a homogeneidade espacial da repelência encontrada numa plantação de eucaliptos, a uma elevada libertação e distribuição uniforme das substâncias hidrofóbicas, da vegetação e da camada de manta morta na área de estudo.

Em estudos de maior escala, verificou-se uma elevada variabilidade espacial de repelência, demonstrando que os valores extremos de repelência são geralmente associados com certos tipos de usos da terra.

Nas áreas afectadas pelos incêndios, estas variações espaciais de repelência são especialmente predominantes. A temperatura atingida durante um incêndio depende da humidade do solo, da espessura da camada de manta morta e da duração do incêndio. Assim, a variabilidade espacial desses parâmetros permite explicar a distribuição, geralmente irregular, da repelência na superfície de um solo queimado. Além disso, também se pode observar variações na repelência em profundidade, devido à formação de uma camada hidrofóbica abaixo da superfície do solo (Rodríguez-Alleres, 2006).

### **2.6. Consequências da repelência à água no solo**

Ao nível do solo, a repelência à água traduz-se numa diminuição da capacidade de infiltração associada a um aumento da escorrência superficial e erosão (Ferreira et al. 1998).

### 2.6.1. Infiltração e humedecimento do solo

Um dos efeitos mais frequentes associados com a repelência é a redução da capacidade de infiltração da água no solo. Num solo hidrófilo e seco, o processo de humedecimento inicial é rápido devido às forças de atracção existentes entre as partículas do solo e a água. Contudo, este processo de humedecimento pode ser extremamente lento em solos secos repelentes.

Geralmente, a taxa de infiltração da água no solo repelente e seco é inicialmente elevada, mas logo começa a decrescer, ao contrário do que se verifica num solo repelente em que a taxa de infiltração, ao iniciar o processo de humedecimento, é lento ou nulo. Deste modo, água só começa a penetrar o solo passado algum tempo. Assim, a taxa de infiltração vai aumentando à medida que o tempo decorre (Doerr e Thomas, 2000).

### 2.6.2. Escorrência e erosão do solo

O escoamento superficial ocorre devido a saturação da superfície do solo (escoamento superficial de saturação) ou pelo facto da quantidade de água existente ser superior à taxa de infiltração (Shakesby e Doerr, 2006). Deste modo, verifica-se uma diminuição da entrada de água no solo, conduzindo a um excesso de água que começa a fluir sobre a superfície do solo. Este excesso de escorrência pode provocar manifestações graves de erosão no solo (Figura 3).



**Figura 3** – Escoamento superficial num solo queimado (transporte de cinzas e troncos queimados) após chuva intensa (Shakesby e Doerr, 2006).



A escorrência pode ser afectado pela distribuição da repelência (Jaramillo, 1992) e por condições da superfície do solo. Assim, a presença de uma forma irregular e/ou de espessas camadas de matéria orgânica, pode aumentar o armazenamento de água superficial, retardar o seu aparecimento ou prolongar a sua duração (Doerr e Thomas, 2000)

A repelência tem sido frequentemente indicada como uma das principais responsáveis pelo aumento da escorrência e das elevadas taxas de erosão do solo. Contudo, poucos estudos têm sido capazes de quantificar o impacto da repelência nos fenómenos de escorrência superficial e erosão, devido à dificuldade em isolar os efeitos da influência de outros factores (Shakesby e Doerr, 2006; Rodríguez-Alleres, 2006).

Outro aspecto que dificulta a compreensão da relação de repelência-erosão, é a natureza transitória da repelência. No inverno, quando o solo está húmido e não é repelente, a capacidade de infiltração é extremamente elevada sendo que a erosão é muito baixa. No entanto, após longos períodos de seca, ao recuperar a repelência, uma pequena quantidade de chuva pode causar uma significativa taxa de erosão. Esta falta de continuidade, prejudicando os estudos a longo prazo (Shakesby e Doerr, 2006).

Em estudos realizados verificou-se que os solos afectados pelos incêndios são mais susceptíveis à erosão. Shakesby et al. (2000) demonstraram que a repelência é um factor importante na erosão do solo que foi queimado, devido ao aumento de substâncias susceptíveis de serem transportadas por fluxos superficiais de água formados na superfície do solo. No entanto, é muito difícil determinar a quantidade de erosão devida unicamente á repelência, já que a passagem de um incêndio provoca outras alterações no solo que favorecem um aumento do escoamento superficial. O fogo pode promover directamente a erosão do solo pela perda da cobertura vegetal, da matéria orgânica, da ruptura dos agregados e da redução do tamanho das partículas do solo (Rodríguez-Alleres, 2006).

### **2.6.3. Fluxos preferenciais**

O conhecimento do movimento da água e dos solutos através de um solo não saturado é essencial para prever com fiabilidade o risco de contaminação das águas subterrâneas e/ou perda de nutrientes dos solos agrícolas. A maioria dos modelos de



simulação de movimento de água através de uma zona não saturada, assumem uma infiltração homogénea. No entanto, é raro encontrar esse tipo de fluxo estável no campo.

O fluxo preferencial é o movimento concentrado da água por um caminho preferencial através da matriz do solo (Doerr et al., 2000). A origem destes caminhos pode ser muito variado, tais como a devido à existência de fendas e macroporos, descontinuidades no perfil do solo ou a partir de frentes instável de humedecimento (Shakesby e Doerr, 2006; Rodríguez-Alleres, 2006).

Os efeitos mais importantes destas trajectórias de fluxo preferenciais estão relacionados com o transporte acelerado de água e contaminantes através de substâncias no solo conduzindo à contaminação dos aquíferos. Neste tipo de fluxos, o movimento da água está restrito a um pequeno volume do solo, pelo que poderá aumentar com o aumento dos movimentos verticais. Este aumento na velocidade do fluxo e a redução do tempo de contacto entre a água e solo, o que faz com que as reacções entre os dois componentes sejam menos prováveis e menos eficientes. Tal facto, beneficia os pesticidas e contaminantes, uma vez que chegam mais facilmente aos aquíferos, contaminando os cursos de água. Hendrickx et al. (1993) comprovou que a susceptibilidade à contaminação da água do subsolo é maior em solos que apresentam camadas superficiais repelentes à água (Rodríguez-Alleres, 2006).

### 3. OBJECTIVOS

Tal como foi referido anteriormente, o objectivo principal do presente estudo consiste em analisar em profundidade a repelência à água dos solos a fim, de conhecer a sua origem, factores, severidade, variabilidade espacial e temporal, em áreas florestais de eucaliptal (queimado e não queimado) e pinhal (queimado e não queimado).

Os objectivos específicos são:

- Estudar o efeito de incêndio na repelência à água em dois tipos de coberto do solo
- Analisar a variabilidade temporal e espacial da repelência à água nos dois tipos de solo;
- Determinar a relação da variabilidade da repelência à água com as variações da humidade e com a matéria orgânica dos solos em estudo;
- Estudar a relação da repelência à água do solo com as características das substâncias húmicas da matéria orgânica em duas épocas diferentes (época seca e época húmida).
- Estudar a relação entre a repelência actual e a repelência potencial dos solos.

De forma a cumprir esses objectivos específicos destacámos as várias etapas a realizar (Figura 4):

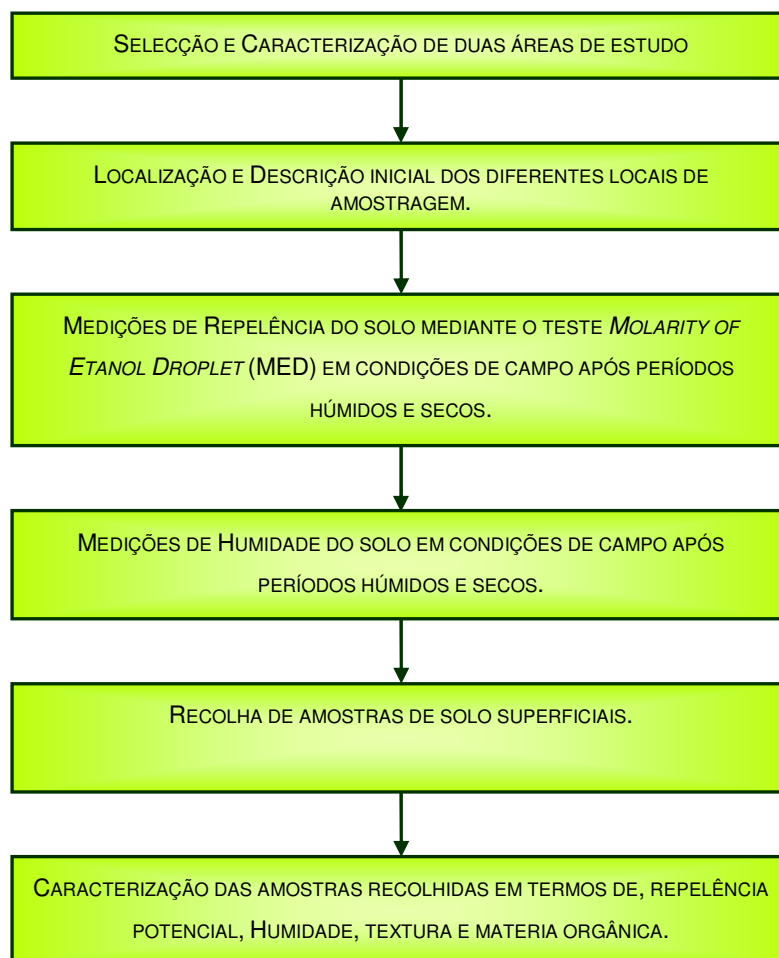
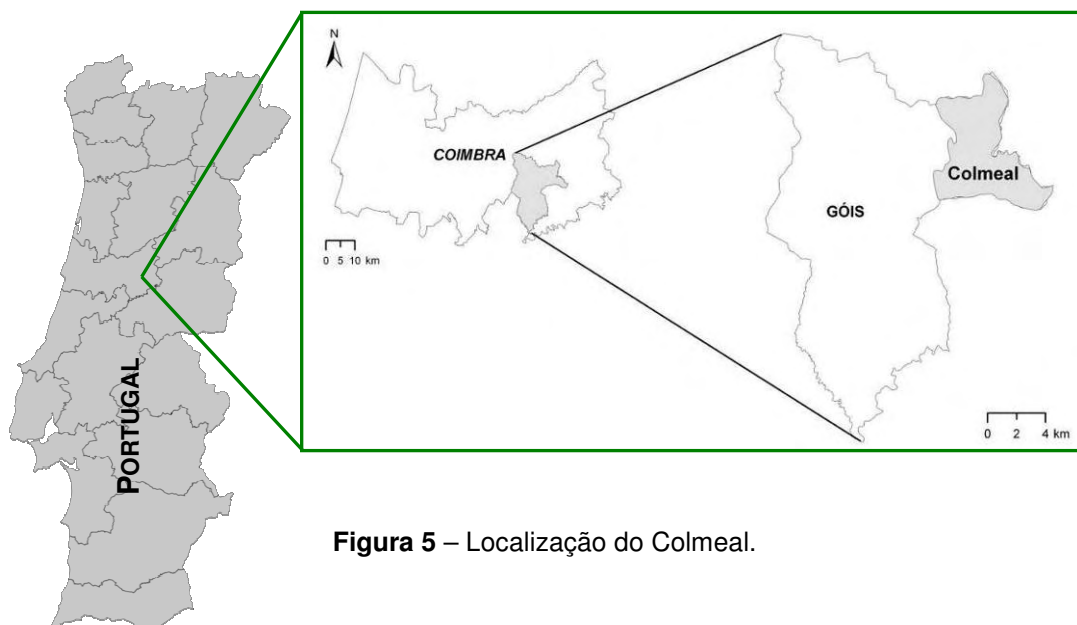


Figura 4 – Etapas do trabalho aplicado.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Selecção da área e dos locais de estudo

A área de estudo, Colmeal, encontra-se na zona centro de Portugal, distrito de Coimbra, concelho de Góis (Figura 5). Esta aldeia, localizada na serra da Lousã, está a 13 km da Vila de Góis e nos limites de Arganil. O incêndio ocorreu no dia 27 de Agosto de 2008 e consumiu uma área com cerca de 70 ha.







**Figura 5** – Localização do Colmeal.

Foram seleccionados duas encostas, ambas com a mesma geologia (xistos) mas com diferente uso de solo, uma zona coberta por plantações privadas de Eucaliptal (*Eucalyptus globulus*) para comercialização de madeira (exploração florestal) e outra

coberta de pinheiros (*Pinus Pinaster*), tratando-se de terrenos baldios. Para cada subárea foram considerados dois locais, queimado e não queimado. Na Tabela 3 apresenta-se a denominação de cada área de estudo em análise.

**Tabela 3** - Designação das áreas de estudo.

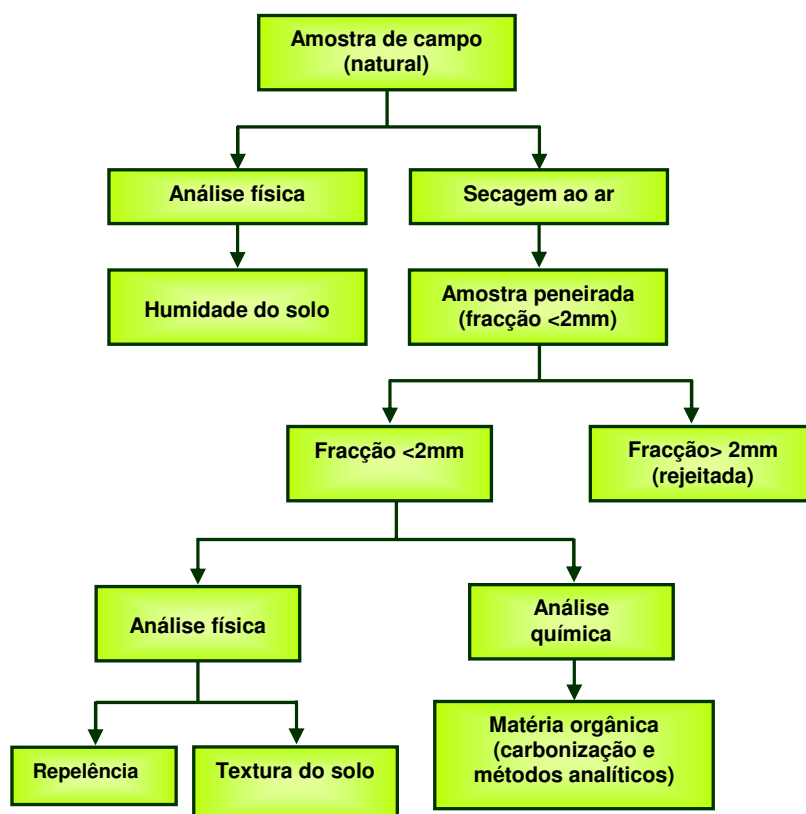
Coberto/Área		
PNQ	Pinhal não queimado	
ENQ	Eucalipto não queimado	
PQ	Pinhal queimado	
EQ	Eucalipto queimado	

A temperatura média anual da área de estudo situa-se entre os 10 e os 12,5°C, enquanto a precipitação média anual é de entre os 1400 e os 1600mm (Atlas do Ambiente - Instituto do Ambiente, 2008). A descrição realizada em alguns perfis de solo, indicou que o solo predominante é do tipo Cambissolo com xisto a dominar a geologia da zona.

## 4.2. Recolha e preparação das amostras

Aproximadamente dois meses após o incêndio iniciaram-se a recolha de amostras superficiais nos solos queimados e nas encostas adjacentes, não queimadas, que se utilizaram como áreas de controlo. Mensalmente, em cada 5m de um transecto de 25m de comprimento foram realizadas medições de humidade e repelência e recolhidas amostras de forma aleatória, a uma profundidade de 0-5cm, para posterior análise. Para cada amostragem foram retirados as cinzas e o *litter*.

O número total de amostras de solo recolhidas foi de 170 amostras, sendo que para o PNQ só foram recolhidas amostras em três pontos devido ao difícil acesso (vegetação muito densa). As amostras de solo foram posteriormente secas ao ar e peneiradas utilizando crivos com malhas de 2mm de diâmetro. A parte da amostra que ficou retida na malha, designada de material grosseiro (fracção > de 2mm) foi rejeitada. Todo o material que passou através da malha de 2mm foi considerado de terra fina, tendo sido esta fracção seleccionada para as análises químicas e físicas dos solos (Figura 6).



**Figura 6** – Fluxograma das diversas fases de preparação das amostras de solo.

### 4.3. Monitorização dos locais de estudo

A monitorização das duas encostas foi realizada através de medições repetidas das condições do solo, nomeadamente a humidade e repelência à água. Estas medições foram realizadas mensalmente em transeptos verticais constituído por 5 pontos equidistantes, designados por A1, A2, A3, A4 e A5. Em cada um destes, com o auxílio de uma grelha com quadrados de 5x5 cm, seleccionaram-se ainda, aleatoriamente 3 pontos, 4F 7C e 8G, nos quais foi medido a humidade e a repelência. Estes parâmetros foram medidos a uma profundidade de 0-5cm, após ser retirado a camada de cinzas e *litter*.

Na Figura 7 apresenta-se uma representação esquemática da monitorização para cada uma das áreas.

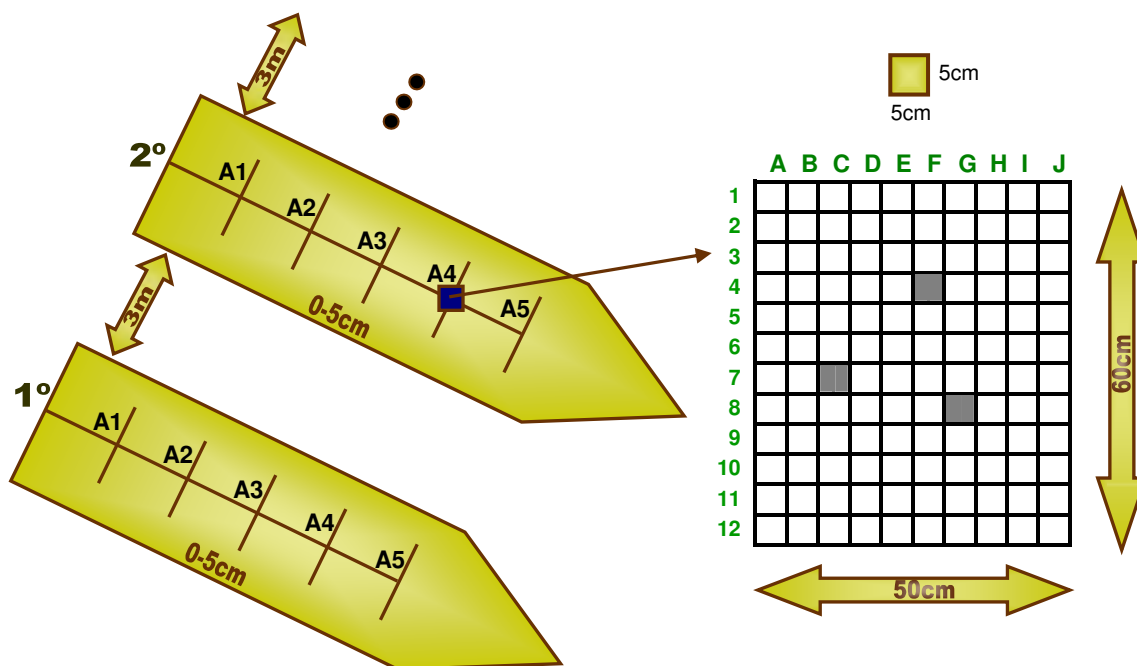


Figura 7 – Representação da monitorização em cada área de estudo.

Este procedimento foi realizado em cada uma das áreas em estudo, mas para o caso do PNQ o transepto vertical foi de 3 pontos (A1, A2 e A3) e a análise da humidade e repelência foi realizada em mais dois pontos de que os estabelecidos inicialmente devido às dificuldades de acessibilidade. A monitorização foi realizada durante 10 meses.



## 4.4. Determinação das propriedades do solo

### 4.4.1. Humidade do solo

A humidade foi determinada no campo e no laboratório. Para o campo, utilizou-se uma sonda, EC-5 Soil Moisture Sensor ligada a HH2 ThetaMeter (Delta TDevices Ltd.) que permitiu ler directamente a humidade volumétrica (%) dos diversos pontos do transepto, escolhidos aleatoriamente (Figura 7).

No laboratório a humidade é determinada pelo método gravimétrico, que consiste em colocar uma pequena quantidade de amostra de solo num cadinho (de peso conhecido) e secar numa estufa a 105°C durante 24h. A diferença entre estes valores vai corresponder ao peso húmido da amostra e é expresso como o teor de água em 100 g de solo seco a 105°C.

### 4.4.2. Textura do solo

A determinação da textura do solo foi realizada utilizando o método internacional da análise mecânica, o que permite obter uma distribuição percentual das partículas do solo de acordo com o seu tamanho (Figura 8). A matéria orgânica presente nas amostras é oxidada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 6% e, em seguida, remove-se os óxidos de ferro e alumínio com HCl (1M). Posteriormente adiciona-se uma solução de Calgon (hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio) e, é homogeneizada (agitador ultra-sónico) a fim, de dispersar as partículas minerais. De seguida, a amostra é peneirada (0,05mm) separa-se as areias e, por sedimentação separa-se os limos e as argilas, uma vez que estas apresentam diferentes velocidades de sedimentação. A classificação da textura foi realizada segundo os critérios de USDA.

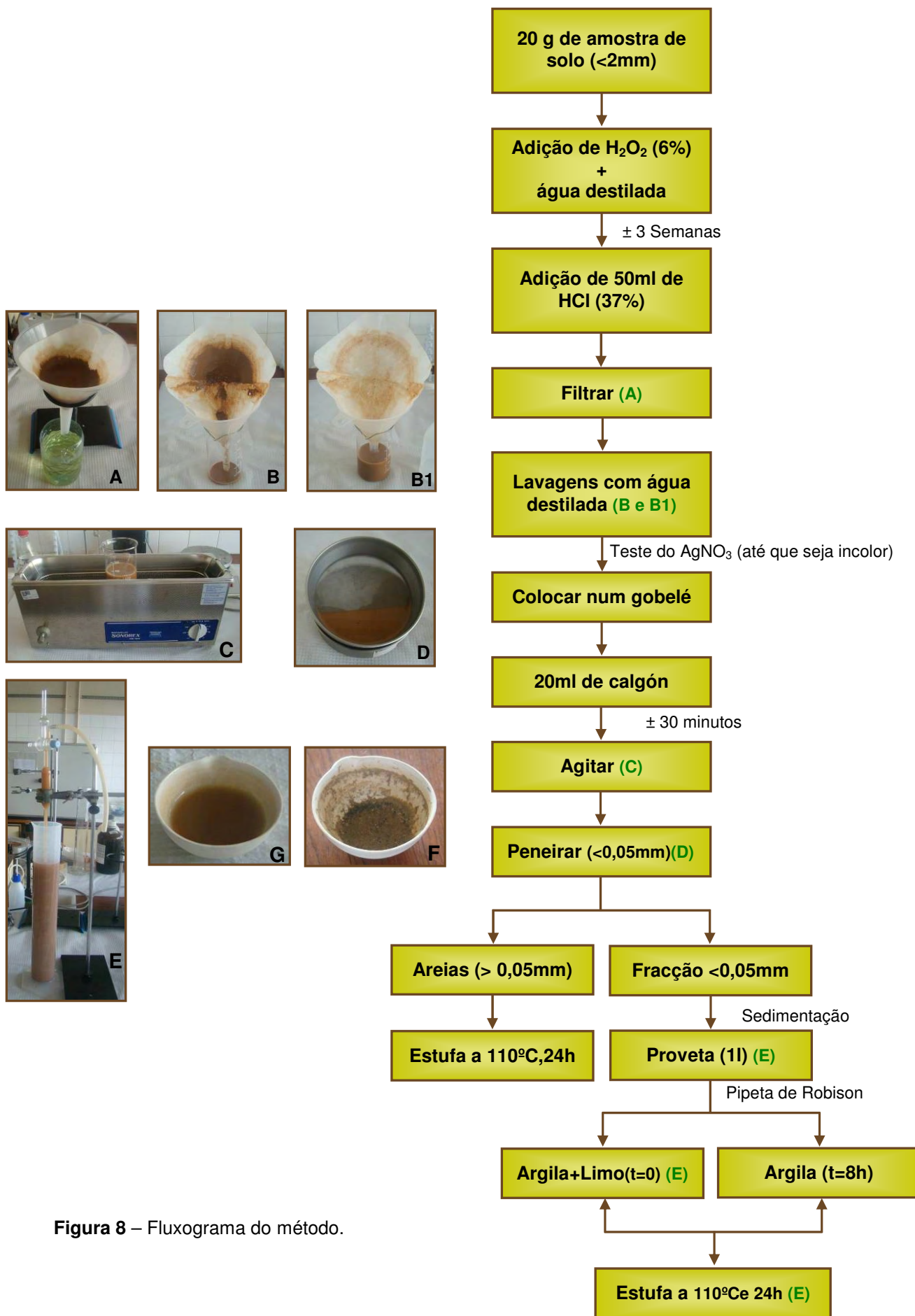


Figura 8 – Fluxograma do método.

#### 4.4.3. Repelência à água do solo

A repelência à água foi medida no campo e no laboratório. Em ambos os locais, utilizou-se o método MED (*Molarity of an Ethanol Droplet*) e concentrações crescentes de etanol entre 0% e 36%.

No campo a repelência à água foi determinada nos diversos pontos seleccionados aleatoriamente (4F,7C e 8G), e foram colocadas três gotas de etanol sobre a superfície do solo (0-5cm). O grau de repelência foi definido pela concentração de etanol que penetrou no solo em menos de 10 segundos.

Em laboratório a repelência foi medida para cada amostra de cada local do transecto monitorizado (A1 a A5). Esta medição foi realizada após cada amostra ser seca ao ar e peneirada para 2mm. Utilizou-se o mesmo tempo de concentração e o mesmo número de gotas tal como efectuado no campo.

Os resultados são apresentados como a mediana da concentração de etanol (%vol.) e associada a classe respectiva, tendo em conta as oito classes apresentadas na Tabela 2.

#### 4.4.4. Conteúdo da matéria orgânica do solo

A matéria orgânica foi determinada, por perda de peso por calcinação, em todas as amostras de solo, após estas, terem sido secas ao ar e peneiradas por 2mm. A quantificação da matéria orgânica existente numa amostra é efectuada pela diferença entre o peso da amostra inicial e do resíduo resultante da queima desta numa mufla, a uma temperatura de 550°C durante 2h a fim, de se processar a combustão completa da amostra.

Neste processo, a matéria orgânica da amostra de solo é oxidada pelo oxigénio do ar, dando origem a dióxido de carbono e vapor de água. Como ambos os produtos são gasosos, a perda de massa traduz a quantidade de matéria orgânica existente na amostra que foi oxidada (Botelho da Costa, 2004). Este método pode conduzir a erros grosseiros, em geral por excesso, mas nalguns casos também por defeito, no entanto é um método relativamente rápido e simples de concretizar (Botelho da Costa, 2004).



## 4.5. Caracterização das substâncias húmicas do solo

### 4.5.1. Preparação das amostras de solo

Para fazer a caracterização química da matéria orgânica foi utilizada uma amostra composta de 2 meses de monitorização para os diferentes locais em estudo. Os meses seleccionados foram os meses de Novembro de 2008 (mês seco) e o mês de Fevereiro de 2009 (mês húmido). Das amostras recolhidas de cada transecto do respectivo mês foi retirado 2g de solo, obtendo-se 2 amostras compostas com 10g para os 4 locais em estudo. É de referir que a realização das análises químicas teve início no mês de Junho pelo que os meses foram seleccionados com base nos resultados obtidos até essa data.

### 4.5.2. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados para a extracção das substâncias húmicas foram de grau analítico. Todas as soluções necessárias à extracção foram obtidas ou por diluição ou por dissolução a partir do respectivo reagente utilizando água destilada.

Todas as soluções utilizadas para a espectroscopia de Ultravioleta- Visível (UV-Vis) e de espectroscopia de fluorescência molecular foram preparadas utilizando água destilada.

### 4.5.3. Extracção das substâncias húmicas

As substâncias húmicas foram extraídos e purificados de acordo com o método adoptado pela Sociedade internacional de Substâncias Húmicas (International Humic Substances Society-IHSS) aplicada para a obtenção de amostras de referência (IHSS, 2009). No entanto, foram introduzidas algumas modificações de modo a simplificar o método aplicado à extracção da matéria orgânica de solos florestais queimados e não queimados e fazer a adaptação às condições técnicas experimentais disponíveis.

A 2,5g de amostra de solo adicionou-se uma solução de NaOH 0,1M, sob atmosfera de azoto, de modo a obter uma suspensão de solo numa relação de 1g de solo: 10mL de solução. A suspensão foi agitada intermitentemente (30 minutos em

agitação-30 minutos em repouso) durante 4h, sob atmosfera de azoto. Após um repouso de 2h separou-se o sobrenadante, por decantação, ao qual se adicionou uma solução de HCl 0,1M a fim de, se ajustar o pH, neutralizando-se esta suspensão. Em seguida, procedeu-se à filtração utilizando filtros de 0,45µm. Para cada suspensão foi utilizado cerca de 3 a 4 filtros e demorou cerca de 2h, uma vez que esta solução apresentava muitas partículas suspensas que obstruíam os poros dos filtros.

#### **4.5.4. Caracterização das substâncias húmicas**

##### **4.5.4.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível**

Uma vez preparadas as amostras de solo em estudo foram obtidos os espectros de UV-Vis medidos num espectrofotómetro de UV-Vis 2501 PC Shimadzu entre 250 e 700nm, utilizando uma célula de quartzo com o percurso óptico de 1 cm, foi utilizada uma fenda de monocromador de 1 nm e à temperatura ambiente ( $25 \pm 1$  °C).

##### **4.5.4.2. Espectroscopia de Fluorescência Molecular**

Os espectros de fluorescência molecular foram traçados em modo síncrono num espectrofluorímetro FluoroMax-3 da HORIBA Jobin Yvon controlado através do software DataMax.

A aquisição dos espectros foi efectuada no modo S/R (sinal/referência) com o objectivo de corrigir as variações na intensidade da radiação de excitação uma vez que esta é dependente do comprimento de onda. Foi utilizada uma célula de quartzo, com um percurso óptico de 1 cm, sendo a iluminação da amostra feita num ângulo de 90 °C relativamente à face da célula onde é detectada a radiação de fluorescência.

A todos os espectros das amostras foi subtraído o espectro do branco para corrigir a dispersão de Raman. Para a obtenção do branco utilizou-se água ultra pura, água Milli-Q. Posteriormente, após todas as amostras apresentaram a mesma absorvância foram obtidos os espectros síncronos com um desfasamento entre os comprimentos de onda de excitação e de emissão ( $\Delta\lambda$ ) de 18 nm e de  $\Delta\lambda$  de 60 nm. Os espectros registados foram normalizados relativamente à banda de Raman da água.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Características do solo

As principais características dos solos para as áreas em estudo encontram-se apresentadas na Tabela 4. De acordo com os resultados obtidos verifica-se que o eucaliptal não queimado (ENQ) apresenta uma classe de textura franco-argila-arenosa enquanto o eucaliptal queimado (EQ) mostra uma classe de textura franco-arenosa. No caso do pinhal não queimado (PNQ) verifica-se que a classe de textura é franco-arenosa, enquanto que no caso do pinhal queimado (PQ) a textura é franco-argila-arenosa.

**Tabela 4** – Valores de matéria orgânica, % de areias, % de limos, % de argilas e textura dos solos.

	DENSIDADE APARENTE (kg.cm <sup>-3</sup> )	MATÉRIA ORGÂNICA(%) (n=5)	AREIAS(%) 2-0,05mm	LIMO(%) 0,05-0,002 mm	ARGILA(%) <0,002 mm	CLASSE DE TEXTURA (n=2)
ENQ	1,1	21,2	55,3	13,0	31,7	Franco-argila-arenosa
EQ	0,7	16,7	64,7	19,0	16,3	Franco-arenosa
PNQ	0,8	41,5	65,6	16,4	18,1	Franco-arenosa
PQ	0,6	40,2	52,6	19,2	28,2	Franco-argila-arenosa

Os solos não queimados, quer o ENQ quer o PNQ, apresentam uma elevada percentagem da fracção de areia 55% e 66%, respectivamente, seguindo-se a argila e por fim a fracção de limo. No que se refere aos solos queimados (PQ e EQ) verifica-se que a fracção de areias continua a ser a fracção mais elevada (65%), mas as fracções de

argila e limo apresentam ordens diferentes. No EQ a fracção de limo apresentou uma percentagem de 19% seguindo-se a fracção de argila com 16% enquanto que no PQ a fracção de argila foi superior a fracção de limo.

Ao compararmos os solos não queimados e queimados verificam-se algumas diferenças. Após o incêndio verificou-se que no EQ as fracções de areias e limo aumentaram, em termos relativos, enquanto que a fracção de argilas diminuiu. Estes resultados sugerem que as temperaturas originadas pelo incêndio tenham conduzido a agregação das partículas (maior percentagem de areias) (Varela, 2007). No caso do PQ verificou-se que após o incêndio as fracções de argila e limo aumentaram, em termos relativos, enquanto que a fracção de areias diminuiu. Estes resultados, de acordo com o referido anteriormente, apontam para que a temperatura atingida durante o incêndio tenha conduzido a desagregação das partículas (aumento das fracções mais finas) (Varela, 2007).

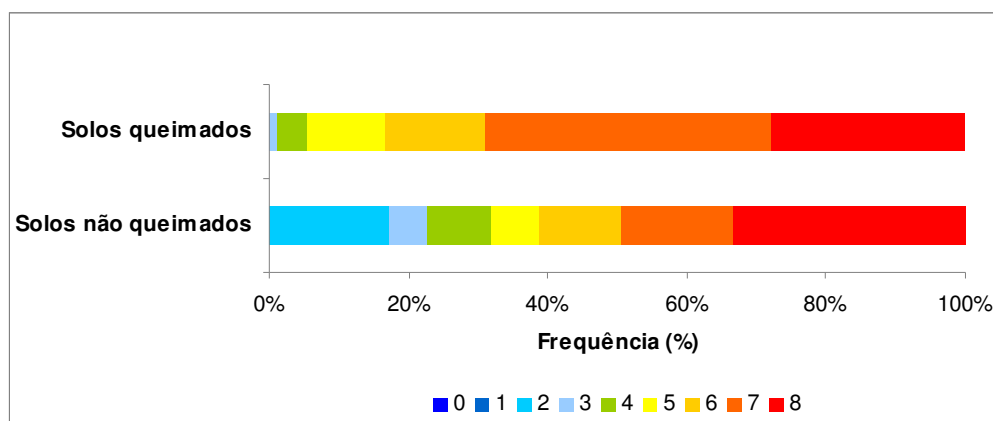
Relativamente à densidade aparente também se verificou algumas diferentes entre os locais em estudo. O ENQ e o PNQ apresentaram os valores de densidade aparente mais elevados,  $1,1 \text{ kg.m}^{-3}$  e  $0,8 \text{ kg.m}^{-3}$ , respectivamente. Por sua vez, o EQ e PQ apresentaram valores mais baixos comparativamente aos solos não queimados, com  $0,7 \text{ kg.m}^{-3}$  e  $0,6 \text{ kg.m}^{-3}$ , respectivamente. Constatou-se também que o valor da densidade aparente do ENQ encontra-se de acordo com o encontrado por Ferreira et al. (2000) em eucaliptais no norte-centro de Portugal.

Por último, para a matéria orgânica constatou-se que o ENQ e o PNQ apresentavam uma percentagem de 21% e 42%, respectivamente, enquanto que o EQ e PQ apresentavam valores mais baixos, respectivamente 17% e 40%. Tais resultados apontam que tenha ocorrido consumo de matéria orgânica. No entanto, verifica-se que a diminuição de matéria orgânica foi mais elevada no eucaliptal do que no pinhal, o que pode sugerir a uma maior severidade do incêndio nesta área.

## 5.2. Influência do incêndio na repelência à água dos solos

### 5.2.1. Variação temporal da repelência à água

Ao analisar os dados da frequência relativa da mediana das classes referentes aos solos não queimados com os solos queimados, no primeiro mês de monitorização (Novembro de 2008), verificou-se que cerca de 83% dos valores nos solos queimados apresentaram uma repelência entre muito forte a extremamente severo (Figura 9). Em contraste, os solos não queimados apresentaram cerca de 61% dos valores para o mesmo intervalo de severidade. Os resultados desta análise demonstraram que a repelência aumenta como uma consequência directa do fogo, o que está de acordo com outros estudos (Doerr et al., 1998, Varela et al., 2005, Arcenegui et al., 2008).



**Figura 9** – Frequência relativa (%) da mediana das classes de etanol para os solos não queimados (n=75) e solos queimados (n=90) três meses após o incêndio (Novembro de 2008).

A repelência dos solos não queimados durante o período de monitorização foi dominada pelas classes entre 0 e 3 (nenhuma e ligeira, respectivamente), enquanto que nos solos queimados foi entre 4 e 7 (moderado e muito forte) (Figura 10).

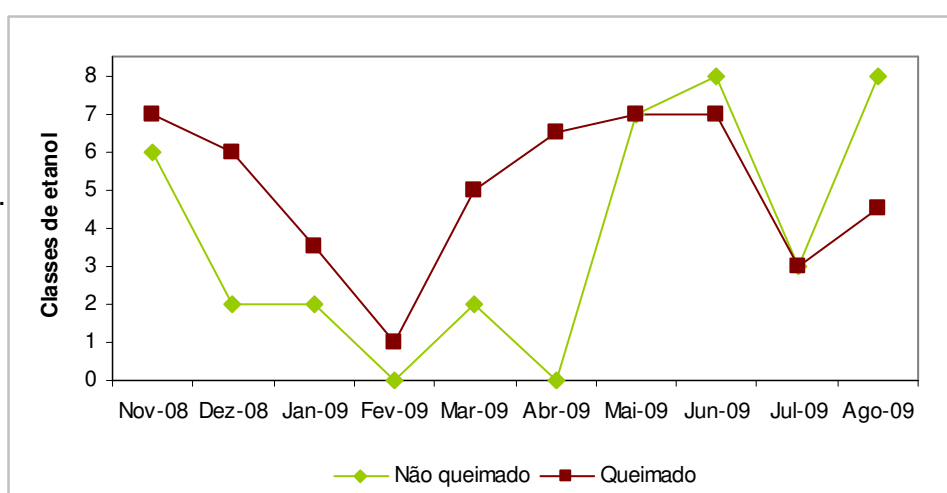
No mês de Novembro de 2008, os solos não queimados apresentavam valores de repelência classificada como muito forte (classe 6), mas que diminuiram até atingirem classes de nenhuma repelência no mês de Fevereiro de 2009. Para os meses seguintes a repelência voltou a reaparecer com valores de repelência entre ligeira a muito forte, com excepção do mês de Maio e Abril que não apresentou repelência (classe 2 e 0, respectivamente).



No caso dos solos queimados verifica-se que, durante o mês de Novembro e Dezembro a repelência foi muito forte (classe 7) decrescendo para valores de moderada a nenhuma para Janeiro e Fevereiro, respectivamente. A partir de Fevereiro até Junho de 2009 recuperou para valores de repelência entre forte a muito forte (classe 5 a 7). No mês seguintes verificou-se novamente um decréscimo para valores da repelência ligeira, voltando a aumentar para valores de repelência classificados como forte.

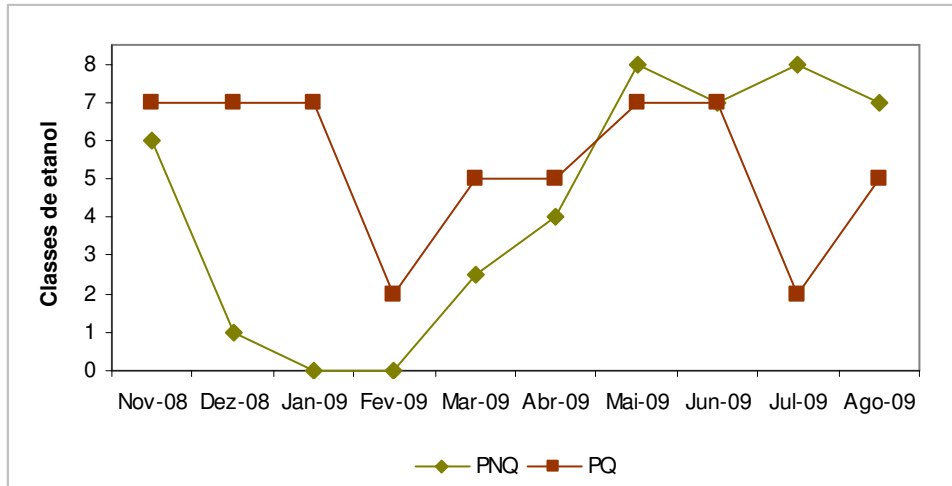
Ao compararmos ambos os solos não queimados e queimados verifica-se que, três meses após o incêndio (Novembro de 2008) a classe de repelência foi de muito forte (classe 6 e 7). De acordo com Doerr et al. (1996) e Varela et al. (2005) em áreas onde os solos são fortemente hidrófobos antes do incêndio, o fogo pode ter muito pouco efeito sobre a repelência, desde que a temperatura do solo permaneça abaixo do limiar da destruição de hidrofobia. Para os meses seguintes verificou-se que os valores de repelência nos solos queimados são superiores aos valores encontrados nos solos não queimados, com excepção dos meses de Junho e Agosto de 2009, sendo que no mês de Julho é igual. Estes resultados podem ser justificados pelo facto da repelência à água depender de outros factores, para além da temperatura e duração do incêndio, nomeadamente a textura do solo, matéria orgânica e o teor de humidade dos solos (Shakesby e Doerr, 2006).

Apesar de no mês de Novembro de 2008, os valores de repelência apresentarem a mesma classe de repelência (muito forte), os resultados ao longo do período de monitorização sugerem que o incêndio teve influência na repelência à água dos solos.

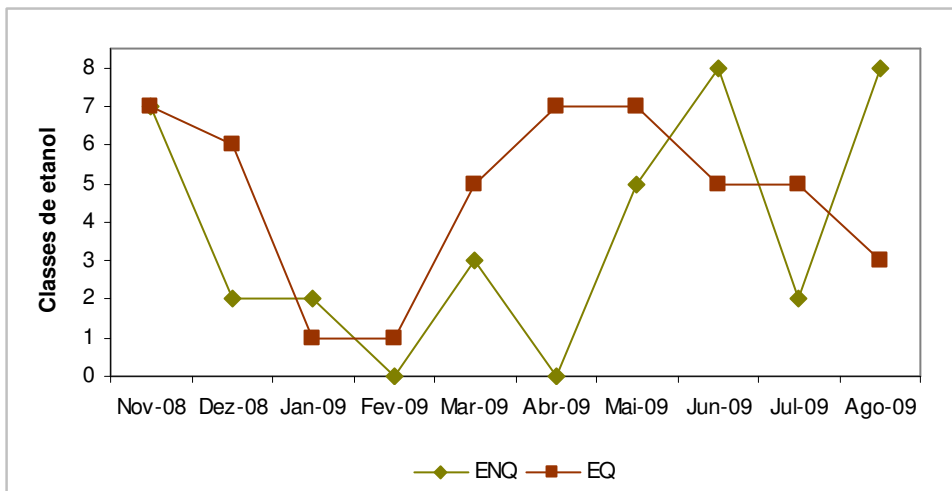


**Figura 10** -Variação temporal da mediana das classes de etanol para os solos não queimados e queimados.

Ao analisar os resultados da determinação do grau de repelência para os diferentes tipos de coberto do solo verificam-se algumas diferenças na repelência ao longo do período de monitorização, tal como se pode observar nas Figuras 11 e 12.



**Figura 11** – Variação temporal da mediana das classes de etanol para os solos de pinhal.



**Figura 12** – Variação temporal da mediana das classes de etanol para os solos de eucaliptal.

No pinhal não queimado (PNQ) verificou-se que no mês de Novembro apresentava valores de repelência muito forte (classe 6) desaparecendo nos meses seguintes, de Dezembro a Fevereiro de 2009. Após este período voltou a reaparecer, atingindo valores de repelência extrema (classe 8) até ao mês de Maio. Nos meses de que se seguirem verificou-se valores de repelência entre muito forte a extremo.

No pinhal queimado observou-se os valores de repelência mantiveram-se muito fortes de Novembro a Janeiro, desaparecendo no mês de Fevereiro (classe 2). Nos meses seguintes, até Junho, a repelência voltou a reaparecer atingindo valores de repelência classificados como muito forte. Em Julho verificou-se que a repelência voltou a desaparecer (classe 2) reaparecendo novamente no mês seguinte com uma repelência forte.

Ao compararmos ambos os locais, PNQ e PQ constatou-se que, três meses após o incêndio (Novembro), a repelência apresentava muito forte. Tal facto como foi referido anteriormente, já foi mencionado por Doerr et al. (1996) e Varela et al. (2005), que nas áreas onde os solos eram fortemente hidrófobos antes do incêndio, o fogo teve muito pouco efeito sobre a repelência. No entanto, verifica-se que a repelência é mais elevado no PQ do que no PNQ, com excepção dos meses de Maio a Agosto de 2009. Deste modo, os resultados obtidos sugerem que o incêndio teve influência na repelência à água dos solos.

É ainda de referir que, os graus de repelência encontrados revelaram uma variação sazonal. A repelência dos solos diminuía nos meses de Inverno devido ao maior teor de humidade nos solos, desaparecendo nos meses de Dezembro a Fevereiro no PNQ e em Fevereiro no PQ. Durante a primavera a repelência reaparece e atinge valores extremos, com excepção no PQ para o mês de Julho. Tal resultado pode ser justificados por outros factores externos pelos quais a repelência pode variar, nomeadamente o conteúdo de matéria orgânica.

No ENQ, no início da monitorização, os valores de repelência eram muito fortes (classe 7), desaparecendo até ao mês de Fevereiro. Nos meses seguintes verificou-se o reaparecimento atingindo valores extremos de repelência nos meses de Junho e Agosto, com excepção do mês de Abril e Julho onde não houve repelência.

No EQ verificou-se que durante os meses de Novembro a Dezembro a repelência apresentou valores muito fortes de repelência desaparecendo durante os meses de Janeiro e Fevereiro. Nos meses seguintes voltou a reaparecer atingindo valores de muito forte repelência (meses de Abril e Maio). De seguida verificou-se uma ligeira diminuição do grau de repelência (de muito forte para forte) sendo que no mês de Agosto a classe de repelência foi moderada.

Comparando ambos os solos (ENQ e EQ) verificou-se que, três meses após o incêndio (Novembro), tal como se verificou no pinhal, a classe de repelência foi a mesma



(muito forte). Contudo observou-se que os valores de repelência do EQ foram superiores aos do ENQ, com excepção de Janeiro a Fevereiro, Junho e Agosto. Como referido para o pinhal, estes resultados podem dever-se a outros factores que também afectam a repelência dos solos.

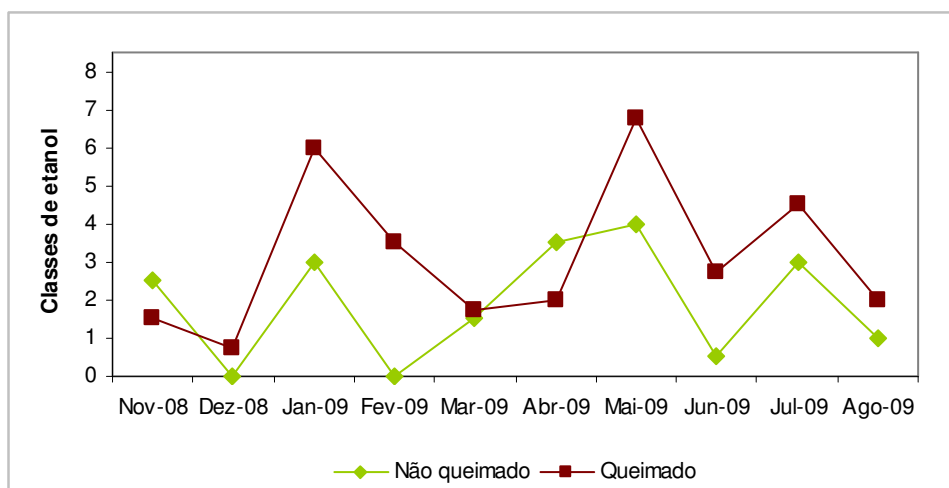
Os graus de repelência encontrados no eucaliptal revelaram uma variação sazonal, tal como foi verificado no pinhal. A repelência dos solos diminuía nos meses de Inverno devido ao maior teor de humidade nos solos, desaparecendo nos meses de Dezembro a Fevereiro no ENQ e de Janeiro a Fevereiro no EQ. Durante a primavera a repelência reaparece e atinges valores extremos.

Dos níveis de repelência encontrados, verificou-se estes foram ligeiramente mais elevados nos solos do pinhal do que do eucaliptal. No entanto, como foi verificado por alguns autores, os eucaliptais apresentaram elevados valores de repelência à água (Keizer et al., 2005, Leighton-Boyce et al., 2005; Varela et al., 2005).

É ainda de salientar, que os aumentos da repelência após o incêndio tem sido atribuídos à volatilização dos compostos hidrófobos na camada superficial de matéria orgânica e, posterior condensação nas superfícies das partículas do solo. A temperatura atingida durante o incêndio pode favorecer as ligações das substâncias hidrofóbicas às partículas do solo e torná-las quimicamente mais hidrofóbicas por pirólise.

### 5.2.2. Variação espacial da repelência à água

A variação espacial da repelência durante o período de monitorização, ao longo do transecto vertical de 20 m, para os solos não queimados e queimados encontra-se apresentado na Figura 13.

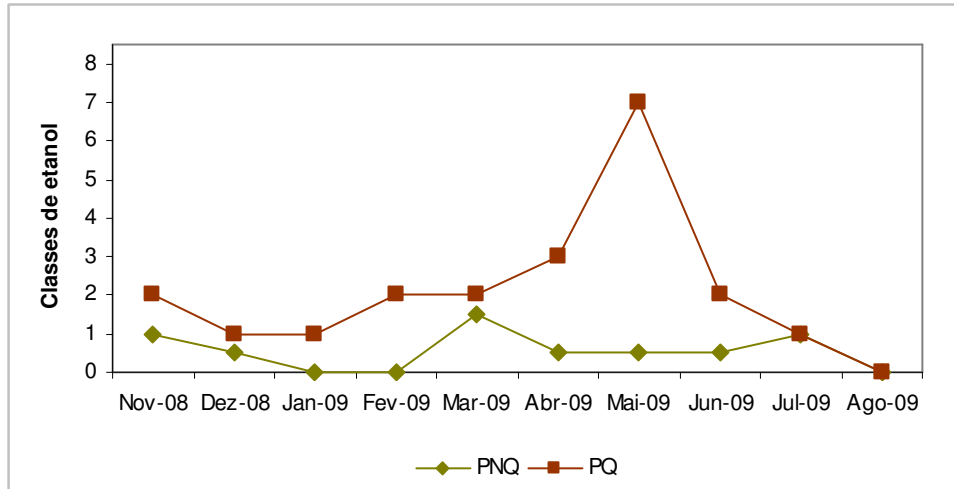


**Figura 13** – Variação temporal em intervalos inter-quartil das classes medianas de etanol para os solos não queimados e queimados.

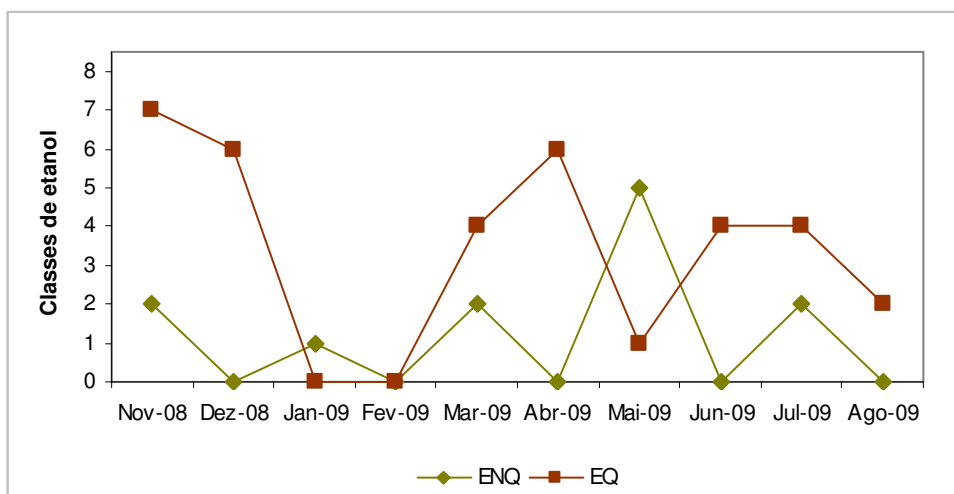
Nos solos não queimados a variabilidade espacial varia substancialmente ao longo do período de monitorização, com intervalos inter-quartil cobrindo toda a extensão entre as classes de 0 e 4, enquanto que para os solos não queimados varia entre as classes 1 e 7. Estes padrões temporais em intervalos inter-quartil são mais complexos do que os verificados com as classes medianas de etanol (Figura 10).

No mês de Novembro verifica-se que o intervalo inter-quartil das classes de etanol é de 3 enquanto que nos solos queimados foi de 2, contrariamente ao verificado pelas medianas das classes de etanol que apresentavam a mesma classe de repelência (repelência muito forte). Observa-se ainda, que ao contrário do que foi observado na Figura 10, os solos não queimados e queimados apresentam o mesmo comportamento, ou seja quando aumenta ou diminui o intervalo inter-quartil das classes de repelência nos solos não queimados também se verifica o mesmo para os solos queimados.

Ao analisar a variação temporal da repelência durante o período de monitorização para os diferentes tipos de coberto do solo verificam-se algumas diferenças, tal como se pode observar nas Figuras 14 e 15.



**Figura 14** – Variação temporal em intervalos inter-quartil das classes medianas de etanol para os solos de pinhal.



**Figura 15** – Variação temporal em intervalos inter-quartil das classes medianas de etanol para os solos de eucaliptal.

No PNQ verifica-se que a variabilidade espacial varia substancialmente ao longo do período de monitorização, com intervalos inter-quartil cobrindo toda a extensão entre as classes de 0 e 2, enquanto que para o PQ varia entre as classes 1 e 3, com a excepção do mês Maio que apresentou um intervalo inter-quartil de 7.

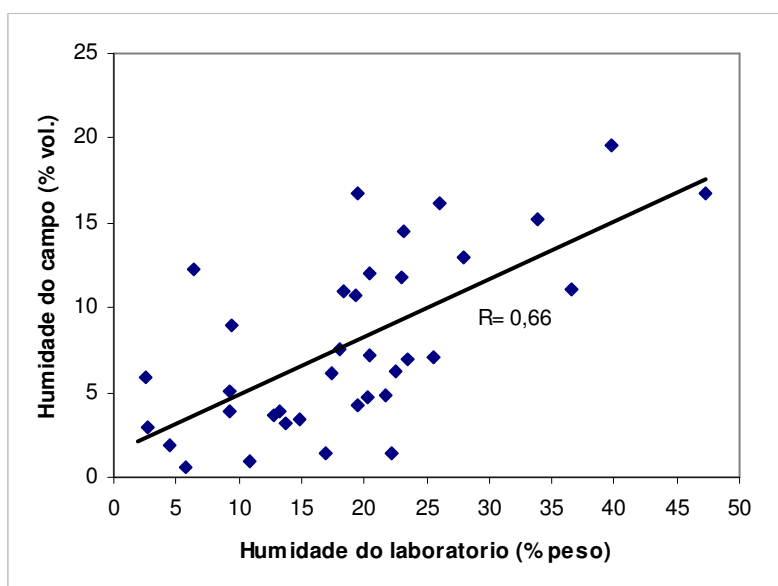


No ENQ verifica-se que a variabilidade espacial varia substancialmente ao longo do período de monitorização, com intervalos inter-quartil cobrindo toda a extensão entre as classes de 0 e 2, com excepção do mês de Maio que apresentou um intervalo inter-quartil de 7. Já no que se refere ao EQ a variabilidade espacial varia substancialmente entre intervalos inter-quartil de 0 e 7. Observou-se para o EQ que para os meses de Novembro e Dezembro os intervalos inter-quartil coincidem com as classes medianas, e que a para os meses seguintes o comportamento inter-quartil foi semelhante (Figura 12).

### 5.2.3. Relações entre a repelência e outras propriedades do solo

#### 5.2.3.1. Relação com a humidade

A humidade foi determinada por dois métodos diferentes, no campo utilizou-se uma sonda EC-5 Soil Moisture Sensor ligada a HH2 ThetaMeter (Delta TDevices Ltd.) e no laboratório determinou-se utilizando o método gravimétrico. A correlação entre os dois métodos revelou-se elevada, com  $r=0,66$ , tal como se pode observar na Figura 16. Contudo, no campo nem sempre se conseguiram medir os teores de humidade, principalmente nos solos dos eucaliptais onde o solo se apresentava bastante “solto” e com pedras que dificultava a leitura. Outra falha a referir é a inexistência de valores em ambos os solos para o mês de Julho de 2009, o que de alguma forma inviabiliza o valor de correlação obtido. Assim, para a análise da influência do incêndio e, posterior comparação com a repelência à água dos solos foram considerados os teores de humidade determinados pelo método gravimétrico.

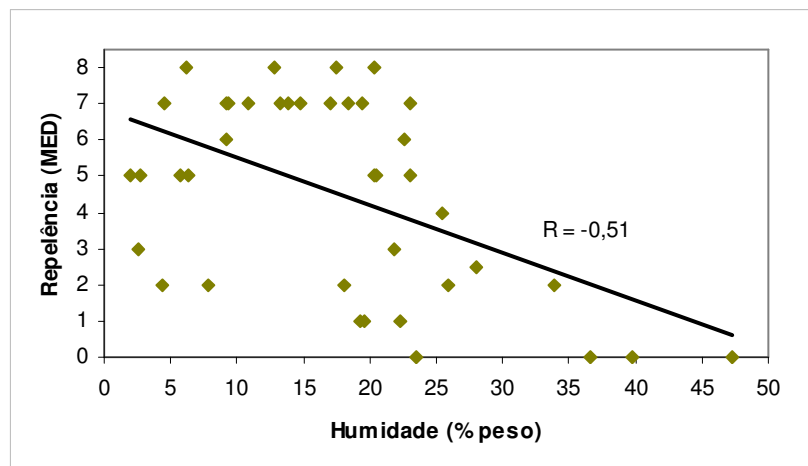


**Figura 16** – Relação entre a média da humidade do laboratório (%peso) (n=40) e a média da humidade no campo (n=36) (%vol.)

Ao relacionar os dados da média do conteúdo de humidade para todos os dados das áreas de estudo com as medianas das classes de etanol verifica-se que existe uma relação inversa entre estes parâmetros ( $r=-0,51$ ,  $n=40$ ). Este coeficiente de correlação não é muito elevado e a relação entre estes parâmetros não é muito evidente, tal como

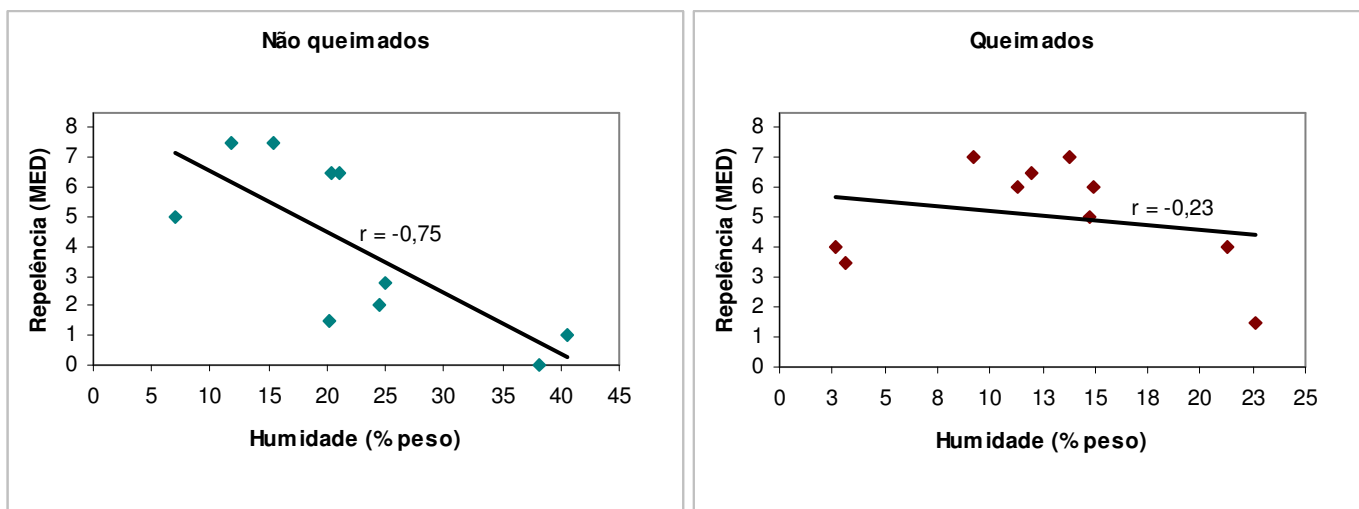


se pode observar na Figura 17. Observou-se ainda que acima de 25% de teor de humidade no solo a repelência tem tendência a diminuir até desaparecer a partir de 35%. De acordo com os estudos realizados por Doerr e Thomas (2000), Leighton-Boyce et al. (2005) e Keizer et al. (2005) que verificaram uma forte relação entre a repelência em condições secas e o seu desaparecimento em condições húmidas, constataram que o teor de humidade por si só é insuficiente para explicar as flutuações temporais na repelência.



**Figura 17** – Relação entre a média da humidade (%peso) e a mediana das classes de etanol (n=40).

Ao analisarmos a humidade em função dos solos não queimados e queimados verifica-se que, esta relação é mais elevada nos solos não queimados ( $r=-0,71$ ) enquanto que nos solos queimados apresenta-se mais baixa ( $r=-0,23$ ) (Figura 18). Uma fraca relação entre estes dois parâmetros também foi encontrada por Keizer et al. (2008) na camada de 0-5 cm do solo em duas áreas áridas de eucaliptal na região centro de Portugal.

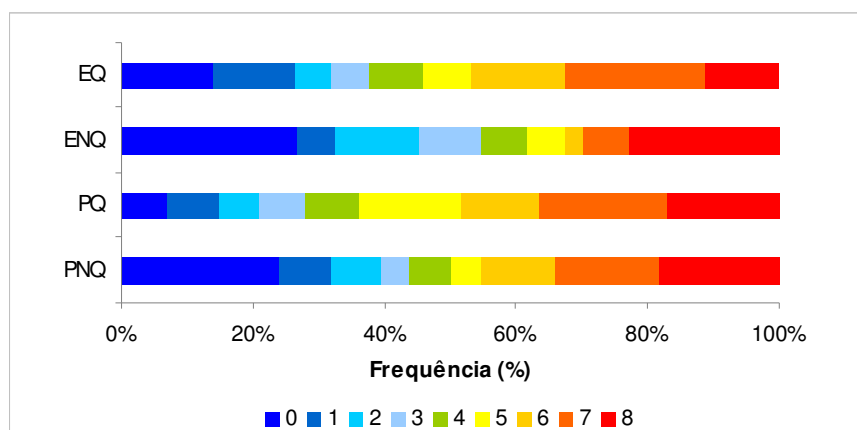


**Figura 18** – Relação entre a média da humidade (%peso) e a mediana das classes de etanol para os solos não queimados e queimados.

### 5.2.3.2. Relação com o coberto do solo

A relação entre o tipo de vegetação e a repelência à água dos solos foi avaliado utilizando o teste estatístico de Kruskal-Wallis. O resultado do teste permitiu verificar que não existem diferenças significativas entre as classes das medianas de etanol e os diferentes tipos de coberto de solo ( $n=10$ ,  $p < 0,741$ ). No entanto, de acordo com a Figura 19 é possível estabelecer a seguinte ordem decrescente de repelência nos solos estudados em função do coberto de solo: PQ > EQ > PNQ > ENQ. De acordo com Tessler, et al (2008) o PQ pode apresentar um grau de repelência mais elevado devido ao facto das agulhas de pinheiro contêm resina que produz repelência mesmo em áreas não ardidas.

De acordo com Tessler, et al (2008) a ocorrência da repelência tem sido associada a certos tipos de vegetação ou espécies de plantas e que algumas espécies podem induzir a repelência à água apenas após um incêndio. O mecanismo da entrada das substâncias hidrofóbicas no solo também não é muito conhecido, embora algumas das principais razões referidas se relacionem com a decomposição das plantas ou actividade biológica da própria raiz.



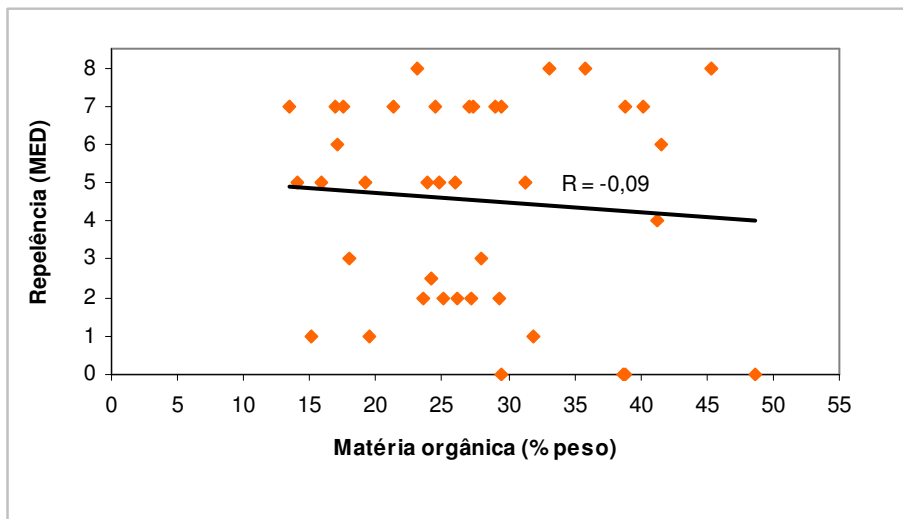
**Figura 19** – Frequência relativa (%) da mediana das classes de etanol para os solos PNQ (n=276), PQ (n=450), ENQ (n=450) e EQ (n=450).

### 5.3. Influência do conteúdo da matéria orgânica e as suas propriedades químicas na repelência à água dos solos

#### 5.3.1. Conteúdo da matéria orgânica

Ao relacionar os resultados obtidos da repelência com a matéria orgânica, para os solos não queimados e queimados, verifica-se o coeficiente de correlação é muito baixo ( $r=-0,09$ ) (Figura 20). Assim, não é possível estabelecer qualquer relação entre a repelência à água dos solos e a matéria orgânica. Isto pode dever-se ao facto de que o efeito do incêndio na repelência à água não se relacione com as variações no conteúdo da matéria orgânica mas sim com as variações da composição da mesma. De facto, um grande número de compostos orgânicos pode ser alterados pelo aquecimento do solo durante o incêndio (Varela et al 2005). Neste sentido, as mudanças na composição da matéria orgânica após os incêndios florestais, que têm sido estudadas em solo galego por Fernandez et al. (1997), de acordo com Varela et al. (2005), sugerem que todos os componentes da matéria orgânica são afectadas pela passagem do fogo, mas não da mesma maneira e com a mesma intensidade. Os compostos mais afectados são por esta ordem os hidrosolúveis, celulose e outros carboidratos e, lipídios, enquanto a lignina aumenta proporcionalmente. Do ponto de vista da humificação, a fracção mais afectada é a matéria orgânica não humificada, por isso aumenta o grau de humificação após o fogo.

De acordo com Rodriguez-Alleres (2006) as relações estabelecidas entre o teor de matéria orgânica e a repelência à água dos solos são muito variáveis. Embora frequentemente se tenha estabelecido uma correlação positiva, nalguns solos também foram encontradas correlações negativas ou mesmo nenhuma correlação entre ambas as variáveis. Tal facto pode dever-se a que a mínima quantidade de compostos hidrófobos necessários para causar repelência não seja proporcional a quantidade real de matéria orgânica presente no solo. Deste modo, muitos pesquisadores concluíram dos seus estudos que não é a quantidade, mas o tipo de matéria orgânica que determina a severidade da repelência à água dos solos. Assim, o teor de matéria orgânica não é suficiente para relacionar a persistência e o grau de repelência à água, mas a qualidade da matéria orgânica



**Figura 20** – Relação entre a média da matéria orgânica (%peso) e a mediana das classes de etanol (n=40).

### 5.3.2. Caracterização das substâncias húmicas: Espectroscopia de Ultravioleta-Visível e Fluorescência Molecular

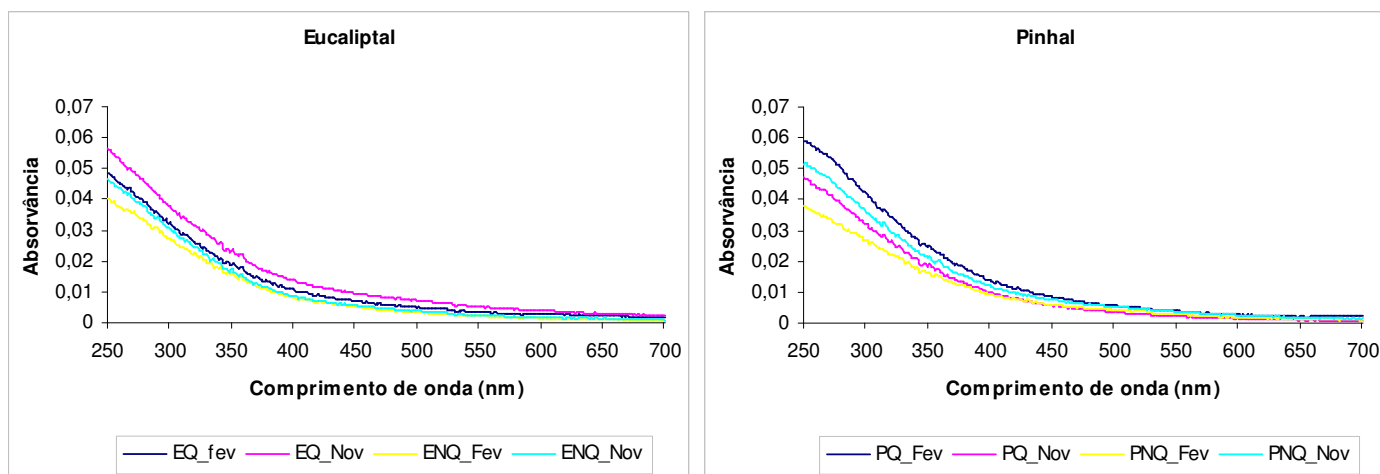
A obtenção dos espectros de UV-Vis e dos espectros síncronos para os diferentes solos em análise apresentou algumas dificuldades. Inicialmente, numa primeira tentativa, obtiveram-se os espectros de UV-Vis, entre os comprimentos de onda 250 nm e 800 nm, das substâncias húmicas extraídas das amostras de solo sem qualquer diluição. Estes apresentaram absorvâncias elevadas o que evidencia que a concentração das amostras era muito elevada e para os comprimentos de onda mais baixos saturava o detector do espectrofotómetro (Figura A.1). Procedeu-se à diluição das amostras de modo a que as absorvâncias lidas não ultrapassassem o valor de 1,0.

Para as leituras de fluorescência procedeu-se à diluição das amostras de modo a que a absorvância a 250 nm fosse exactamente de 0,03, uma vez que tal como sucedeu nos espectros de Ultravioleta-Vísivel, numa primeira tentativa apresentaram intensidade de fluorescência elevados, o que evidencia que a concentração das amostras era elevada (Figura A.2 e Figura A.3). Deste modo, para cada amostra fez-se uma recta de calibração da absorvância a 250 nm, em função da diluição, o que permitiu a determinação exacta da diluição necessária para obter a mesma absorvância de 0,03. Uma vez que todas as amostras apresentavam a mesma absorvância a 250 nm e por conseguinte a mesma concentração em matéria orgânica, foram lidos os respectivos espectros síncronos.

### 5.3.2.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

Os espectros de UV-Vis, representativos das substâncias húmicas extraídas dos solos em análise nos dois meses em estudo estão presentes na Figura 21. Estes exibem um decréscimo da absorvância com o aumento do comprimento de onda. Este comportamento é típico das substâncias húmicas (Chen et al., 2002; Shirshova et al., 2006; Rocha, 2007).

Os espectros dos diferentes usos de solo e para os respectivos meses em análise são semelhantes entre si na sua forma apresentando umas ligeiras diferenças na absorção.



**Figura 21** – Espectros de UV-Vis das substâncias húmicas nos diferentes usos de solo e nos respectivos meses.

As substâncias húmicas, geralmente apresentam uma forte absorvância no UV-Vis, particularmente na região UV devido à presença de cromóforos aromáticos e/ou outros compostos orgânicos (Chen et al., 2002).

De facto, a absorvância a 250-260 nm é geralmente usada para determinar a abundância relativa do teor de compostos aromáticos da matéria orgânica natural uma vez que, a absorção nesta região de comprimento de onda é atribuída a transições electrónicas, do tipo de  $\pi - \pi^*$ , em estruturas como as que se encontram no presente estudo, como por exemplo, em compostos fenólicos, ácido benzóico e hidrocarbonetos aromáticos polícíclicos (Mendonça et al., 2004). No entanto, devido à enorme heterogeneidade do material húmico e, por isso, à presença de inúmeras espécies

cromóforas, os espectros de UV-Vis são pouco resolvidos produzindo pouca informação que possa ser interpretável (Rocha, 2007). Deste modo, o uso desta técnica espectroscópica centra-se essencialmente no cálculo de razões entre absorvâncias a diferentes comprimentos de onda sendo estes parâmetros característicos das diferentes frações de matéria orgânica natural e de substâncias húmicas de diferentes origens.

As razões mais utilizadas são as do coeficiente entre as absorvâncias a 250 nm e 365 nm, vulgarmente designado por  $E_2/E_3$  e entre as absorvâncias a 465 nm e 665 nm, denominado por  $E_4/E_6$ .

A relação  $E_2/E_3$  tem sido utilizada em alguns estudos limnológicos como indicador de humificação (decomposição da matéria orgânica) (Peuravuori e Pihlaja, 1997; Mendonça et al., 2004), enquanto que a razão  $E_4/E_6$  é independente da concentração e tem vindo a ser relacionado com o tamanho molecular, o grau de insaturação e o grau de condensação aromática (Chen et al., 2002). No entanto, a relação com estas características estruturais não é, no entanto, tão linear sendo fonte de controvérsia entre estudos da literatura até porque a estrutura dos cromóforos que absorvem radiação a comprimentos de onda altos (> 500 nm) ainda não é totalmente conhecida.

Na Tabela 5 encontra-se apresentado para cada amostra em estudo as absorvâncias medidas e as respectivas razões.

**Tabela 5** – Valores das absorvâncias e as razões entre os comprimentos de onda para as respectivas amostras.

	MÊS	$A_{250}$	$A_{365}$	$A_{465}$	$A_{665}$	$E_2/E_3$	$E_4/E_6$
ENQ	Nov.	0,0467	0,0137	0,0051	0,0011	3,41	4,64
	Fev.	0,0402	0,0130	0,0045	0,0010	3,09	4,50
PNQ	Nov.	0,0471	0,0155	0,0050	0,0008	3,04	6,25
	Fev.	0,0592	0,0210	0,0074	0,0021	2,82	3,52
EQ	Nov.	0,0563	0,0192	0,0088	0,0028	2,93	3,14
	Fev.	0,0484	0,0156	0,0124	0,0020	3,10	6,20
PQ	Nov.	0,0516	0,0180	0,0069	0,0014	2,87	4,93
	Fev.	0,0377	0,0141	0,0052	0,0012	2,67	4,33

Como se pode verificar na tabela 5 as absorvâncias lidas para os comprimentos de onda a 465 nm e 665 nm apresentam valores muito baixos, o que evidenciam que possam estar afectados de erros de medição. Uma vez, que devido à escassez de tempo não foi possível repetir as diluições necessárias de modo a obter valores de absorvância superiores, não foram considerados os resultados obtidos para a razão  $E_4/E_6$ . Contudo, de acordo com Peuravuori e Pihlaja (1997), a razão entre os comprimentos de onda 250 e 365 nm,  $E_2/E_3$ , é mais eficiente para determinar o grau de aromaticidade dos compostos, sendo inversamente proporcional ao grau de aromaticidade e ao peso molecular das substâncias húmicas solúveis.

No ENQ observou-se uma ligeira diminuição na razão  $E_2/E_3$ , de 3,41 para 3,09 entre o mês de Novembro e Fevereiro, o que sugere que aumentou a quantidade de compostos aromáticos condensados. No caso do EQ verificou-se o contrário, ou seja entre o mês de Novembro e o mês de Fevereiro a razão aumentou ligeiramente. Tais resultado sugere a existência de partículas de baixo tamanho e peso molecular e, um baixo grau de humificação da matéria orgânica do solo (Chen et al., 2002). Assim, poderá ter ocorrido um incremento da actividade microbiana que leva à formação de compostos de baixo peso molecular e conduzir à recuperação do solo.

Ao compararmos ambos os solos observou-se que após o incêndio (Novembro) ocorreu uma diminuição desta razão, o que evidencia uma maior quantidade de compostos aromáticos condensados, que se podem associar à humificação da matéria orgânica ou maior destruição da matéria orgânica não aromática, ou seja a matéria orgânica menos resistente termicamente. No entanto, no mês de Fevereiro não existem diferenças na razão, pelo que sugere que o solo recuperou quimicamente as suas características.

No PNQ tal como se verificou no ENQ ocorreu uma ligeira diminuição na razão  $E_2/E_3$ , de 3,04 para 2,82, entre o mês de Novembro e Fevereiro. No caso do PQ, verificou-se o contrário do que se verificou no EQ, ou seja esta razão diminui entre o mês de Novembro e o mês de Fevereiro. Tal resultado sugere uma diminuição da actividade microbiana, devido às baixas temperaturas, o que fez diminuir a quantidade de compostos de baixo peso molecular produzidos essencialmente pela actividade referida (Chen et al., 2002). Ao compararmos ambos os solos, PNQ e PQ verificou-se que após o incêndio ocorreu o aumento de compostos aromáticos continuando aumentar



ligeiramente até Fevereiro. As razões que justificam estes resultados são semelhantes às referidas anteriormente.

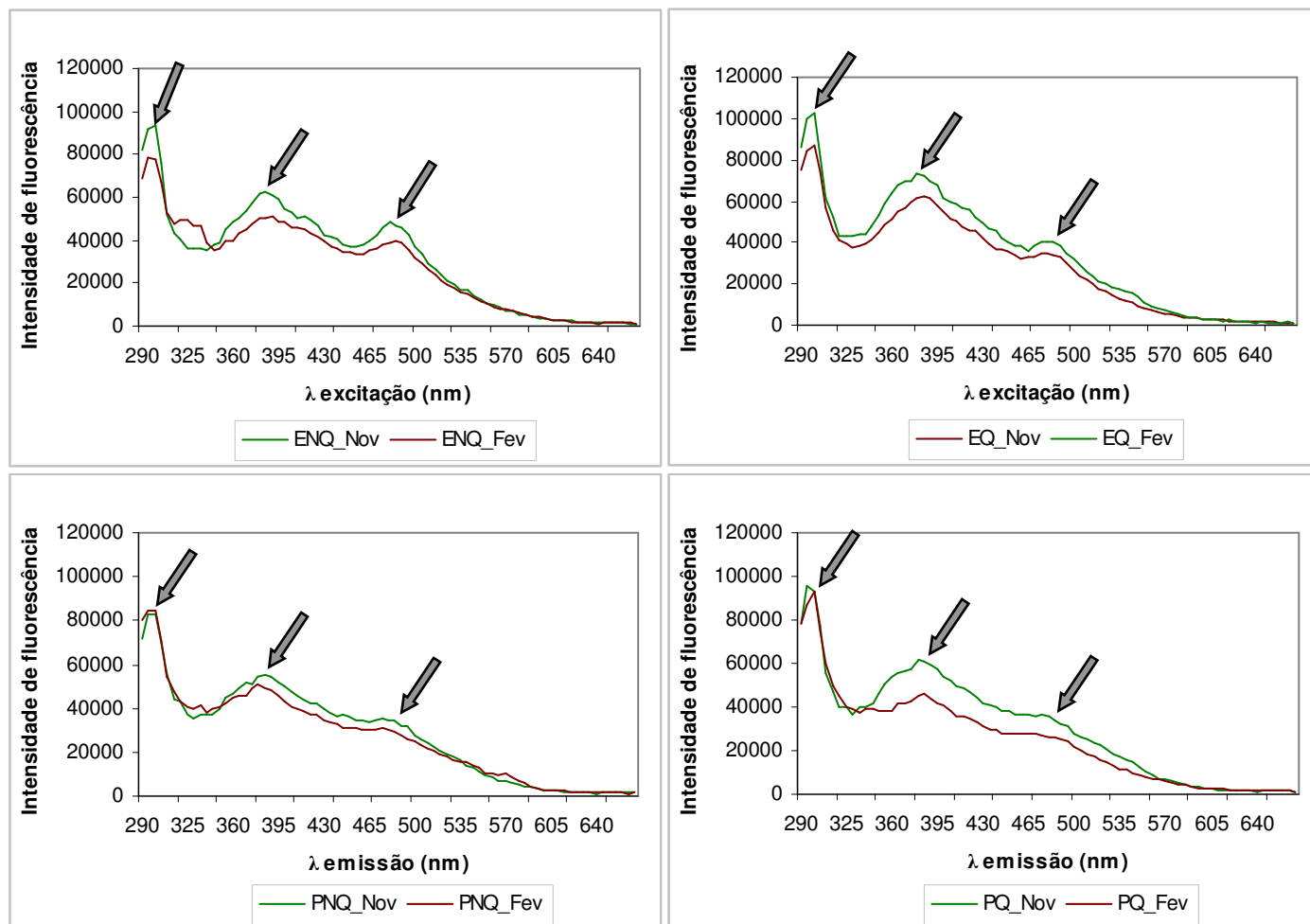
Ao compararmos ambas as razões para os solos queimados, EQ e PQ verificou-se que o pinhal o que apresenta razões mais baixas o que sugere que este solo possui matéria orgânica de maior massa molecular e maior condensação aromática. No entanto, estas diferenças de razões nos solos não são muito elevadas o que permite concluir que ambos os solos, apresentem compostos orgânicos que conferem o aumento das propriedades hidrofóbicas após o incêndio, o que conseqüentemente aumenta a repelência à água.

### 5.3.2.2. Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Os espectros de fluorescência resultam da contribuição de diferentes fluoróforos, principalmente compostos aromáticos e/ou cadeias de hidrocarbonetos alifáticos insaturados presentes nas moléculas tais como por exemplo, os ácidos fúlvicos ou ácidos húmicos (Hur et al., 2009). Deste modo, a espectroscopia de fluorescência molecular tem sido utilizada como uma técnica para a classificação e distinção entre substâncias húmicas de diversas origens e naturezas (Chen et al., 2002).

Neste trabalho fizeram-se espectros síncronos, os quais correspondem à determinação da intensidade de fluorescência efectuando o varrimento em simultâneo de uma determinada gama de comprimentos de onda de excitação e de emissão que se encontram desfasados entre si por um valor constante de  $\Delta\lambda = \lambda_{\text{emissão}} - \lambda_{\text{excitação}}$ . Os espectros síncronos de fluorescência têm demonstrado ser mais vantajosos, uma vez que apresentam uma melhor sensibilidade e melhor resolução dos picos, em comparação com os espectros convencionais de emissão de fluorescência (Chen et al., 2002). Os espectros síncronos foram obtidos com um desfasamento entre os comprimentos de onda de excitação e emissão ( $\Delta\lambda$ ) de 18 e 60 nm.

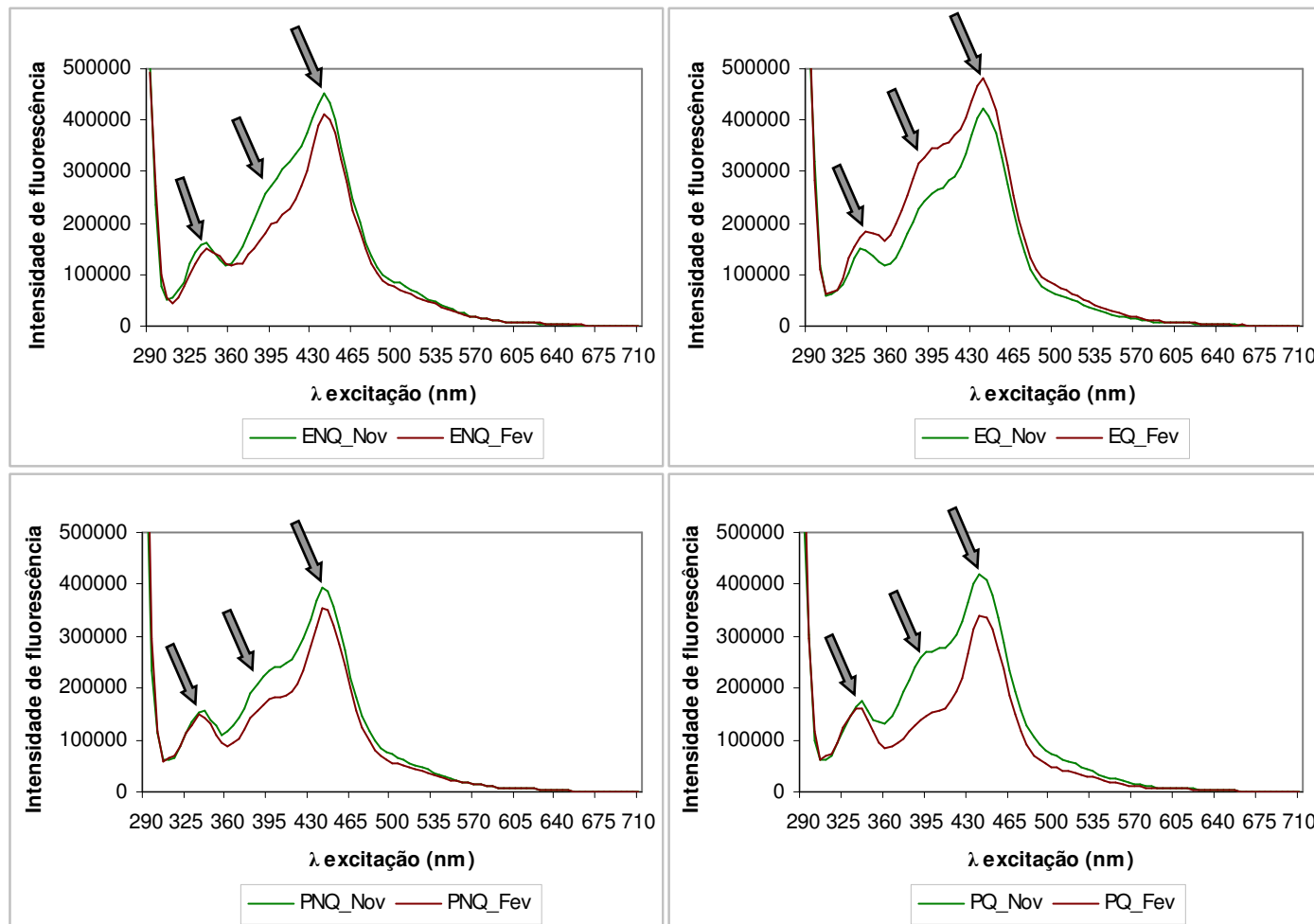
A Figura 22 mostra os espectros síncronos de fluorescência molecular, para o  $\Delta\lambda = 18$  nm, das amostras em estudo, na gama de comprimentos de onda de excitação entre 272-650 nm, com um incremento de 5 nm.



**Figura 22** – Espectros síncronos com  $\Delta\lambda = 18$  nm das amostras de ENQ, EQ, PNQ e PQ para os meses de Novembro e Fevereiro.

Os espectros síncronos para os 4 locais em análise e respectivos períodos apresentam um comportamento muito semelhante e onde são visíveis claramente 3 bandas, uma entre 295-300nm, 380-385nm e 470-485nm. A primeira banda (295-300nm) está associada com a presença de matéria proteica e/ou aminoácido ligados aos ácidos húmicos (Hur et al., 2009). A segunda banda (380-385nm) está associado à existência de compostos policíclicos aromáticos com três a quatro anéis de benzeno fundidos e/ou 2-3 sistemas conjugados de estruturas alifáticos insaturadas (Santín, et al., 2008). Por fim, a última banda (470-485nm) destaca a contribuição reduzida dos compostos orgânicos altamente condensados de ácidos fúlvicos. Estes compostos orgânicos condensados são geralmente atribuídos a lenhina ou compostos do tipo lenhina, encontrados frequentemente em ácidos fúlvicos dos solos (Santín, et al., 2008).

Na Figura 23 encontra-se os espectros síncronos de fluorescência molecular para o  $\Delta\lambda = 60$  nm das amostras em estudo, na gama de comprimentos de onda de excitação entre 230-650nm, com um incremento de 5 nm.



**Figura 23** – Espectros síncronos de  $\Delta\lambda = 60$  nm das amostras de ENQ, EQ, PNQ e PQ para os meses de Novembro e Fevereiro.

Os espectros síncronos para as amostras das áreas em análise e respectivos períodos apresentam um comportamento muito semelhante e onde são visíveis claramente 3 bandas, a 340nm, 390-400nm e 440-445nm. De acordo com Coble (1996) a fluorescência observada a 340nm está associado ao aminoácido triptofano e material proteico que o contenha. Os dois restantes picos são indicativos das substâncias húmicas que ocorre na região de 440-480nm, no entanto, esta pode ser influenciada pela policondensação entre carbonilos e amins ou estruturas fenólicas (Chen et al., 2003).

De acordo com Shirshova et al. (2009) os picos que aparecem na zona de menor comprimento de onda representam fracções de ácidos fúlvicos com menor grau de aromaticidade, enquanto que os picos referentes a maiores comprimentos de onda são associados à policondensação de estruturas fenólicas aromáticas tais como os ácidos húmicos.

Para uma melhor diferenciação das amostras, alguns autores calculam razões entre as intensidades ou áreas de diferentes bandas. Essas razões são índices estruturais, por vezes considerados indicadores do grau de humificação das substâncias húmicas. Kalbitz et al. (1999) calcularam, a partir de espectros síncronos com  $\Delta\lambda = 18\text{nm}$ , as razões  $I_{400}/I_{360}$  (intensidade a  $\lambda_{\text{excitação}}=400\text{ nm}$  / intensidade a  $\lambda_{\text{excitação}}=360\text{ nm}$  de) e  $I_{470}/I_{360}$  (intensidade a  $\lambda_{\text{excitação}}=470\text{ nm}$  / intensidade a  $\lambda_{\text{excitação}}=360\text{ nm}$ ) afirmando que estas razões são uma medida do grau de policondensação aromática da matéria orgânica dissolvida (Rocha, 2007).

Estes autores atribuem o desvio da banda que apresenta a intensidade de fluorescência máxima, de comprimentos de onda mais baixos para comprimentos de onda mais altos, a um aumento do número de sistemas aromáticos condensados e/ou de sistemas alifáticos insaturados conjugados que possuem um elevado grau de ressonância, o que pode ser indicador de um aumento da humificação do material.

Fuentes et al. (2006), nos seus estudos, determinaram várias razões de intensidade para os diferentes pares de comprimentos de onda, utilizando tanto os espectros de emissão como os espectros síncronos. Um dos índices calculados tem como base o índice definido por Kalbitz et al. (1999) para espectros síncronos com  $\Delta\lambda = 18\text{ nm}$ , embora Fuentes et al. (2006) tenham determinado esse índice através de espectros síncronos com  $\Delta\lambda = 55\text{ nm}$  (próximo do  $\Delta\lambda$  usado no presente trabalho) e aos comprimentos de onda de 350 nm e 480 nm ( $I_{350}/I_{480}$ ).

No presente estudo foram determinadas, para o  $\Delta\lambda = 18\text{ nm}$ , as razões entre as intensidades 295-300 nm a 380-385nm ( $I_{295-300}/I_{380-385}$ ) e 380-385nm a 470-480nm ( $I_{380-385}/I_{470-480}$ ) e, para o  $\Delta\lambda = 60\text{nm}$  entre as intensidades 390-400nm a 340 nm ( $I_{390-400}/I_{340}$ ) e 440-445nm a 390-400nm ( $I_{440-445}/I_{390-400}$ ). Foram escolhidos estes comprimentos de onda pois são as bandas mais intensas nos espectros das amostras. Os índices calculados, quer para o  $\Delta\lambda = 18\text{ nm}$  quer para o  $\Delta\lambda = 60\text{nm}$ , encontram-se compilados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Razões de intensidade de fluorescência para os comprimentos de onda de emissão máximos dos espectros síncronos com  $\Delta\lambda=18$  nm e  $\Delta\lambda=60$  nm para cada amostra em estudo.

	Mês	$\Delta\lambda = 18$ nm		$\Delta\lambda = 60$ nm	
		$I_{295-300}/I_{380-385}$	$I_{380-385}/I_{470-480}$	$I_{390-400}/I_{340}$	$I_{440-445}/I_{390-400}$
ENQ	Nov.	1,5	1,3	1,6	1,7
	Fev.	1,5	1,3	1,3	2,1
PNQ	Nov.	1,5	1,6	1,5	1,6
	Fev.	1,7	1,6	1,2	1,9
EQ	Nov.	1,4	1,8	1,7	1,6
	Fev.	1,4	1,8	1,9	1,4
PQ	Nov.	1,6	1,7	1,5	1,6
	Fev.	2,0	1,7	0,9	2,2

Para o  $\Delta\lambda = 18$  nm, nas amostras de eucaliptal não queimado (ENQ) não se observou diferenças entre o mês de Novembro e Fevereiro, uma vez que os dois índices calculados permaneceram constantes, 1,5 e 1,3, respectivamente. No caso do solo queimado (EQ) verifica-se que os índices determinados permanecem constantes também entre o mês de Novembro e o mês de Fevereiro. No entanto, ao compararmos ambos os solos de eucaliptal queimado e não queimado verifica-se alterações. Observando as razões  $I_{295-300}/I_{380-385}$  verifica-se que após o incêndio houve uma ligeira diminuição dessas razões de intensidade de fluorescência (1,5 para 1,4) o que evidencia uma menor quantidade relativa de compostos orgânicos fluorescentes a 295-300 nm, pelo que podemos concluir que houve uma diminuição de matéria proteica e/ou aminoácidos ligados aos ácidos húmicos (Hur et al., 2009).

No que se refere às razões  $I_{380-385}/I_{470-480}$  verificou-se o contrário, ou seja observou-se um aumento relativo dos compostos que fluorescem a 380-385 nm relativamente aqueles que fluorescem a 470-480 nm, o que evidencia uma maior resistência à decomposição térmica dos compostos policíclicos aromáticos com três a quatro anéis de benzeno fundido e/ou 2-3 sistemas conjugados de estruturas alifáticos insaturados. Este aumento também pode sugerir o enriquecimento do material húmico em componentes com maior grau de policondensação aromática ou maior grau de conjugação  $\pi$ , maior tamanho molecular e mais humificados (Kalbitz et al., 1999; Rocha, 2007).

Relativamente ao pinhal não queimado (PNQ) verifica-se que na razão  $I_{295-300}/I_{380-385}$  ocorreu um ligeiro aumento do mês de Novembro para o mês de Fevereiro (1,5 para

1,7) no entanto, a razão  $I_{380-385}/I_{470-480}$  permaneceu constante. No pinhal queimado (PQ) também se observou, que a razão  $I_{295-300}/I_{380-385}$  teve um aumento (1,6 para 2,0) e, que a razão  $I_{380-385}/I_{470-480}$  permaneceu constante entre o mês de Novembro e Fevereiro.

Comparando ambas as razões de intensidade, para o pinhal não queimado (PNQ) com o pinhal queimado (PQ) observou-se que a razão sofreu um aumento contrariamente à tendência observada para as amostras de solo de eucaliptal. O que pode significar que, sendo a natureza da matéria orgânica destes solos diferente da do eucaliptal, os compostos fluorescentes a 380-385nm possam ter sofrido maior degradação térmica relativamente aos fluorescentes a 295-300 nm. As razões  $I_{380-385}/I_{470-480}$  apresentaram um ligeiro aumento.

Pela globalidade dos índices para o  $\Delta\lambda = 18$  nm constata-se que o solo referente ao eucaliptal, no pico entre 380-385nm a 470-480nm é o que evidencia um maior efeito do incêndio florestal, uma vez que passa de um índice de 1,3 para 1,8.

Para os espectros síncronos com  $\Delta\lambda = 60$  nm verificou-se que no ENQ, a razão  $I_{390-400}/I_{340}$  diminui (1,6 para 1,3) enquanto que a razão  $I_{470-480}/I_{380-385}$  aumentou (1,7 para 2,1) entre os meses de Novembro e Fevereiro. Relativamente ao solo queimado, EQ, verificou-se o mesmo comportamento, ou seja para a razão  $I_{390-400}/I_{340}$  aumentou (1,7 para 1,9) e para a razão  $I_{470-480}/I_{380-385}$  diminui (1,6 para 1,4). Comparando as razões  $I_{390-400}/I_{340}$  para o ENQ e EQ observou-se que após o incêndio ocorreu um aumento dessas razões, o que evidencia uma maior quantidade relativa dos compostos orgânicos fluorescente a 390-400nm. No que se refere à razão  $I_{440-445}/I_{390-400}$  verificou-se o contrário, ou seja observou-se uma diminuição relativo aos compostos orgânicos que fluorescem a 440-445nm relativamente aqueles que florescem a 390-400nm.

Relativamente ao PNQ verificou-se que a razão  $I_{390-400}/I_{340}$  diminui (1,5 para 1,2) e que a razão  $I_{470-480}/I_{380-385}$  aumentou (1,6 para 1,9), tendo se verificado o mesmo comportamento para o PQ (1,5 para 0,9 e 1,6 para 2,2, respectivamente) entre Novembro e Fevereiro. Ao compararmos a razão  $I_{390-400}/I_{340}$  para ambos os solos, PNQ e PQ, verificou-se que em Novembro estas permaneceram constantes, enquanto que em Fevereiro ocorreu uma diminuição (1,2 para 0,9). Tais resultados sugerem que o após o incêndio não houve qualquer efeito sobre os compostos orgânicos que fluorescem nestes comprimentos de onda, mas que com o passar do tempo sofreram uma diminuição na quantidade relativa de compostos orgânicos que fluorescem a 390-400 nm e aumento nos que fluorescem a menores comprimentos de onda – compostos de menores

tamanhos moleculares. Para a razão  $I_{470-480}/I_{380-385}$  verificou-se, que tal como sucedeu na razão  $I_{390-400}/I_{340}$ , após o incêndio não houve alterações nos compostos orgânicos que fluorescem nestes comprimentos de onda. Já no que se refere ao mês de Fevereiro, verificou-se que ocorreu um aumento na quantidade de compostos orgânicos que fluorescem a 470-480 nm. É ainda de referir que tal como se verificou no  $\Delta\lambda = 18$  nm o solo referente ao eucaliptal é o que evidencia um maior efeito do incêndio florestal.

Dos resultados obtidos verificou-se que os índices calculados apresentaram um comportamento diferente quer para as amostras de solo de eucaliptal quer para as amostras de pinhal. O que pode significar que sendo a natureza da matéria orgânica destes solos diferente, os compostos orgânicos pela influência do fogo apresentem uma maior ou menor degradação térmica, o que conduz a diferenças na sua intensidade de fluorescência e conseqüentemente na repelência à água dos solos. No eucaliptal após o incêndio verificou-se que ocorreu uma diminuição da matéria proteica mas que, em termos relativos, aumentou a quantidade de compostos aromáticos, o que pode justificar o facto destes solos apresentarem uma classe de repelência à água classificada como muito forte. No caso do pinhal verificou-se uma maior degradação térmica nos compostos policíclicos aromáticos mas aumentou os compostos orgânicos condensados, geralmente atribuídos a lenhina o que poderá justificar a classe de repelência muito forte neste solo.

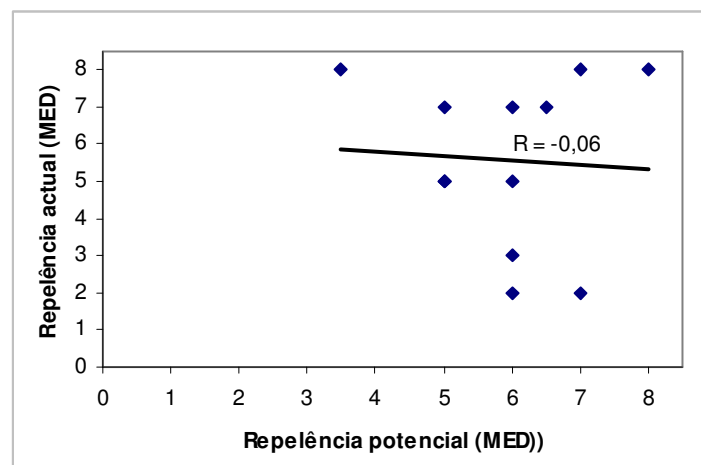
Dado que a natureza química da matéria orgânica dependendo da altura sazonal também varia e que existem outros factores externos que contribuem para a alteração da repelência, nomeadamente, o teor de humidade dos solos verificou-se que para o mês de Fevereiro a repelência à água dos solos desapareceu.

Através da utilização de ambas as técnicas de espectroscopia de ultravioleta e fluorescência molecular conclui-se que são insuficientes para fazer a caracterização estrutural da matéria orgânica do solo e conseqüentemente relacionar as suas propriedades hidrofóbicas com a repelência à água dos solos. Pelo que seria necessário, fazer o estudo com um maior número de amostras, de modo, a torná-lo mais representativo, bem como proceder à utilização de mais técnicas de caracterização de compostos, nomeadamente a espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 que em conjunto permitiriam maiores resultados.

#### 5.4. Repelência potencial

Enquanto que repelência no campo pode altera-se rapidamente com o tempo em função da quantidade de humidade presente no solo, a repelência determinada no laboratório, em amostra de solo seco a uma temperatura ambiente de 25°C, é uma propriedade mais ou menos independente do tempo. Deste modo, a fim de se comparar a repelência do campo com a repelência determinada em laboratório nas amostras de solo seco, seleccionou-se as amostras recolhidas durante o período de Verão. Os meses escolhidos foram os de Junho a Agosto, uma vez que são os que apresentam um percentagem de humidade no solo mais baixa. Esta comparação permite verificar a máxima repelência que poderia esperar-se em condições de campo.

De acordo com os resultados obtidos verifica-se que o coeficiente de correlação é muito baixo ( $r=-0,06$ ), o que demonstra a inexistência de uma correlação entre as variáveis em estudo (Figura 24).



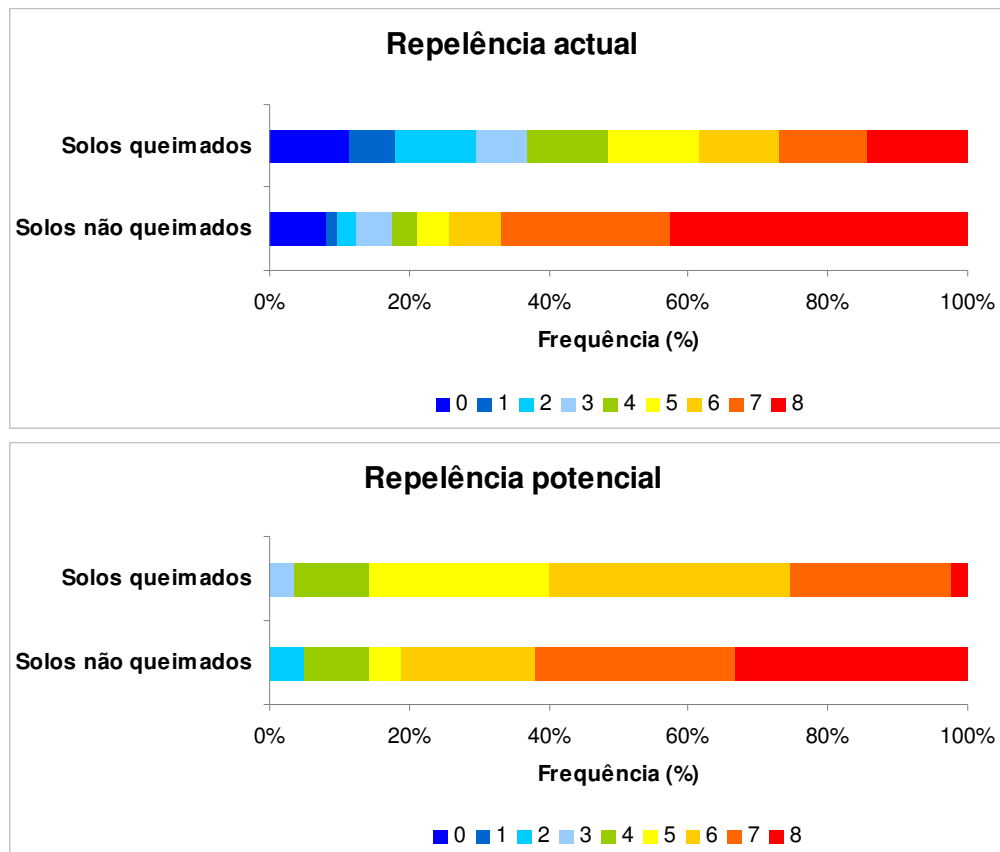
**Figura 24** – Relação entre a média da repelência potencial ( $n=12$ ) e a média da repelência determinada no campo ( $n=12$ ) nos meses de Junho a Agosto de 2009.

A Figura 25 apresenta a frequência relativa da mediana das classes de etanol, durante os meses de Junho a Agosto de 2009, determinados em campo e laboratório, para os solos queimados e não queimados.

Os resultados obtidos mostraram que o máximo grau de repelência foi observado em condições de laboratório, quer para os solos não queimados quer para os queimados. Nos solos não queimados verificou-se que após a secagem das amostras houve um ligeiro aumento do grau de repelência entre muito forte a extremamente forte (74% para 81%), enquanto que no caso dos solos queimados o aumento foi mais elevado (39% para



60%). Observou-se também que, quer nos solos não queimados quer nos queimados, as percentagem da mediana das classes de etanol de 0 a 2 que corresponde a nenhuma repelência, nas condições de campo decresceu de 12% para 5% e de 30% para 0%, respectivamente. Deste modo, tais resultados evidenciam que a secagem das amostras de solo tende a aumentar ligeiramente a intensidade da repelência à água, especialmente nos solos queimados



**Figura 25** – Frequência relativa (%) da mediana das classes de etanol para os solos não queimados e queimados.

## 6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

As principais conclusões resultantes deste estudo relativo a repelência à água dos solos queimados e não queimados da região centro de Portugal são as seguintes:

- A repelência à água é uma característica comum da superfície de solos queimados e não queimados, com diferentes cobertos de solo na zona centro de Portugal.
- A predominância de uma maior grau de repelência à água nos solos queimados do que nos não queimados sugere que o incêndio teve influência nas propriedades do solo, sendo que este aumento foi mais evidente no pinhal.
- Os graus de repelência encontrados em ambos os solos estudados revelaram uma variação sazonal. A repelência dos solos diminuía nos meses de Inverno devido ao maior teor de humidade nos solos. Durante a primavera a repelência reaparece e atinge valores extremos.
- A repelência à água correlacionou-se negativamente com a humidade dos solos. No entanto, verificou-se que esta correlação foi mais elevada nos solos não queimados do que nos queimados.
- Não se verificam diferenças significativas entre os cobertos de solo e a repelência à água dos solos. No entanto, nos solos estudados, observou-se a seguinte ordem decrescente de repelência em função do coberto do solo: PQ> EQ> PNQ> ENQ.



- Não foi possível estabelecer qualquer relação entre o conteúdo de matéria orgânica e a repelência à água dos solos. Enquanto que do estudo das características das substâncias húmicas verificou-se que o PQ foi o que apresentou razões  $E_2/E_3$  mais baixas o que sugere que este solo possui matéria orgânica de maior massa molecular e maior condensação aromática. No entanto as diferenças entre as razões nos solos não são muito elevadas o que permite concluir que ambos os solos apresentem compostos orgânicos que conferem o aumento das propriedades hidrófobas após o incêndio, o que consequentemente aumenta a repelência à água. Deste modo, através da utilização de ambas as técnicas de espectroscopia de ultravioleta e fluorescência molecular conclui-se que são insuficientes para fazer a caracterização estrutural da matéria orgânica do solo e consequentemente relacionar as suas propriedades hidrófobas com a repelência à água dos solos. Pelo que seria necessário, fazer o estudo com um maior número de amostras, de modo, a torná-lo mais representativo, bem como proceder à utilização de mais técnicas de caracterização de compostos, nomeadamente a espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 que em conjunto permitiriam maiores resultados.
- A comparação entre a repelência actual à água das amostras recolhidas no período seco e a repelência potencial à água das amostras secas ao ar a 25 ° C indicam que o máximo grau de repelência foi observado em condições de laboratório, quer para os solos não queimados quer para os queimados. Deste modo, estes resultados sugerem que a repelência máxima dos solos é conseguida em amostras secas ao ar.



## REFERÊNCIAS

- Arcenegui, V., Mataix-Solera, J., Guerrero, C., Zornoza, R., Mataix-Beneyto, J., García-Orenes, F. (2008). Immediate effects of wildfires on water repellency and aggregate stability in Mediterranean calcareous soils. *Catena* 74, 219-226
- Botelho da Costa, J.V. (2004). Caracterização e constituição do solo. Fundação Calouste Gulbenkian, 7ª edição. Pp.123.
- Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E., Pan, H., Dai, S. (2002). Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48, 59–68.
- Chen, J., LeBoeuf, E., Dai, S. Gu, B. (2003). Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 50, 639-647.
- Coble, P.G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation - emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325–346
- Coelho, C.O.A., Laouina, A., Regaya, K., Ferreira, A.J.D., Carvalho, T.M.M., Chaker, M., Naafa, R., Naciri, R., Boulet, A.K., Keizer, J.J. (2005). The impact of soil water repellency on soil hydrological and erosional processes under Eucalyptus and evergreen Quercus forest in the Western Mediterranean. *Aust. J. Soil Res.* 43, 309–318.
- DeBano, L.F. (2000)<sup>a</sup>. Water repellency in soils: a historical overview. *Journal of Hydrology* 231–232, 4–32.
- DeBano, L.F. (2000)<sup>b</sup>. The role of fire and soil heating on water repellence in wildland environments: a review. *Journal of Hydrology* 231, 195–206.
- DeBano, L.F., Neary, D.G., Ffolliott, P.F. (2005). Soil physical properties. In: Neary, D.G., Ryan, K.C., DeBano, L.F. (Eds.), *Wildland fire in ecosystems. Effects of fire on soil and water. General Technical Report, vol. 4. Rocky Mountain Research Station, Forest Service, USDA, Fort Collins, Colorado, pp. 29–51. RMRS-GTR-42-, Washington DC.*
- Doerr, S.H., Shakesby, R.A., Walsh, R.P.D. (1996). Soil hydrophobicity variations with depth and particle size fraction in burned and unburned Eucalyptus globulus and Pinus pinaster forest terrain in the Agueda Basin, Portugal. *Catena* 27, 25–47.
- Doerr, S.H. (1997). Soil hydrophobicity in wet Mediterranean pine and eucalyptus forests, Agueda Basin, north-central Portugal. PhD Thesis, University of Wales, Swansea, UK. 245.



- Doerr, S.H.; Shakesby, R.A.; Walsh, R.P.D. (1998). Spatial variability of soil water repellency in fire-prone eucalyptus and pine forests, Portugal. *Soil Science* 163: 313-324.
- Doerr, S.H. e Thomas, A.D. (2000). The role of soil moisture in controlling water repellency: new evidence from forest soils in Portugal. *Journal of Hydrology* 231- 232: 134-147.
- Doerr, S.H., Shakesby, R.A, Walsh, R.P.D (2000). Soil water repellency: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. *Earth-science Reviews* 51, 33-65
- Doerr, S.H., Woods, S.W., Martin, D.A, Casimiro M. (2009). 'Natural background' soil water repellency in conifer forests of the north-western USA: It's prediction and relationship to wildfire occurrence. *Journal of Hydrology* 371, 12-21
- Doerr, S.H.; Llewellyn, C.T.; Douglas, P.; Morley, C.P.; Mainwaring, K.A.; Haskins, C.; Johnsey, L.; Ritsema, C.J.; Stagnitti, F.; Allinson, G.; Ferreira, A.J.D.; Keizer, J.J.; Ziogas, A.K. y Diamantis, J., (2005). Extraction of compounds associated with water repellency in sandy soils of different origin. *Australian Journal of Soil Research* 43: 225-237.
- Ferreira, A.J.D, Ceballos, A. Coelho, C.O.A. (1998). Comportamento hidrófobo del suelo en el Oeste Peninsular. Metodología y primeros resultados. *Investigaciones recientes de la geomorfología española*, pp.521-528.
- Ferreira, A.J.D., Coelho, C.O.A., Walsh, R.P.D., Shakesby, R.A., Ceballos, A., Doerr, S.H. (2000). Hydrological implications of soil water-repellency in *Eucalyptus globulus* forests, north-central Portugal. *Journal of Hydrology* 231–232, 165–177.
- Franco, C.M.M., Clarke, P.J., Tate, M.E., Oades, J.M. (2000). Hydrophobic properties and chemical characterization of natural water repellent materials in Australian sands. *Journal of Hydrology* 231–232, 47–58.
- Fuentes, M., González-Gaitano, G., García-Mina, J.M. (2006). The usefulness of UV–visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry* 37, 1949–1959.
- Ghabbour, E.A., Davies, G. (2006). Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma* 133,204 –216
- Giovannini G., Lucchesi, S. (1997). Modifications induced in soil physico-chemical parameters by experimental fires at different intensities. *Soil Science*, Ottawa, v.162, n.7, p479-486.



- Hansel, F.A, Aoki, C.T, Maia, C.M.B.F, Cunha, A.C.J, Dedecek, R.A, (2008). Comparison of two alkaline treatments in the extraction of organic compounds associated with water repellency in soil under *Pinus taeda*. *Geoderma* 148, 167–172
- Hendrickx, J.M.H. e Dekker, L.W. (1991). Experimental evidence of unstable wetting fronts in homogeneous non-layered soils. Contribution for The National Symposium on Preferential Flow, Dec. 16-17, Chicago, Illinois, U.S.A.
- Hendrickx, J.M.H. (1993). Flujo preferencial a través de la zona no saturada. En: Memorias IV Simposio Colombiano de Hidrología y III Conferencia Latinoamericana de Hidrogeología Urbana. Cartagena. 11.
- Hur, J., Lee, D.H., Shin, H.S. (2009). Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments. *Organic Geochemistry* 40, 1091–1099.
- IHSS. (2009) Acedido em: 5 de Junho de 2009, em: <http://www.ihss.gatech.edu/soilhafa.html>
- Jaramillo, J.D.F. (1992). Relación entre la acumulación de acículas (litter) de *Pinus patula* y la hidrofobicidad en algunos Andisoles de Antioquia. Tesis Magíster en Suelos e Aguas. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Agropecuárias. Palmira. 95p.
- Jaramillo, J.D.F. (2004). Repelencia al agua en suelos: con énfasis en andisoles de Antioquia. Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Escuela de Geociencias 10p.
- Jordán, A., Martínez-Zavala, L., Bellinfante, N. (2008). Heterogeneity in soil hydrological response from different land cover types in southern Spain. *Catena* 74, 137–143.
- Kalbitz, K., Geyer, W. Geyer, S. (1999) Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, 47, 219-238.
- Keizer, J.J., Coelho, C.O.A., Matias, M.J.S., Domingues, C.S.P., Ferreira, A.J.D. (2005). Soil water repellency under dry and wet antecedent weather conditions for selected land-cover types in the coastal zone of central Portugal. *Aust. J. Soil Res.* 43, 297–308.
- Keizer, J.J., Doerr, S.H., Malvar, M.C, Prats, S.A, Ferreira, R.S.V, Oñate, M.G, Coelho, C.O.A, Ferreira, A.J.D. (2008). Temporal variation in topsoil water repellency in two recently burnt eucalypt stands in north-central Portugal. *Catena* 74, 192-194



- King, P.M.(1981). Comparison of methods for measuring severity of water repellence of sandy soils and assessment of some factors that affect its measurement. *Australian Journal of Soil Research* 19: 275-285.
- Leighton-Boyce, G., Doerr, S.H., Shakesby, R.A., Walsh, R.P.D., Ferreira, A.J.D., Boulet, A.K., Coelho, C.O.A.(2005). Temporal dynamics of water repellency and soil moisture in eucalypt plantations, Portugal. *Australian Journal of Soil Research* 43 (3), 269–280.
- Martínez-Zavala, L. e Jordán-López, A. (2009). Influence of different plant species on water repellency in Mediterranean heathland soils. *Catena* 76, 215–223.
- Martínez-Zavala, L., González, F.A., Jordán, A. (2009). (in press) Fire-induced soil water repellency under different vegetation types along the Atlantic dune coast-line in SW Spain. *Catena*
- Mataix-Solera, J. e Doerr, S.H. (2004). Hydrophobicity and aggregate stability in calcareous topsoils from fire-affected pine forest in the southeastern Spain. *Geoderma* 118, 77–88.
- Mendonça, A., Duarte, A. C. Santos, E. B. H. (2004) Spectroscopic properties of sedimentary humic acids from a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal): comparison of sediments colonized by *Halimione portulacoides* (L.) Aellen and non-vegetated sediments. *Biogeochemistry*, 69, 159-174.
- Peuravuori, J. Pihlaja, K. (1997) Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 337, 133-149.
- Rocha, A.C. (2007). Efeito de fertilizações orgânicas na composição de substâncias húmicas do solo. Tese de Mestrado. Departamento de Química - Universidade de Aveiro.
- Rodríguez-Alleres, M. R. (2006). Estudio sobre la severidad de la repelencia al agua en suelos de Galicia. Tesis de licenciatura en Biología.
- Santín. C., González-Pérez, M., Otero, X.L., Vidal-Torrado, P., Macías, F., Álvarez, M.Á. (2008). Characterization of humic substances in salt marsh soils under sea rush (*Juncus maritimus*). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 79, 541–548.
- Shakesby, R.A. e Doerr, S.H. (2006). Wildfire as a hydrological and geomorphological agent. *Earth-science Reviews* 74, 239-307
- Shirshova, L.T., Ghabbour, E.A., Davies, G. (2006). Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma* 133,204 – 216



- Shirshova, L.T., Kholodov, A.L., Zolotareva, B.N., Fominykh, L.A., Yermolayev, A.M. (2009). Fluorescence spectroscopic studies of humic substance fractions isolated from permanently frozen sediments of Yakutian coastal lowlands. *Geoderma* 149, 116-123.
- Tessler, N., Wittenberg, L., Malkinson, D., Greenbaum, N. (2008). Fire effects and short-term changes in soil water repellency – Mt. Carmel, Israel. *Catena* 74, 185-191.
- Thwaites, L.A., Rooij, G.H, Salzman, S., Allinson G. Stagnitti, F., Carr, R. Versace, V. Stuck, S., March, T. (2006). Near-surface distributions of soil water and water repellency under three effluent irrigation schemes in a blue gum (*Eucalyptus globulus*) plantation. *Agricultural water management* 86, 212-219
- Urbanek, E., Hallett, P., Feeney, D., Horn, R. (2007). Water repellency and distribution of hydrophilic and hydrophobic compounds in soil aggregates from different tillage systems. *Geoderma* 140 (2007) 147–155
- Van't Woudt, B.D. (1959). Particle coatings affecting the wettability of soils. *Journal of Geophysical Research* 64, 263–267.
- Varela, M.E, Benito, E., Blas, E. (2005). Impact of wildfires on surface water repellency in soils of northwest Spain. *Wiley InterScience* 19, 3649-3657
- Woods, W.S, Birkas, A., Ahl, R. (2007). Spatial variability of soil hydrophobicity after wildfires in Montana and Colorado. *Geomorphology* 86, 465–479





## **A.** ANEXOS

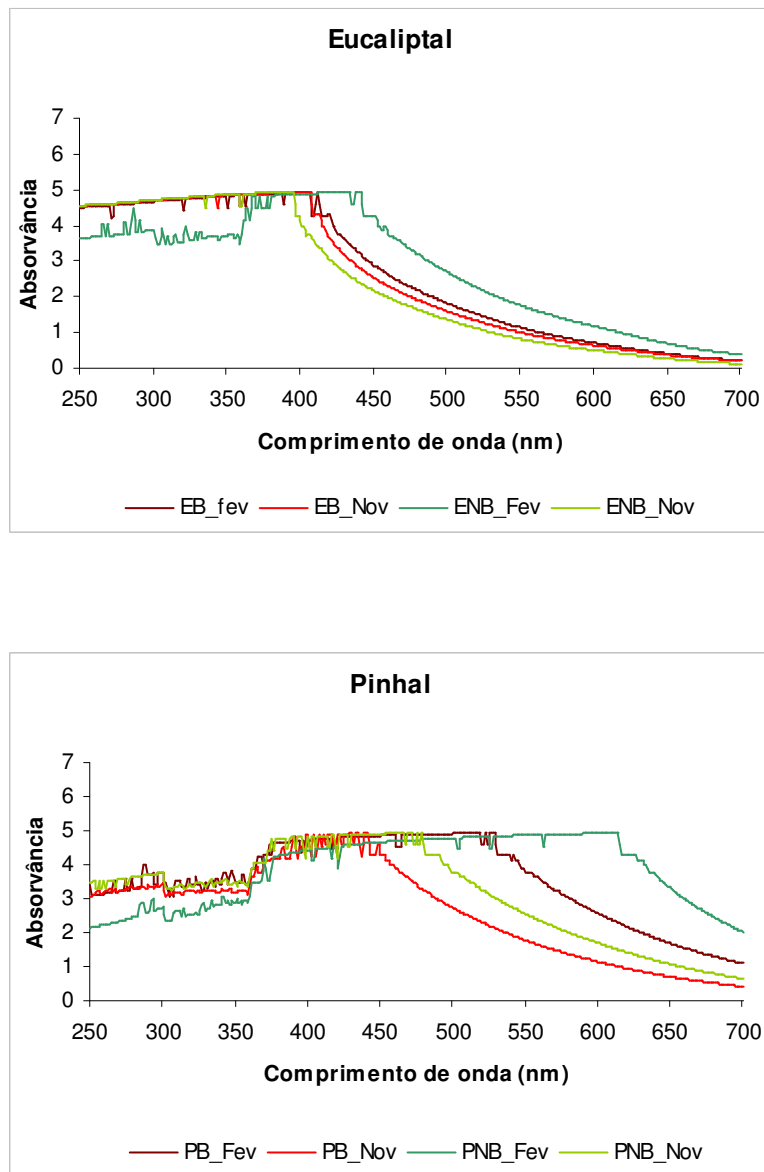
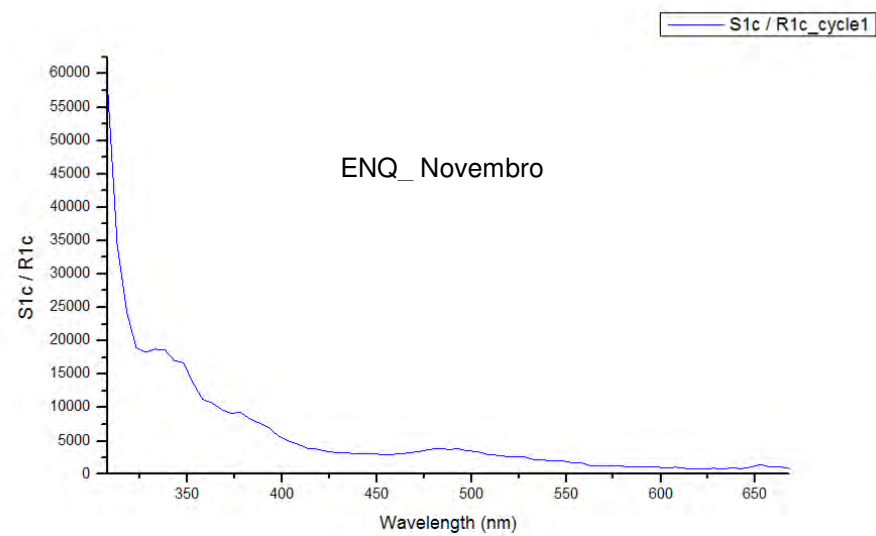
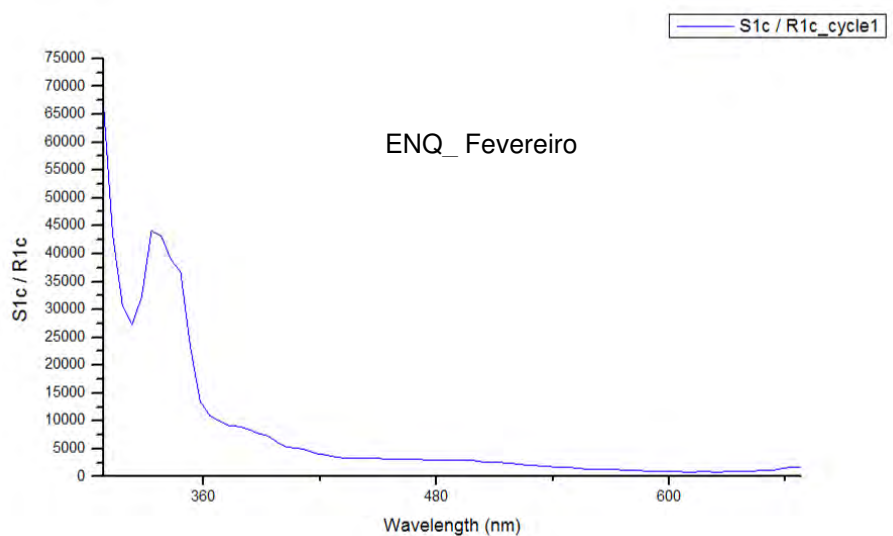
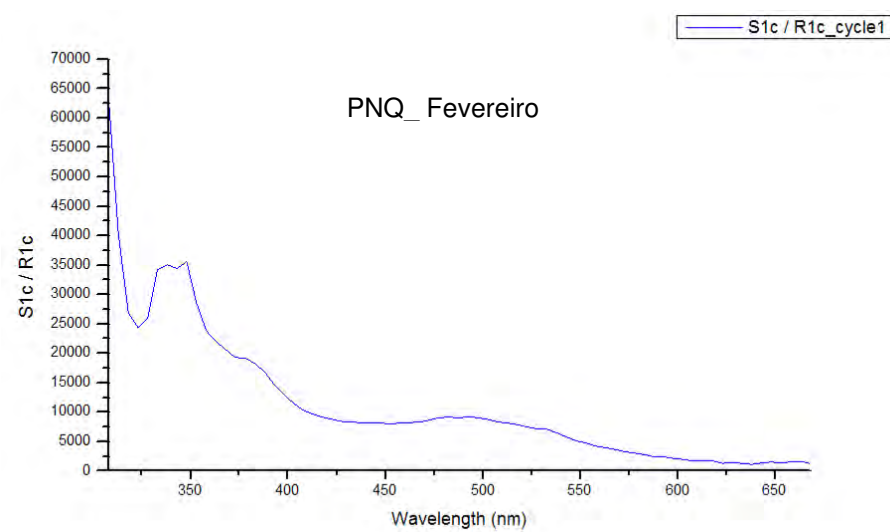
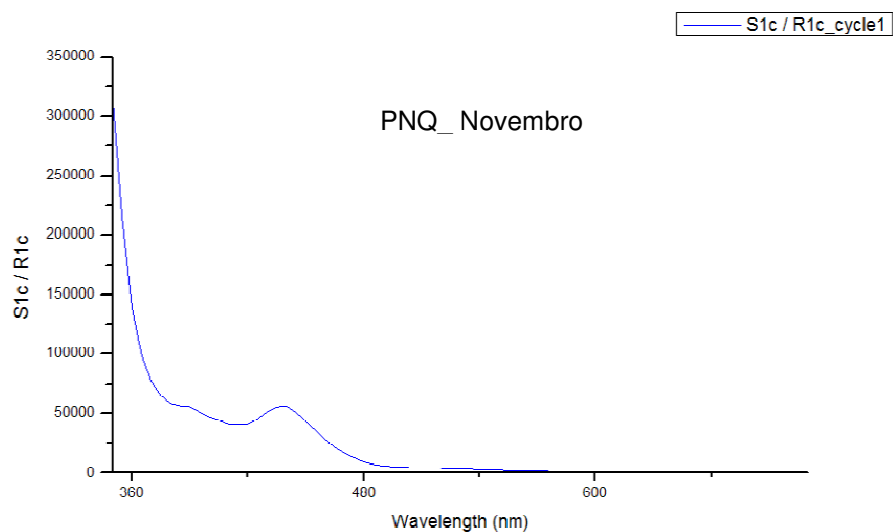


Figura A. 1 – Espectros de UV – Vis.



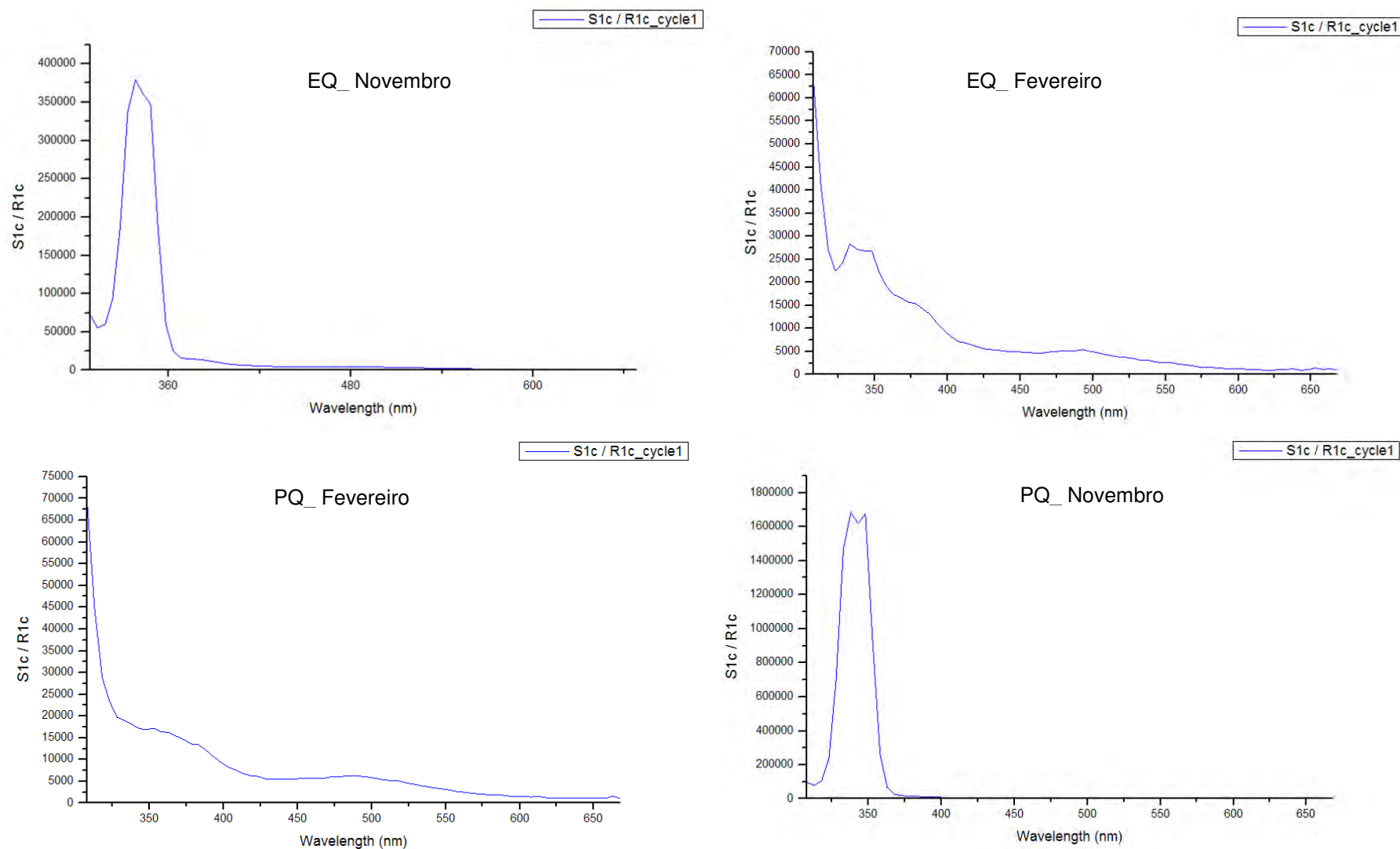
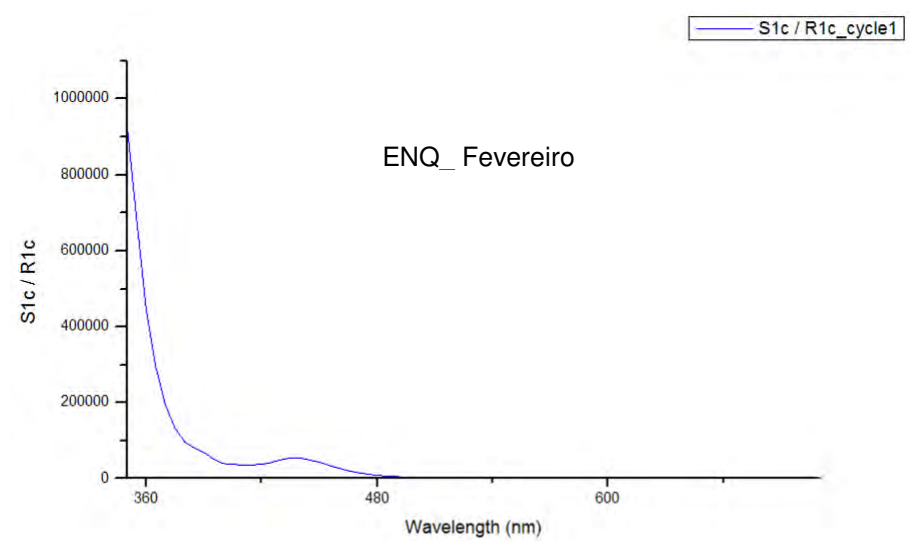
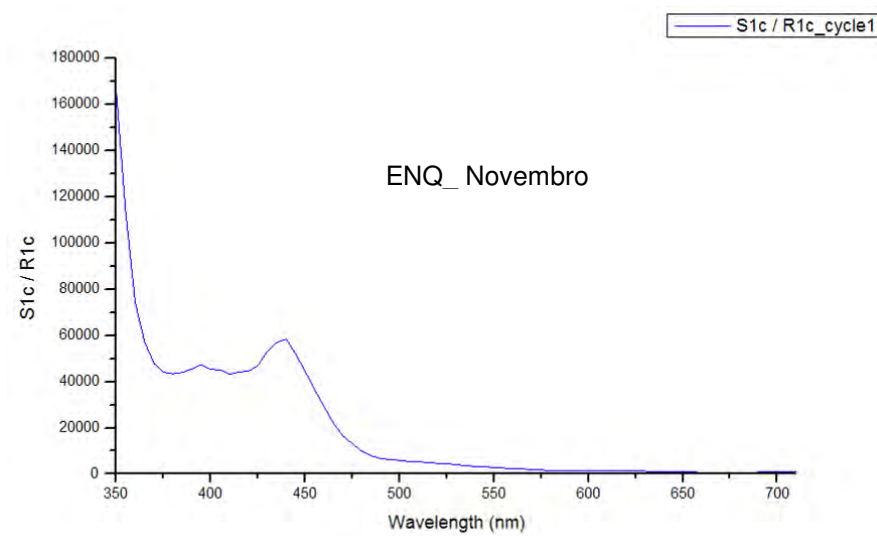
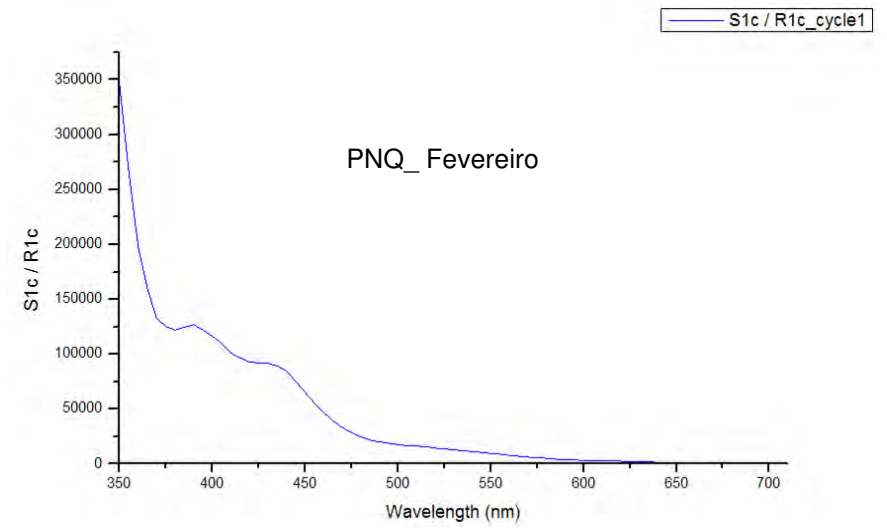
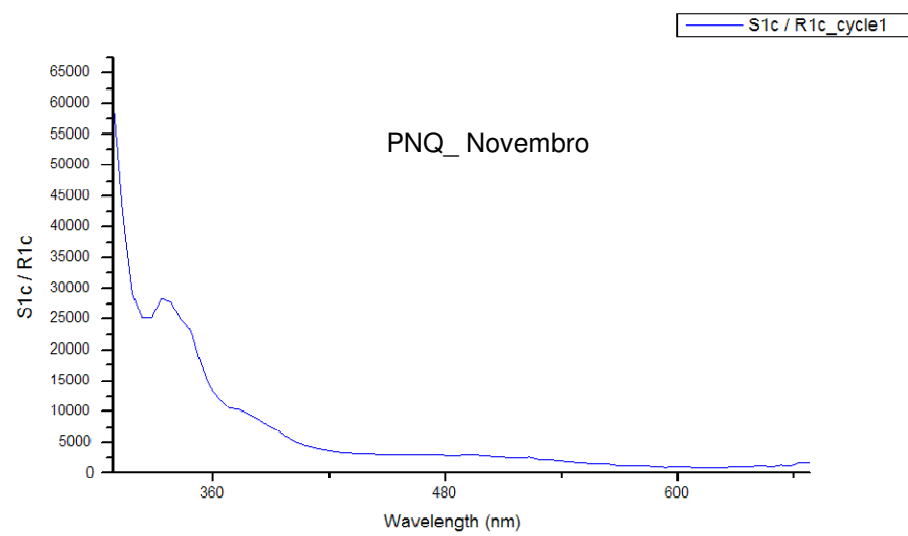


Figura A. 2 – Espectros síncronos com  $\Delta\lambda = 18$  nm das amostras de ENQ, EQ, PNQ e PQ para os meses de Novembro e Fevereiro.



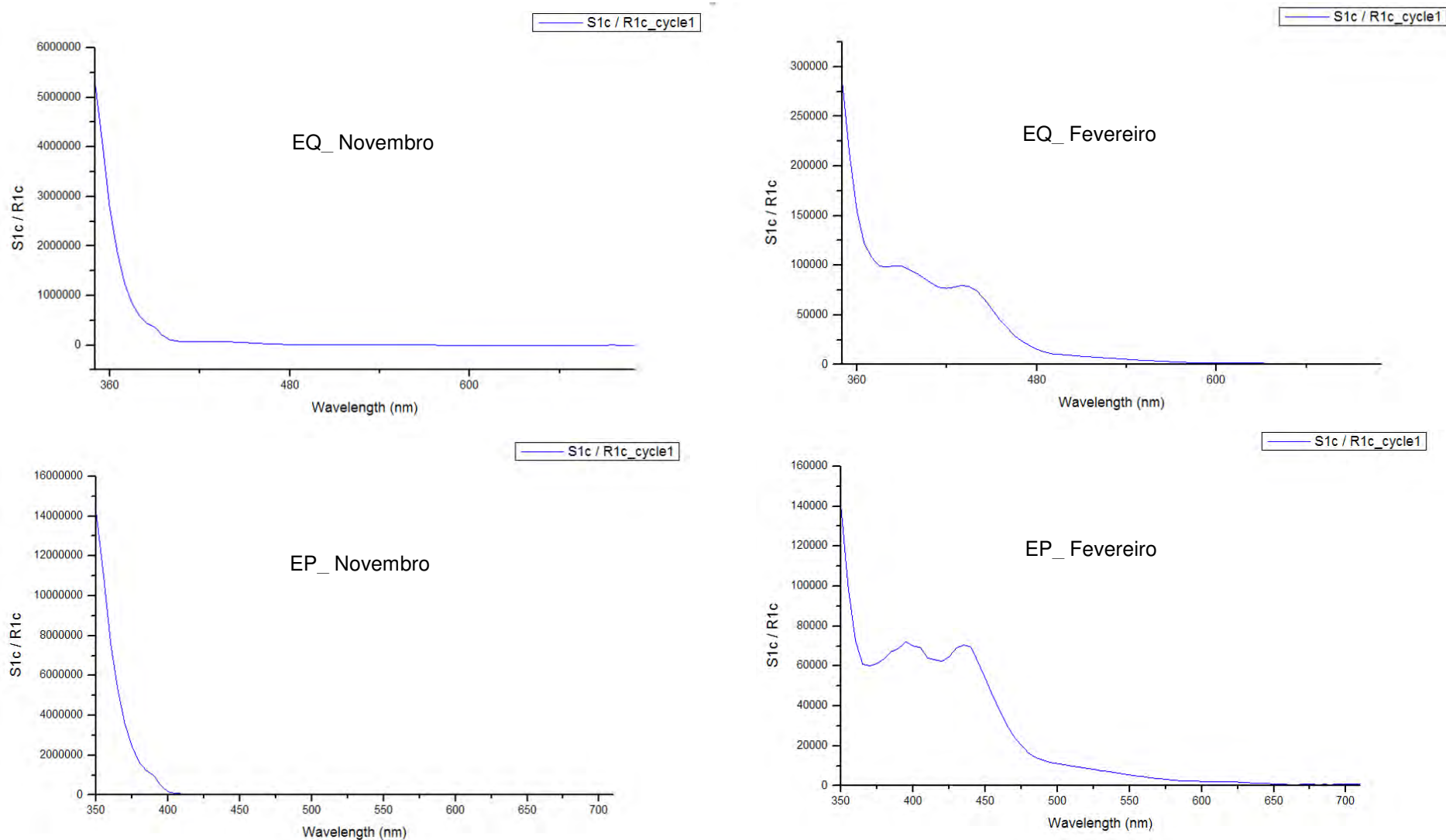


Figura A. 3 – Espectros síncronos com  $\Delta\lambda = 60$  nm das amostras de ENQ, EQ, PNQ e PQ para os meses de Novembro e Fevereiro.