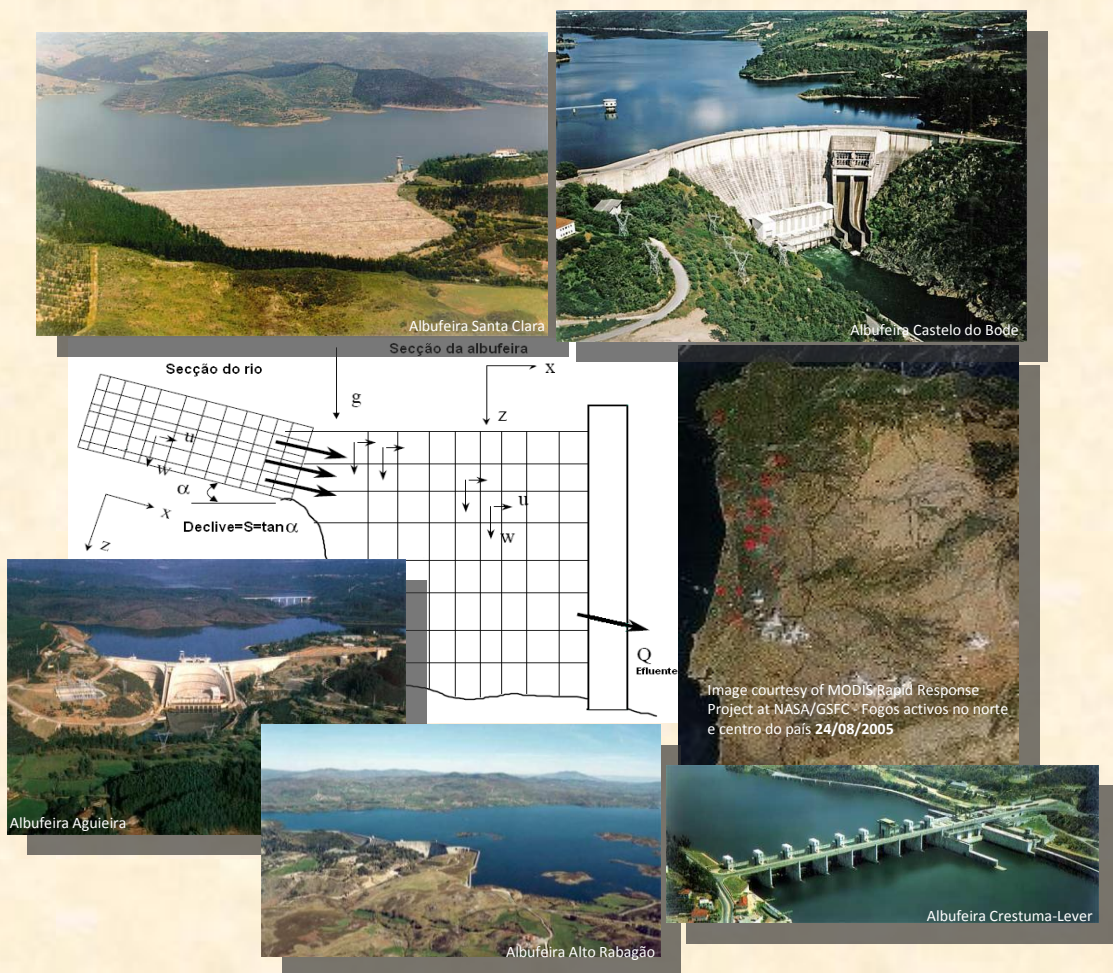




MODELAÇÃO MATEMÁTICA DA QUALIDADE DA ÁGUA EM ALBUFEIRAS COM PLANOS DE ORDENAMENTO



II - ALBUFEIRA DE CASTELO DO BODE Impacto da navegação recreativa a motor



MODELAÇÃO MATEMÁTICA DA QUALIDADE DA ÁGUA EM ALBUFEIRAS COM PLANOS DE ORDENAMENTO

II - ALBUFEIRA DE CASTELO DO BODE - IMPACTO DA NAVEGAÇÃO RECREATIVA A MOTOR

O trabalho de modelação matemática de qualidade da água para avaliação do impacto da navegação recreativa a motor na Albufeira de Castelo do Bode foi desenvolvido no âmbito de uma parceria técnico e científica entre o Instituto da Água, I.P e a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Este documento deve ser citado do seguinte modo:

INAG, I.P. 2011. *Modelação Matemática da Qualidade da Água em Albufeiras com Planos de Ordenamento – II – Albufeira de Castelo do Bode - Impacto da navegação recreativa a motor.* Ministério da Agricultura, Mar, Ambiente e Ordenamento do Território. Instituto da Água, I.P.

AUTORES:

PEDRO SANTOS COELHO

MANUEL ALMEIDA

NELSON MATEUS

COLABORADORES:

FELISBINA QUADRADO

MARGARIDA ALMODOVAR

DEZEMBRO DE 2011

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, MAR, AMBIENTE E ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO

EDIÇÃO

Instituto da Água, I.P.

COORDENAÇÃO

Departamento de Ordenamento e Regulação do Domínio Hídrico
Divisão de Administração das Utilizações

PRODUÇÃO GRÁFICA, IMPRESSÃO E ACABAMENTO

Instituto da Água, I.P.

DEZEMBRO, 2011

Nota Introdutória



Dr. Orlando Borges
Presidente do Instituto da Água, I.P

No âmbito das competências do Instituto da Água, I.P. em assegurar a nível nacional a execução da política no domínio dos recursos hídricos garantindo a sua gestão sustentável, as albufeiras de águas públicas assumem uma importância estratégica, não só pela sua relevância em termos económicos e sociais, mas também pela sua sensibilidade em termos ambientais.

As albufeiras constituem massas de água fortemente modificadas, cujo estado está essencialmente dependente dos usos existentes. A compatibilização destes usos com o atingir do bom potencial ecológico e do bom estado do químico é uma obrigação que assiste a Portugal desde 2000, e que deverá ser atingido até 2015. Os problemas de contaminação, risco de eutrofização e conflitualidade de usos dificultam o atingir deste objectivo tão exigente, expresso na Directiva Quadro da Água e transposto para a Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro.

O planeamento estratégico é assim um dos principais vectores que permite conciliar as diferentes utilizações e definir as medidas necessárias para proteger e melhorar a qualidade da água em geral e em particular destes meios lânticos.

Os Planos de Ordenamento das Albufeiras de Águas Públicas (POAAP), também designados como Planos de Ordenamento das Albufeiras (POA), são planos especiais de ordenamento do território que estabelecem níveis de protecção para o território por eles abrangido, tendo em vista a protecção e valorização dos recursos hídricos na sua área de intervenção, de modo a assegurar a sua utilização sustentável. São instrumentos de gestão do território que vinculam a Administração Pública e os particulares.

A promoção destes Planos, da responsabilidade do INAG, concorre para a melhoria e preservação da qualidade da água da albufeira, estabelecendo regimes de protecção que, em primeira instância, permitem estabelecer medidas tendentes ao controlo das fontes de poluição identificadas na zona terrestre de protecção (500m acima do NPA) e identificar os usos proibidos, condicionados e permitidos no plano de água, tendo a preocupação em salvaguardar os usos principais (abastecimento, rega ou produção de energia) e assegurar o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos e ribeirinhos. Os POA são instrumentos que determinam o modo como o território envolvente às albufeiras e as próprias albufeiras podem ser utilizadas considerando a capacidade do meio e dos sistemas que o constituem, promovendo o desenvolvimento das regiões que se inserem, sem

comprometer os recursos em presença e em particular os recursos hídricos. Estes Planos preconizam um modelo de desenvolvimento sustentável para territórios com características únicas, fruto da presença de reservatórios artificiais de água, para os quais se estabelece um patamar de exigências, tanto em termos de medidas como de instrumentos de gestão e de fiscalização.

Assim, cientes das exigências, cada vez mais complexas, a nível da garantia do bom estado nas massas de água fortemente modificadas e para assegurar que as medidas preconizadas nos POA serão conducentes para este objectivo, minimizando os riscos de eutrofização e articulando os diferentes usos, tornou-se evidente a necessidade de desenvolver instrumentos que permitam avaliar, para diferentes cenários de simulação definidos em função das opções dos POA, a evolução da qualidade da água. A utilização de modelos matemáticos foi o caminho escolhido, dado que constituem ferramentas de excelência para suporte à decisão e compreensão do comportamento das massas de água estudadas e para avaliar as estratégias definidas para a sua gestão sustentável.

Dada a especificidade dos estudos a realizar foi promovido uma colaboração científica com a Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa atendendo ao seu reconhecido mérito nestas matérias.

A equipa do Departamento de Ciências e Tecnologia, liderada pelo Prof. Pedro Santos Coelho, que integra o Eng. Manuel Almeida e o Eng. Nelson Mateus, numa estreita e muito profícua colaboração técnica e científica com a equipa do INAG, constituída pela Arq. Margarida Almodovar e pela Eng.ª Felisbina Quadrado, desenvolveram uma série de estudos, que constituem instrumentos essenciais na gestão das massas de água seleccionadas.

Entre 2003 e 2011 foram desenvolvidos estudos que envolveram cinco albufeiras com POA aprovado, designadamente Castelo do Bode, Aguieira, Santa Clara, Alto Rabagão e Crestuma-Lever, seleccionadas por serem aquelas que, quer pela dimensão do plano de água, quer pela relevância dos usos principais a que estão associadas, desempenham uma função estratégica, aliada ao facto de terem sido identificados factores de pressão sobre a albufeira e zona terrestre envolvente. Assim e sobre a temática “Modelação Matemática da Qualidade da Água em Albufeiras com Planos de Ordenamento” foram desenvolvidos os seguintes Relatórios :

- I. Albufeira de Castelo do Bode.
- II. Albufeira de Castelo do Bode - Impacto da navegação recreativa a motor.
- III. Albufeira da Aguieira.
- IV. Albufeira de Santa Clara.
- V. Efeito de fogos florestais no regime de escoamento e na qualidade da água de rios e albufeiras.
- VI. Albufeira do Alto Rabagão.
- VII. Albufeira de Crestuma-Lever.
- VIII. Incremento dos valores da concentração de fósforo entre 2005 e 2006.

Que pela sua relevância e interesse importa agora partilhar, num momento em que se encerra um ciclo importante da gestão dos recursos hídricos.

Lisboa, Dezembro de 2011.

ÍNDICE

1 - Introdução	3
2 - Descrição das principais características dos compostos orgânicos voláteis (COV) e dos compostos orgânicos semi-voláteis (COSV)	4
2.1 - Enquadramento	4
2.2 - Processos físico-químicos de degradação e transporte de COV e de COSV nas massas de água doce superficial	5
3 - Análise de dados de amostragem	9
4 - Selecção e aplicação de modelos de simulação de substâncias perigosas em albufeiras	21
4.1 - Introdução	21
4.2 - Modelo LakeVOC	21
4.2.1 - Representação conceptual da massa de água	22
4.2.2 - Dados necessários ao funcionamento do modelo	22
4.2.3 - Verificação do balanço de volumes	24
4.3 - Modelo CE-QUAL-W2	25
4.3.1 - Representação conceptual da massa de água	26
4.3.2 - Dados necessários ao funcionamento do modelo	27
4.3.3 - Verificação do balanço de volumes	28
4.4 - Modelo QWASI 2.8	29
4.4.1 - Representação conceptual da massa de água	30
4.4.2 - Dados necessários ao funcionamento do modelo	30
5 - Avaliação da carga afluente de COV e de COSV gerada pelas embarcações de recreio	33
5.1 - Introdução	33
5.2 - Pressupostos	33
6 - Apresentação e análise de resultados	39
6.1 - LakeVOC	39
6.2 - CE-QUAL-W2	46
6.3 - QWASI 2.8	50
7 - Conclusões	56
8 - Bibliografia	58
ANEXO	63

1. INTRODUÇÃO

O Instituto da Água (INAG) e o Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (DCEA/FCT/UNL), celebraram um protocolo relativo a estudos complementares, a realizar no âmbito do Plano de Ordenamento da Albufeira de Castelo de Bode (POACB), para o ano de 2005.

No âmbito desse protocolo foram desenvolvidos os seguintes trabalhos:

- ◆ Efectuar um levantamento sobre o estado da arte relativo aos modelos de simulação para substâncias perigosas.
- ◆ Seleccionar os modelos de substâncias perigosas a aplicar à albufeira de Castelo do Bode.
- ◆ Analisar os dados existentes recolhidos no âmbito do estudo “Impacto da navegação recreativa a motor na qualidade da água da Albufeira de Castelo do Bode”, promovido pelo INAG em 2003 e 2004.
- ◆ Definir, caso se venha a revelar importante, um Plano de Monitorização adicional, para complementar os dados necessários à implementação dos modelos matemáticos de simulação de substâncias perigosas que vierem a ser seleccionados.
- ◆ Aplicar os modelos de simulação de substâncias perigosas seleccionados à albufeira de Castelo do Bode.

Assim, o presente relatório adopta uma estrutura que, para além da Introdução, assenta na apresentação dos seguintes elementos:

- ◆ Descrição das principais características dos compostos orgânicos voláteis (COV) e dos compostos orgânicos semi-voláteis (COSV).
- ◆ Análise da qualidade da água da albufeira de Castelo do Bode, no que se refere aos compostos referidos no parágrafo anterior.
- ◆ Selecção e aplicação de modelos de simulação de substâncias perigosas em albufeiras.
- ◆ Avaliação da carga afluente de COV e de COSV gerada pelas embarcações de recreio.
- ◆ Apresentação e análise dos resultados obtidos.
- ◆ Conclusões.

2. DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COV) E DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMI-VOLÁTEIS (COSV)

2.1 - Enquadramento

O estudo de avaliação do impacto das embarcações a motor na qualidade da água da albufeira de Castelo do Bode incide sobre dois grupos de poluentes, que podem ser originados pela queima de combustível resultante da actividade dessas embarcações: os compostos orgânicos voláteis (COV) e os compostos orgânicos semi-voláteis (COSV).

Em Anexo ao presente relatório, encontra-se uma descrição individualizada das principais características físicas e químicas destes compostos, bem como dos processos associados à sua presença e dispersão nas massas de água, e dos seus efeitos ao nível da saúde pública.

Assim, e relativamente aos COV, são sumariamente descritos os compostos designados por BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e o éter metilbutílico terciário (MTBE). Quanto aos COSV, são descritos o antraceno, o benzo(a)pireno, o benzo(b)fluoranteno, o benzo(k)fluoranteno, o benzo(g,h,i)perileno, o fenantreno, o fluoranteno, o fluoreno, o indeno(1,2,3-cd)perileno, o naftaleno, o 1-metilnaftaleno e o pireno (ver Anexo ao presente relatório).

Genericamente, os COV são compostos orgânicos aromáticos que se evaporam facilmente à temperatura ambiente. São compostos relativamente solúveis e podem ser responsáveis por alguma toxicidade nos meios aquáticos. Os COV analisados são hidrocarbonetos monoaromáticos, ou seja são compostos com apenas um anel aromático.

Os COSV têm como característica comum serem hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's), ou seja, compostos com dois ou mais anéis aromáticos. Os PAH's podem ainda ser divididos em dois grupos, dependendo das suas características físicas e químicas: os de peso molecular reduzido, que contêm dois ou três anéis aromáticos e os de elevado peso molecular, com mais de três anéis aromáticos.

Os PAH's são compostos semi-voláteis produzidos pela combustão incompleta de produtos contendo C (carbono) e H (hidrogénio), bem como através de processos naturais como fogos florestais e erupções vulcânicas. Assim, as fontes mais importantes de PAH's correspondem às emissões a partir de vulcões, fogos florestais, queima de madeira e emissões provenientes de veículos a motor de combustão. Podem igualmente afluir às águas superficiais a partir de descargas de águas residuais industriais e urbanas e de derrames ou lixiviação de combustíveis fósseis e seus derivados.

Os compostos aromáticos são considerados como sendo, de entre os produtos derivados do petróleo, os mais problemáticos a nível de toxicidade aguda e estão também associados a problemas de toxicidade crónica.

A toxicidade aguda raramente é detectada em seres humanos, peixes, ou qualquer tipo de vida selvagem, como resultado da exposição a um único composto aromático. Estes compostos estão

normalmente mais associados a riscos crónicos, onde se incluem doenças como o cancro, e normalmente resultam da exposição a uma mistura complexa de compostos aromáticos (como PAH's, alquil PAH's, benzenos e alquilbenzenos), e não da exposição a um único composto. Os PAH's mais pesados (com 4 ou mais anéis aromáticos) são mais persistentes no ambiente do que os mais leves (com dois ou três anéis) e tendem a ter um maior potencial cancerígeno e outros efeitos de toxicidade crónica sobre a saúde pública (Irwin, *et. al.* 1997).

A dispersão dos compostos aromáticos no ambiente depende de propriedades como a capacidade de solubilização na água ou de evaporação para a atmosfera. Estão presentes no ar sob a forma de vapor ou agregados a pequenas partículas sólidas, e podem deslocar-se a longas distâncias antes de voltarem à superfície terrestre por deposição seca ou húmida. Dos PAH's presentes nas águas superficiais uma reduzida percentagem evapora-se para a atmosfera, mas a maior parte fixa-se a partículas sólidas e deposita-se no fundo dos lagos ou rios. A informação sobre as formas e destino dos PAH's no ambiente aquático baseia-se, normalmente, na análise de relativamente poucos compostos, com destaque para: naftaleno, antraceno, benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno. Nas águas superficiais os PAH's podem volatilizar-se, fotodegradar-se, biodegradar-se, ligarem-se a partículas ou acumular-se nos organismos aquáticos (ATSDR, 1995).

2.2 - Processos físico-químicos de degradação e transporte de COV e de COSV nas massas de água doce superficial

A diminuição da concentração de COV numa massa de água doce superficial deve-se, fundamentalmente, aos processos de volatilização destes compostos para a atmosfera e de biodegradação em toda a coluna de água. Relativamente aos COSV, verifica-se que a fixação nos sedimentos é responsável pela diminuição entre 80% a 90% da sua concentração numa massa de água. Os restantes 10% a 20% volatilizam-se no caso dos compostos com menos anéis aromáticos (naftaleno, 1-metilnaftaleno e fluoranteno), ou são retirados do sistema pelo caudal efluente no caso dos compostos com mais anéis aromáticos (Greenfield e Davis, 2004).

Os valores do coeficiente de partição ar-água também designado como constante da Lei de Henry, do coeficiente de partição octanol/água (Log Kow), do coeficiente de partição carbono/água (Log Koc) e o tempo de semi-vida são indicadores do tipo de dispersão dos compostos orgânicos no ambiente, motivo pelo qual se torna relevante descrever o significado físico-químico destes coeficientes:

Constante da Lei de Henry (H): o coeficiente de partição ar-água descreve a relação entre a concentração de um químico no ar (fase de vapor) e a concentração do químico na água, num sistema fechado e em equilíbrio. Este coeficiente indica a menor ou maior tendência de um químico para se volatilizar para a atmosfera ou para se diluir na água. Valores elevados deste coeficiente indicam uma elevada tendência para se volatilizar e uma menor capacidade de se diluir na água (Kincaid *et. al.*, 2005).

Coeficiente de partição octanol/água (Log Kow): representa a razão de equilíbrio entre a concentração de um químico na fase octanol em relação à sua concentração na fase aquosa num sistema de duas fases: octanol/água. Este coeficiente indica qual a tendência de um químico para se

bioacumular em organismos aquáticos e para ser adsorvido pelos sedimentos. Valores elevados deste coeficiente indicam uma elevada tendência de um químico para ser adsorvido pelos sedimentos (Kincaid *et. al.*, 2005).

Coeficiente de partição carbono/água (Log K_{oc}): representa a proporção de um químico adsorvido numa fase sólida em equilíbrio num sistema de duas fases, água/sedimentos, expresso em termos de carbono orgânico. Valores elevados deste coeficiente indicam que um químico tem tendência para ser adsorvido tornando-se assim menos móvel no ambiente (Kincaid *et. al.*, 2005).

Tempo de semi-vida: representa o tempo necessário para reduzir em 50% a concentração inicial de um químico (Kincaid *et. al.*, 2005).

A análise dos Quadros 1 e 2 permite verificar que os COV têm coeficientes de partição ar-água, coeficientes de partição Log K_{ow} e coeficientes de partição Log K_{oc} superiores aos COSV, evidenciando assim a tendência dos COV para uma mais fácil volatilização. Relativamente aos COSV, verifica-se que têm valores destes coeficientes inferiores aos COV o que indica que são menos voláteis, e que se adsorvem mais facilmente aos sedimentos, o que os torna menos móveis no ambiente.

Quadro 1. Características físico-químicas dos compostos orgânicos voláteis

Propriedade	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno	MTBE
Fórmula química	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	C_8H_{10}	C_8H_{10}	$C_5H_{12}O$
Peso molecular	78.11	92.14	106.17	106.16	88.15
Estado físico (CNPT)	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Ponto de fusão, °C	5.5	-95	-95	-47.8	-109
Ponto de ebulição, °C	80.1	110.6	136.20	138.50	55.2
Massa específica, g/cm ³	0.87 a 15°C	0.8661 a 20 °C	0.867 a 20 °C	0.864 a 15 °C	0.74 a 20 °C
Solubilidade na água a 25 °C, mg/L	1.78	534.8	168	Praticamente insolúvel	51
Log kow	2.13	2.72	3.13 a 3.15	3.12 a 3.20	1.24
Log Koc	1.80 a 1.90	1.57 a 2.25	2.22	2.04 a 3.15	1.05
Pressão de vapor a 25 °C, mm Hg	95.2	28.4	9.52	8.25 a 8.75	245
Constante da lei de Henry, atm. m ³ /mole	5.50×10^{-3}	5.94×10^{-3}	8.42×10^{-3}	5.19 a 7.66×10^{-3}	5.87×10^{-4}

Quadro 2. Características físico-químicas dos compostos orgânicos semi-voláteis

Propriedade	Naftaleno	1 – Metilnaftale no	Fluoreno	Antraceno	Fenantreno	Fluoranteno	Benzo (a) pireno	Benzo[b] fluoranteno	Benzo[k] fluoranteno	Indeno (1,2,3-c-) pireno	Benzo (g,h,i) perileno	Pireno
Fórmula química	$C_{10}H_8$	$C_{11}H_{10}$	$C_{13}H_{10}$	$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{10}$	C_6H_{10}	$C_{20}H_{12}$	$C_{20}H_{12}$	$C_{20}H_{12}$	$C_{22}H_{12}$	$C_{22}H_{12}$	$C_{16}H_{10}$
Peso molecular	128.19	142.2	166.22	178.2	178.22	202.26	252.3	252.3	252.32	276.3	276.34	366
Estado físico (CNPT)	Sólido	Líquido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido
Ponto de fusão, °C	80.5	-22	115 a 116	218	97 a 101	111	179 a 179.30	168.3	217	163.6	273	156
Ponto de ebulição, °C	218	244.6	294	342	338 a 340	375	310 a 312	481	480	530	550	393
Massa específica a 20 °C, g/cm ³	1.14	1.02	1.203	1.283	1.174	1.252	1.35	-	-	-	-	-
Solubilidade na água a 25 °C, mg/L	31.7	25.8	1.50 a 4.65	0.043 a 0.075	1.18-1.65	Praticamente insolúvel	Praticamen te insolúvel	0.014	0.0007 a 0.0008	0.062	0.00026	0.032 a 1.56
Log kow	3.29	3.87	3.91 a 4.47	4.45	4.57	5.2	6.04	6.124	6.04 a 6.44	6.58	6.5	4.45 a 6.70
Log Koc	2.97	2.96 a 3.83	4.15 a 5.47	4.15	4.36	4.58 a 6.38	6.74	5.74	5.74 a 5.99	6.2	6.2	3.11 a 6.51
Pressão de vapor a 25 °C, mm Hg	0.08	0.05	5.9×10^{-4} a 1.3×10^{-2}	$1,70 \times 10^{-5}$	1.4 a 7.9×10^{-4}	1.91×10^{-3}	5.60×10^{-9}	5.0×10^{-7}	9.59×10^{-11}	9.9×10^{-11}	1.03×10^{-10}	2.5 a 6.6×10^{-6}
Constante da lei de Henry, atm. m ³ /mole	4.6×10^{-4}	3.60×10^{-4}	7.4×10^{-5}	2.72×10^{-3} a 5.75×10^{-4}	3.91×10^{-5}	6.5×10^{-6}	4.90×10^{-7}	1.22×10^{-5}	3.87×10^{-5}	6.95×10^{-8}	1.44×10^{-7}	1.23×10^{-6}

3. ANÁLISE DE DADOS DE AMOSTRAGEM

A análise dos dados de qualidade da água da albufeira de Castelo do Bode, relativamente às substâncias potencialmente correlacionadas com a navegação recreativa a motor, baseou-se nos elementos recolhidos ao longo de uma campanha de monitorização realizada durante os anos de 2003 e de 2004, promovida pelo INAG (INAG-IA, 2005), bem como nos dados de qualidade da água disponibilizados através do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH).

A referida campanha de monitorização resultou de um protocolo realizado entre o INAG e o IA (INAG-IA, 2005), com o objectivo de avaliar o impacto das actividades náuticas na qualidade da água da albufeira de Castelo do Bode. No âmbito desse protocolo foram realizadas dezasseis campanhas de amostragem na albufeira de Castelo do Bode, nos anos de 2003 e de 2004.

Nessas campanhas de amostragem foram recolhidas amostras de água à superfície, em 37 pontos de monitorização (Figura 1), distribuídos ao longo de toda a albufeira, tendo sido quantificadas concentrações de diversos compostos orgânicos voláteis (COV) e semi-voláteis (COSV). Foram realizadas seis campanhas no ano de 2003, distribuídas pelos meses de Agosto, Setembro e Novembro, e dez campanhas realizadas durante o ano de 2004, nos meses de Maio, Julho, Agosto, Setembro, Outubro e Novembro.

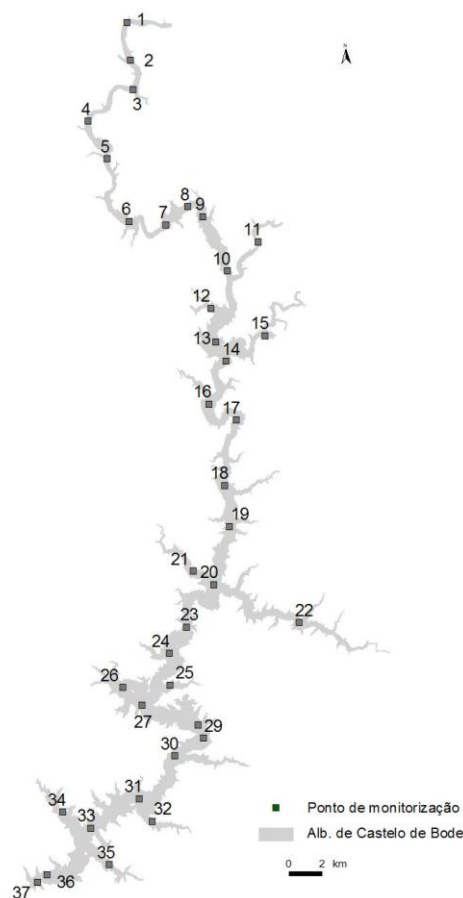


Figura 1. Localização dos pontos de monitorização

No Quadro 3 são indicados os parâmetros analisados durante a campanha de monitorização, o limite de detecção para cada um deles e o número de amostras em que o valor observado foi superior ao limite de detecção. Todos os parâmetros foram amostrados 16 vezes na totalidade das estações, o que significa que foram realizadas 592 análises para cada parâmetro considerado.

Quadro 3. Parâmetros monitorizados na albufeira de Castelo do Bode

Parâmetro	Limite de detecção	Unidade	N.º de valores > limite de detecção
Benzeno	0.25	µg/L	7
Etilbenzeno	0.20	µg/L	0
Tolueno	0.25	µg/L	8
Xilenos	0.30	µg/L	0
MTBE	0.50	µg/L	1
1-Metilnaftaleno	0.20	ng/L	4
Naftaleno	0.20	ng/L	325
Antraceno	0.20	ng/L	24
Fluoranteno	0.20	ng/L	13
Benzo(b)fluoranteno	0.10	ng/L	1
Benzo(k)fluoranteno	0.10	ng/L	2
Benzo(a)pireno	0.20	ng/L	0
Benzo(g,h,i)perileno	0.20	ng/L	0
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0.30	ng/L	0

Dos catorze compostos amostrados, apenas foram detectados nove com concentrações superiores ao limite de detecção, num total de 389 valores. Desses valores, apenas 16 correspondem a COV, o que poderá estar relacionado com o facto de estes compostos se volatilizarem mais facilmente, permanecendo assim menos tempo nas águas superficiais. O composto mais vezes detectado foi o naftaleno. Trata-se de um COSV muito comum, que se pode encontrar num grande número de produtos e subprodutos do petróleo.

A distribuição espacial dos locais de amostragem considerados permitiu verificar que, apesar de terem sido detectados valores de concentração de COV e COSV superiores aos correspondentes limites de detecção ao longo de toda a albufeira de Castelo do Bode, foi na zona mais próxima da barragem que se encontraram de forma relativamente mais frequente amostras com valores de concentração superiores ao limite de detecção, como se pode observar na Figura 2. Com a instalação de um maior número de estruturas de apoio à navegação recreativa a motor, prevista para a zona mais próxima da barragem no regulamento do POACB, esta tendência poderá acentuar-se (Figura 3).

Para a generalidade dos compostos monitorizados, a análise de uma potencial variação temporal não revelou uma diferenciação consistente entre os valores de concentração observados durante a semana e os valores observados ao fim de semana, ou entre os valores obtidos nos diferentes meses em que foram realizadas as campanhas de amostragem.

Com os dados obtidos na campanha de monitorização e com os dados disponibilizados através do SNIRH, foi realizada uma análise que teve por base a verificação da conformidade relativamente à legislação aplicável, nomeadamente face ao exposto no Anexo I do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto.

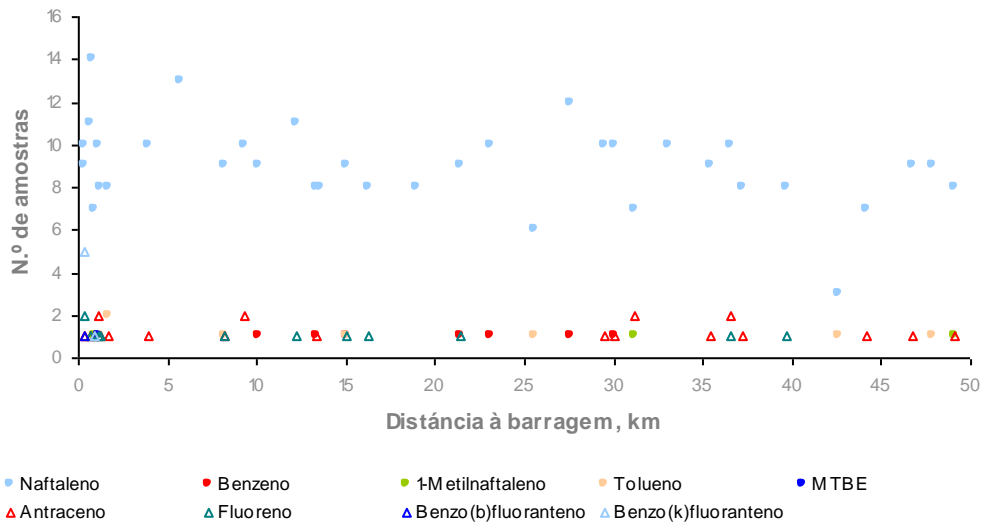


Figura 2. Número de amostras com concentração superior ao limite de detecção dos parâmetros monitorizados na albufeira de Castelo do Bode

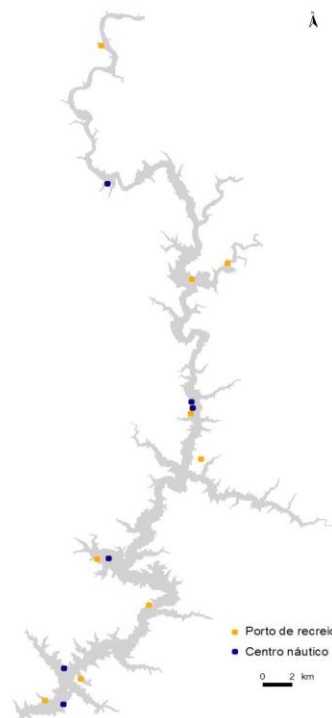


Figura 3. Localização dos Portos de Recreio e dos Centros Náuticos na albufeira de Castelo do Bode (de acordo com o previsto no POACB)

De acordo com o referido Anexo do citado Decreto-Lei, relativo à qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, são definidos os seguintes valores limite (valor máximo admissível e valor máximo recomendado) de hidrocarbonetos dissolvidos ou emulsionados (HD) e de PAH's:

Quadro 4. VMR e VMA de HD e de PAH's de acordo com o Anexo I do D.L. n.º 236/98

Parâmetros	Expressão dos resultados	A1		A2		A3	
		VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA
Hidrocarbonetos dissolvidos ou emulsionados	mg/L	-	0,05	-	0,20	0,50	1,00
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	µg/L	-	0,20	-	0,20	-	1,00

Relativamente aos HD e considerando os resultados das campanhas de amostragem realizadas em 2003 e 2004, apenas durante o mês de Agosto de 2003 foram detectados valores destes parâmetros na albufeira de Castelo do Bode. Na Figura 4 pode observar-se que os valores de HD determinados são, na sua generalidade, inferiores ao valor máximo admissível (VMA) para a classe A1 e sempre inferiores ao VMA para a classe A2, a que corresponde um tratamento da água físico-químico e de desinfecção.

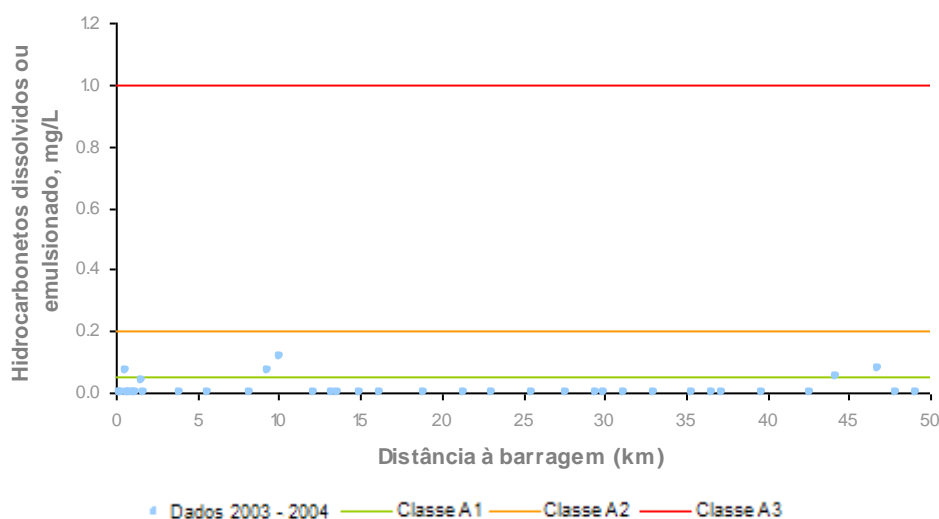


Figura 4. Valores de concentração de HD na albufeira de Castelo do Bode vs VMA do Decreto-Lei n.º 236/98: Agosto de 2003.

De acordo com o Anexo I do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, os PAH's têm como parâmetros de referência o benzo(b)fluoranteno, o benzo(k)fluoranteno, o benzo(ghi)perileno, o indeno(1,2,3-d)pireno, o fluoranteno e o benzo(a)pireno.

Foram realizadas amostragens destes seis compostos durante as campanhas de monitorização em 2003 e 2004, tendo sido encontrados vestígios de fluoranteno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno, apenas durante os meses de Agosto e Setembro de 2003. Como se pode observar na Figura 5, os valores obtidos são muito inferiores aos valores limite estipulados para as classes A1, A2 e A3.

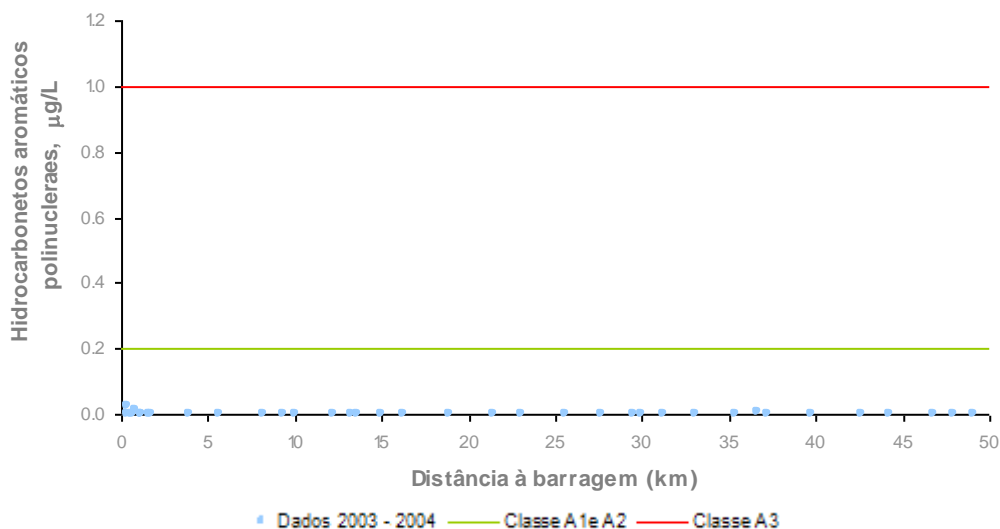


Figura 5. Valores de concentração de PAH's na albufeira de Castelo do Bode vs valores limite do Decreto-Lei n.º 236/98: Agosto e Setembro de 2003.

Para além dos dados recolhidos durante as campanhas de amostragem realizadas em 2003 e 2004, foram analisados os dados disponibilizados pelo SNIRH, relativos a esta albufeira e de acordo com o atrás referido, ao longo dos últimos anos, de forma a tentar avaliar uma possível evolução temporal da concentração dos compostos em análise, uma vez que o período de tempo considerado é, neste caso, substancialmente mais longo.

Assim, e relativamente aos PAH's, foram analisados os dados relativos às estações de qualidade de Castelo do Bode (16H/03), localizada junto à barragem de Castelo do Bode, de Rio Fundeiro (15H/02), localizada numa zona mais a montante da albufeira, e da Ribeira da Sertã (15I/01), localizada num dos afluentes da albufeira de Castelo do Bode.

Em relação aos HD, verificou-se a existência de dados relativos a duas estações de qualidade adicionais, localizadas na albufeira de Castelo do Bode: a estação de Colmeal (16H/05) e a estação de Cabeça Gorda (16H/06). Por outro lado, não estão disponíveis resultados deste parâmetro na estação de Ribeira de Sertã.

Da análise da Figura 6, conclui-se que a totalidade do conjunto de valores de HD recolhidos se encontra abaixo do VMA para a classe A3 e que apenas quatro valores são superiores ao VMA para a classe A2.

No caso dos PAH's, e como se pode observar na Figura 7, a maioria dos valores são inferiores ao VMA para as classes A1 e A2, verificando-se apenas três exceções. Contudo, pode observar-se a ocorrência de dois valores superiores ao VMA para a classe A3, o que face ao número total de amostras analisadas constitui uma não conformidade, uma vez que, de acordo com o n.º 3 do artigo 8.º do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 95% das amostras devem ser inferiores ao VMA correspondente.

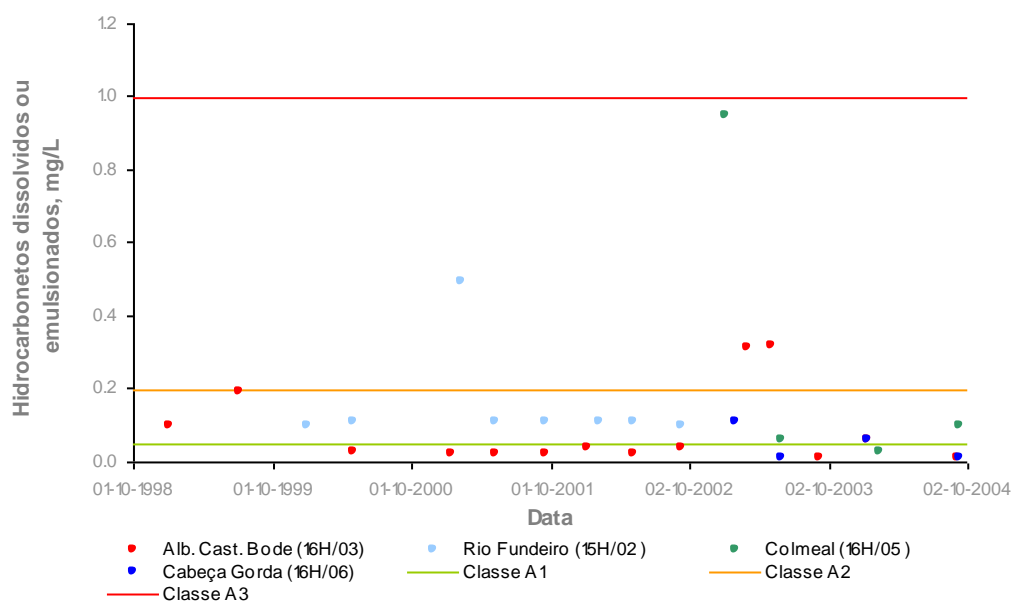


Figura 6. Valores de concentração de HD na albufeira de Castelo do Bode vs VMA do Decreto-Lei n.º 236/98

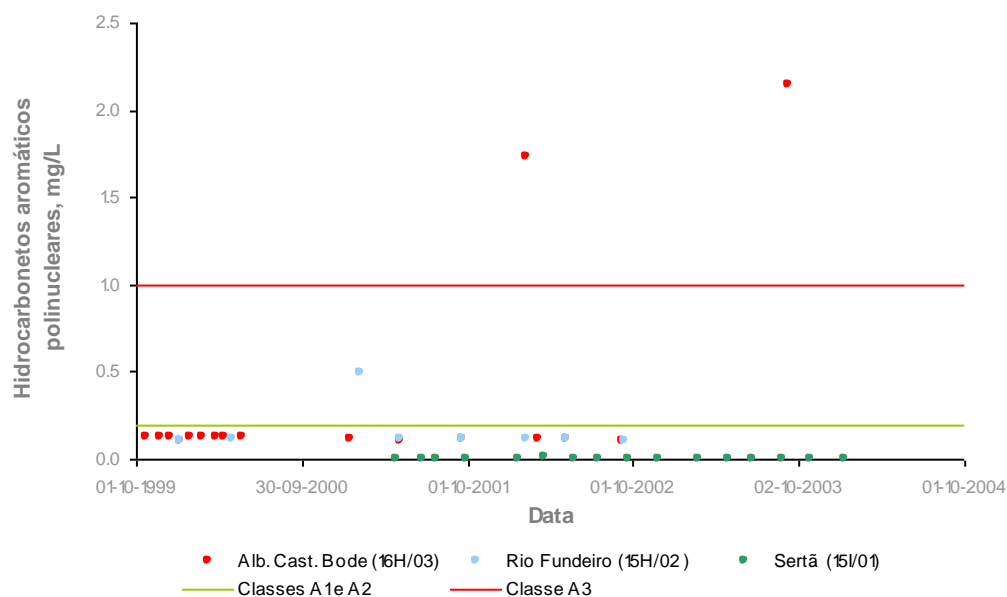


Figura 7. Valores de concentração de PAH's na albufeira de Castelo do Bode vs VMA do Decreto-Lei n.º 236/98

Adicionalmente às amostras recolhidas à superfície na albufeira de Castelo do Bode, foram realizadas duas campanhas de amostragem nos sedimentos relativamente aos PAH's mais pesados, no âmbito da campanha de monitorização desenvolvida em 2003 e 2004. Os parâmetros analisados foram o acenafteno, o acenaftileno, o antraceno, o benzo(a)antraceno, o benzo(a)pireno, o benzo(b)fluoranteno, o benzo(g,h,i)perileno, o benzo(k)fluoranteno, o criseno, o dibenzo(a,h)antraceno, o fenantreno, o fluorantreno, o fluoreno, o indeno[1,2,cd]pireno, o naftaleno e o pireno. Destes, apenas foram registadas concentrações superiores ao limite de detecção para quatro compostos: fenantreno, fluoranteno, fluoreno e pireno.

Como se pode verificar através da análise da Figura 8, e no que se refere aos quatro compostos atrás referidos, a totalidade dos valores superiores aos correspondentes limites de concentração foram observados na zona mais próxima da barragem de Castelo do Bode. Uma das explicações para esta situação poderá ser a tendência para uma maior acumulação de sedimentos na referida zona, e a propensão dos hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado para se adsorverem a esses sedimentos.

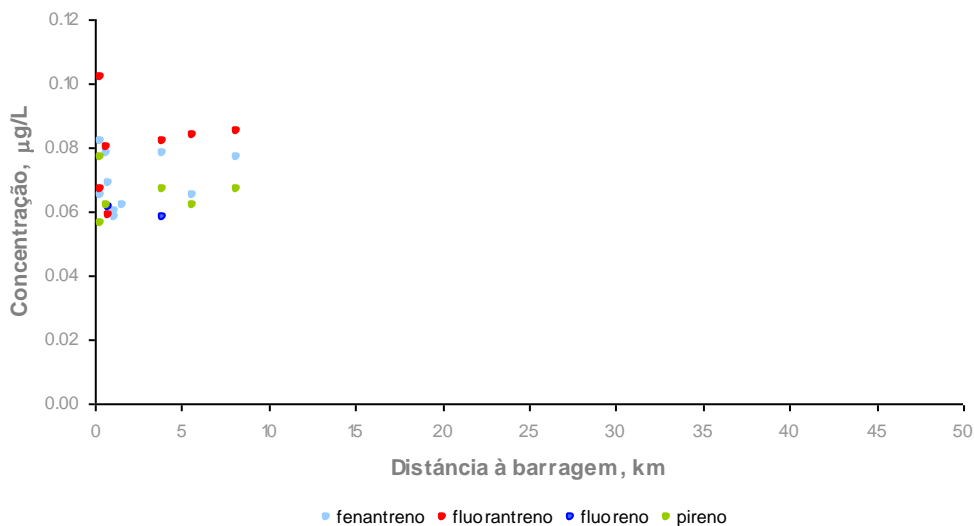


Figura 8. Valores de concentração de PAH's superiores aos correspondentes limites de detecção nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode

Para além dos limites consignados no Decreto-Lei n.º 236/98, os valores das concentrações observados na massa de água foram comparados com os critérios para a qualidade da água recomendados pela Agência para a Protecção do Ambiente dos Estados Unidos (EPA), no que concerne à protecção da saúde humana (EPA, 2006). Os valores recomendados pela EPA encontram-se sintetizados no Quadro 5.

Alguns dos valores recomendados pela EPA são muito superiores aos valores observados na albufeira de Castelo do Bode, nomeadamente os referentes ao etilbenzeno, tolueno, xileno, naftaleno, antraceno, fluoranteno e fluoreno. Adicionalmente, alguns dos parâmetros monitorizados em 2003 e 2004 na albufeira de Castelo do Bode não têm qualquer valor de referência, nomeadamente o MTBE, o 1-metilnaftaleno e o benzo(ghi)pireno. Assim, a análise que se segue reporta-se apenas aos seguintes parâmetros: benzeno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-c,d)pireno.

Quadro 5. Critérios de qualidade da água para protecção à saúde humana (EPA)

Parâmetro	Unidade	Valor de referência para protecção à saúde humana	Critério
Benzeno	µg/L	2.20	Valor recomendado de concentração na água para poluentes prioritários
Etilbenzeno	mg/L	0.53	Valor recomendado de concentração na água para poluentes prioritários
Tolueno	mg/L	1.30	Valor recomendado de concentração na água para

Parâmetro	Unidade	Valor de referência para protecção à saúde humana	Critério
			poluentes prioritários
Xilenos	mg/L	10	Valor máximo para a água distribuída em qualquer sistema público
MTBE	-	-	Sem valor regulamentar definido
1-Metilnaftaleno	-	-	Sem valor regulamentar definido
Naftaleno	mg/L	0.5	Crianças não devem beber água com concentração superior a este valor durante 10 dias consecutivos
Antraceno	mg/L	8.30	Valor recomendado de concentração na água para poluentes prioritários
Fluoranteno	mg/L	0.13	Valor recomendado de concentração na água para poluentes prioritários
Fluoreno	mg/L	1.10	Valor recomendado de concentração na água para poluentes prioritários
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	0.0038	Valor recomendado de concentração na água para poluentes prioritários
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	0.0038	Valor recomendado de concentração na água para poluentes prioritários
Benzo(a)pireno	µg/L	0.0038	Valor recomendado de concentração na água para poluentes prioritários
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L -	-	Sem valor regulamentar definido
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	µg/L	0.0038	Valor recomendado de concentração na água para poluentes prioritários

Na Figura 9 são comparados os valores de benzeno observados na albufeira de Castelo do Bode, nas campanhas desenvolvidas em 2003 e 2004, e o valor de referência da EPA. É possível observar que os sete valores detectados são bastante inferiores ao referido valor de referência. Deve ainda referir-se que todos os valores de concentração superiores ao correspondente limite de detecção foram observados no ano de 2003.

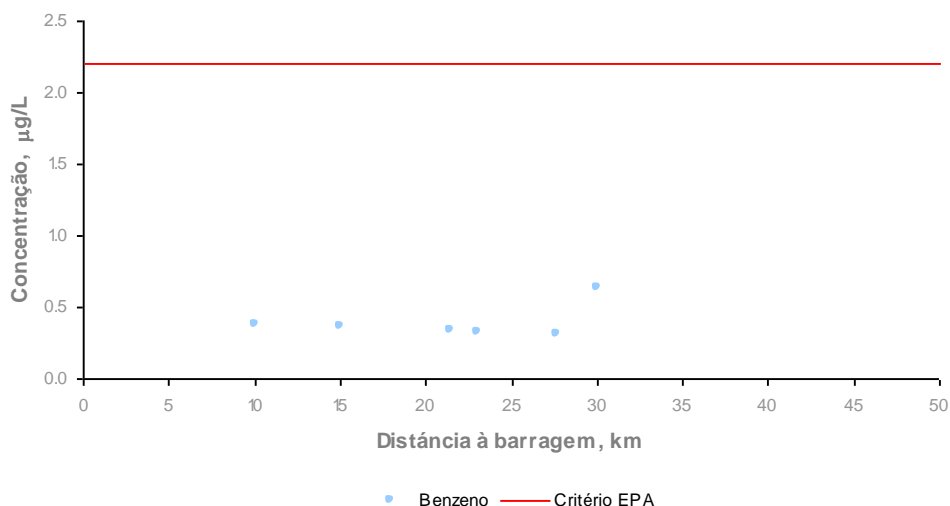


Figura 9. Valores de concentração de benzeno na albufeira de Castelo do Bode

Relativamente aos compostos benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-c,d)pireno, o valor de referência recomendado pela EPA é de 0.038 µg/L. Destes quatro compostos, apenas foram detectados três valores de concentração superiores aos correspondentes limites de detecção, todos durante o mês de Setembro de 2003 e junto à zona da barragem (Figura 10), de um total de 2368 amostras realizadas durante os anos de 2003 e de 2004 nos 37 pontos de

amostragem definidos na campanha de monitorização: um valor de benzo(b)fluoranteno ($0.006 \mu\text{g/L}$) e dois valores de benzo(k)fluoranteno ($0.004 \mu\text{g/L}$ e $0.009 \mu\text{g/L}$). Face ao elevado número de amostragens realizadas ao longo dos anos de 2003 e de 2004, conclui-se que a ocorrência destes valores configuram situações pontuais.

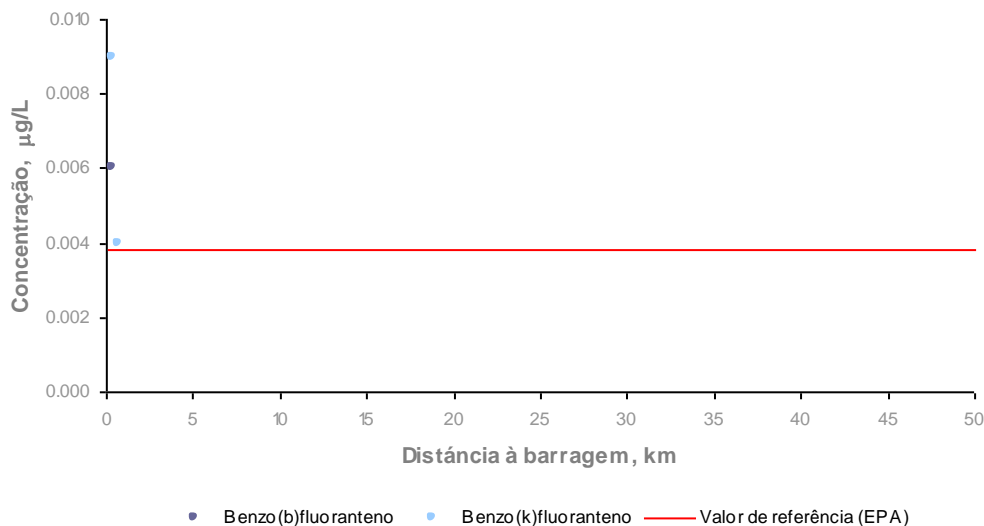


Figura 10. Valores de concentração de benzo(b)fluoranteno e de benzo(k)fluoranteno na albufeira de Castelo do Bode

Estabeleceu-se também a comparação entre os valores disponibilizados através do SNIRH com os valores correspondentes aos critérios da EPA, de forma a tentar avaliar uma possível evolução temporal da concentração dos compostos em análise.

Assim, foram considerados os valores observados nas estações de qualidade da água da Albufeira de Castelo do Bode (16H/03), da Sertã (15I/01) e do rio Fundeiro (15H/02), para os seguintes compostos: benzeno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, Indeno(1-2-3-cd)pireno e benzo(b)fluoranteno.

Das três estações de qualidade da água analisadas, apenas duas têm registos de valores de benzeno: a da albufeira de Castelo do Bode (16H/03) e a da Sertã (15I/01). Em ambos os casos, e tal como se pode observar na Figura 11, os valores observados são muito inferiores ao valor de referência da EPA ($2,2 \mu\text{g/L}$).

A quase totalidade dos valores de benzo(b)fluoranteno (excepto um valor observado na estação de qualidade de Castelo do Bode e um valor observado na estação de qualidade do rio Fundeiro), bem como a totalidade dos valores correspondentes ao benzo(k)fluoranteno, ao benzo(a)pireno e ao Indeno(1-2-3-cd)pireno, observados antes do ano de 2001, não são conclusivos, uma vez que foram utilizados métodos analíticos para a determinação da concentração destes compostos que consideraram limites de detecção superiores ao valor de referência da EPA ($0.038 \mu\text{g/L}$), razão pela qual, na análise que se segue, apenas se consideraram os resultados para os quais o correspondente limite de detecção é inferior ao referido valor ($0.038 \mu\text{g/L}$).

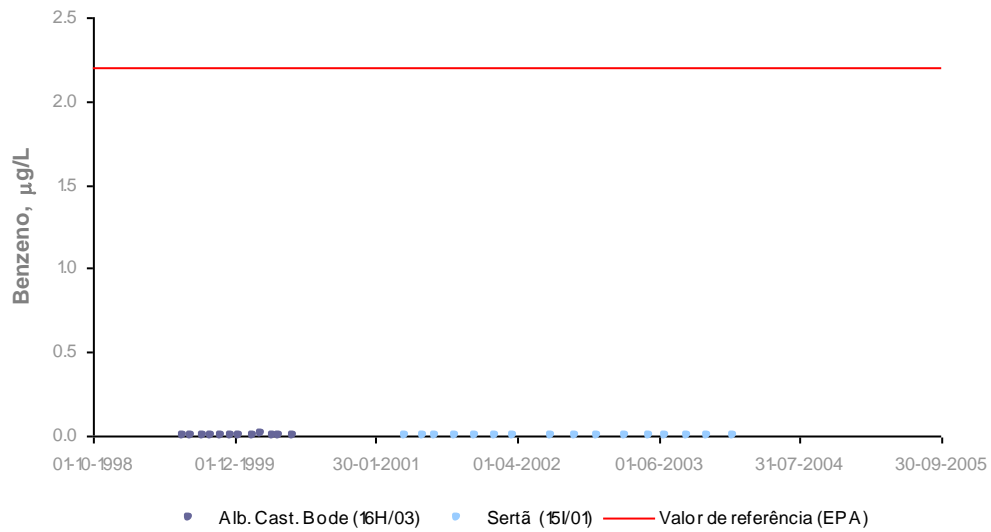


Figura 11. Valores de concentração de benzeno observados nas estações de qualidade da água da Albufeira de Castelo do Bode e da Sertã

Tal como para o benzeno, também os valores de benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e de Indeno(1-2-3-cd) pireno são, na sua totalidade, inferiores ao valor de referência da EPA, como se pode observar nas Figuras 12 a 14.

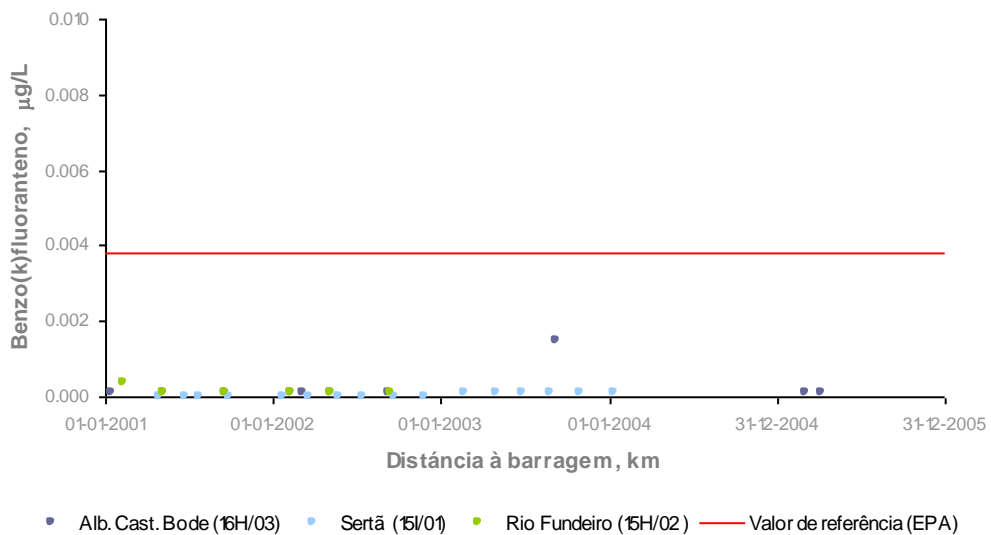


Figura 12. Valores de concentração de benzo(k)fluoranteno observados nas estações de qualidade da água da Albufeira de Castelo do Bode, da Sertã e do Rio Fundeiro.

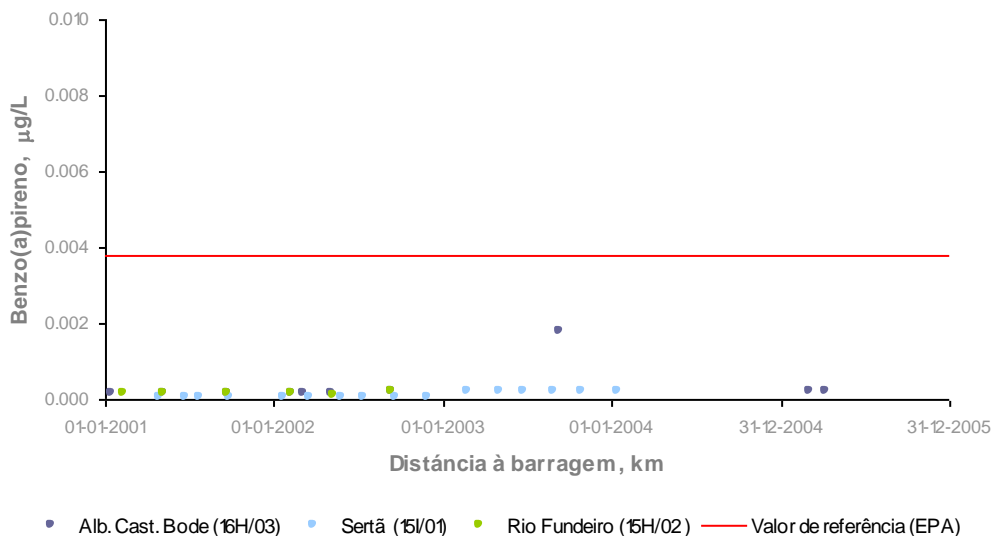


Figura 13. Valores de concentração de benzo(a)pireno observados nas estações de qualidade da água da Albufeira de Castelo do Bode, da Sertã e do Rio Fundeiro.

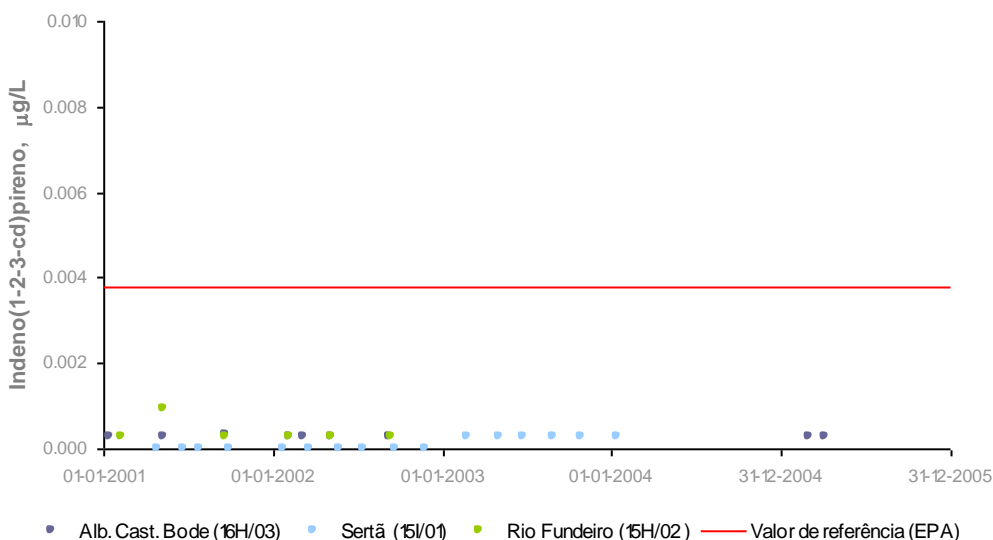


Figura 14. Valores de concentração de indeno(1-2-3-cd)pireno observados nas estações de qualidade da água da Albufeira de Castelo do Bode, da Sertã e do Rio Fundeiro.

Relativamente ao benzo(b)fluoranteno, este parâmetro é monitorizado nas estações de qualidade da Albufeira de Castelo do Bode (16H/03), desde o ano de 1999, e do rio Fundeiro (15H/02), desde o ano de 2000. Do total de 32 amostras disponíveis para as duas estações, e de acordo com o anteriormente referido, apenas foram considerados dois valores nesta análise, uma vez que os restantes são inferiores ao limite de deteção, que por sua vez é superior ao limite de referência da EPA (0.038 µg/L). Os dois valores observados são, como se pode verificar na Figura 15, muito superiores ao referido valor de referência.

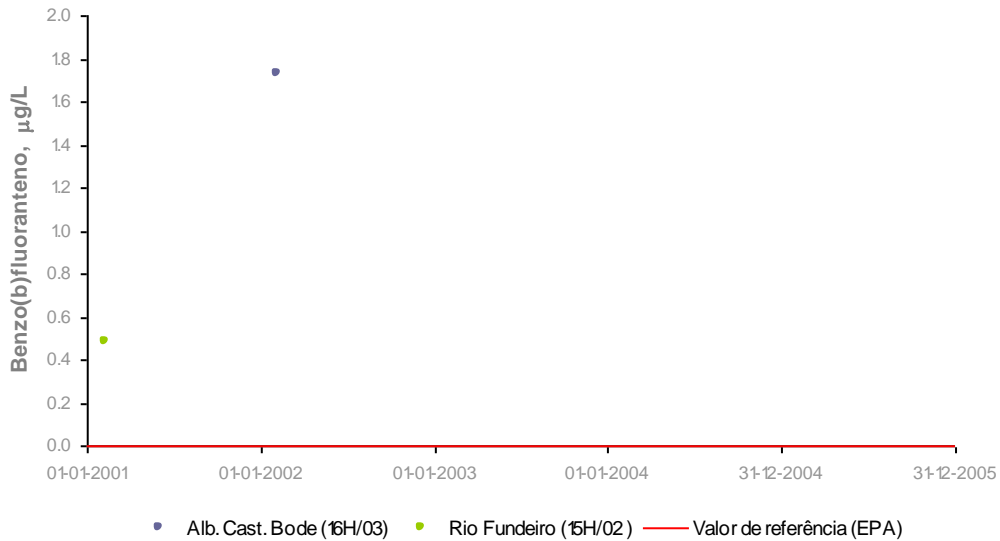


Figura 15. Valores de concentração de benzo(b)fluoranteno observados nas estações de qualidade da água da Albufeira de Castelo do Bode e do Rio Fundeiro.

No geral, e considerando a totalidade dos valores de concentração obtidos para os vários parâmetros, quer os obtidos durante as campanhas de monitorização realizadas em 2003 e 2004, quer os disponibilizados através do SNIRH, verifica-se que estes são, na sua maioria, inferiores ao limites estipulados para a água superficial destinada à produção de água para o consumo humano (de acordo com o Decreto-lei n.º 236/98 de 1 de Agosto), e inferiores aos valores de referência da EPA relativos às concentrações destes parâmetros na água para promover a protecção da saúde humana.

No entanto, os poucos valores superiores a esses limites demonstram a variabilidade associada à dispersão destes compostos no ambiente, o que, associado aos riscos para a saúde pública que os mesmos representam e à importância da albufeira de Castelo do Bode como origem de água para consumo humano, justificam uma monitorização adequada dos COV e dos COSV.

4. SELECÇÃO E APLICAÇÃO DE MODELOS DE SIMULAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS EM ALBUFEIRAS

4.1 - Introdução

Tendo como objectivo a aplicação de um modelo de simulação de substâncias perigosas à albufeira de Castelo do Bode, que possibilite a avaliação do efeito na qualidade da massa de água das emissões de poluentes potencialmente geradas pela navegação recreativa a motor, procedeu-se à identificação de modelos matemáticos que simulassem a hidrodinâmica e os processos físicos, químicos e biológicos associados à degradação dos COV e COSV, gerados pelos motores de dois e quatro tempos, característicos da navegação recreativa a motor.

Inicialmente foram seleccionados dois modelos de simulação. Um modelo determinístico que permite simular os COV em lagos e albufeiras designado por LakeVOC (Bender *et. al.*, 2003) e o modelo CE-QUAL-W2 (Cole e Wells, 2004). No entanto, e considerando as características físicas e químicas dos COSV, foi necessário proceder à selecção de um terceiro modelo de simulação, o modelo QWASI 2.8 (QWASI, 2002).

A metodologia definida para a avaliação da influência da navegação recreativa a motor, que incluiu a estimativa da carga poluente de COV e de COSV gerada pelas embarcações de recreio, baseou-se na utilização de modelos de simulação matemática da qualidade da água. Essa metodologia será apresentada no Capítulo 5 do presente relatório.

Nas secções que se seguem, é realizada uma breve descrição dos modelos seleccionados e do tipo de dados necessários à utilização dos mesmos. Deve referir-se que todas as simulações realizadas com qualquer um dos modelos se reportam aos anos de 2003 e de 2004 pois, tal como referido anteriormente, estes são os anos para os quais foram disponibilizados dados obtidos através da monitorização promovida no âmbito de um protocolo celebrado entre o INAG e o IA (INAG-IA, 2005).

4.2 - Modelo LakeVOC

O modelo LakeVOC foi desenvolvido por David A. Bender, William E. Asher e John S. Zogorski para o United States Geological Survey (USGS) e para o United States Department of the Interior. O modelo representa um lago ou uma albufeira como um sistema de duas camadas, permitindo desta forma estimar a concentração de COV no epilimnion e hipolimnion da massa de água. O fluxo de COV entre a interface ar-água é caracterizado pelo modelo de duas películas de transporte ar-água (Bender A. David *et. al.*, 2003). A estimativa da concentração de COV e o volume de água no epilimnion e no hipolimnion é efectuada pelo modelo através da resolução de um sistema de equações diferenciais. Na Figura 16, é possível observar os processos físicos, químicos e biológicos associados à degradação dos compostos orgânicos voláteis (COV) simulados pelo modelo LakeVOC.

Pela análise da Figura 16 verifica-se que o modelo LakeVOC não simula a deposição e degradação de substâncias químicas nos sedimentos. De facto, o modelo foi concebido para simular especificamente compostos orgânicos que, usualmente, se degradam através da volatilização e degradação aeróbia na coluna de água. Esta limitação tornou necessário seleccionar um outro modelo

(QWASI 2.8), que permitisse simular correctamente o comportamento dos COSV de maior peso molecular.

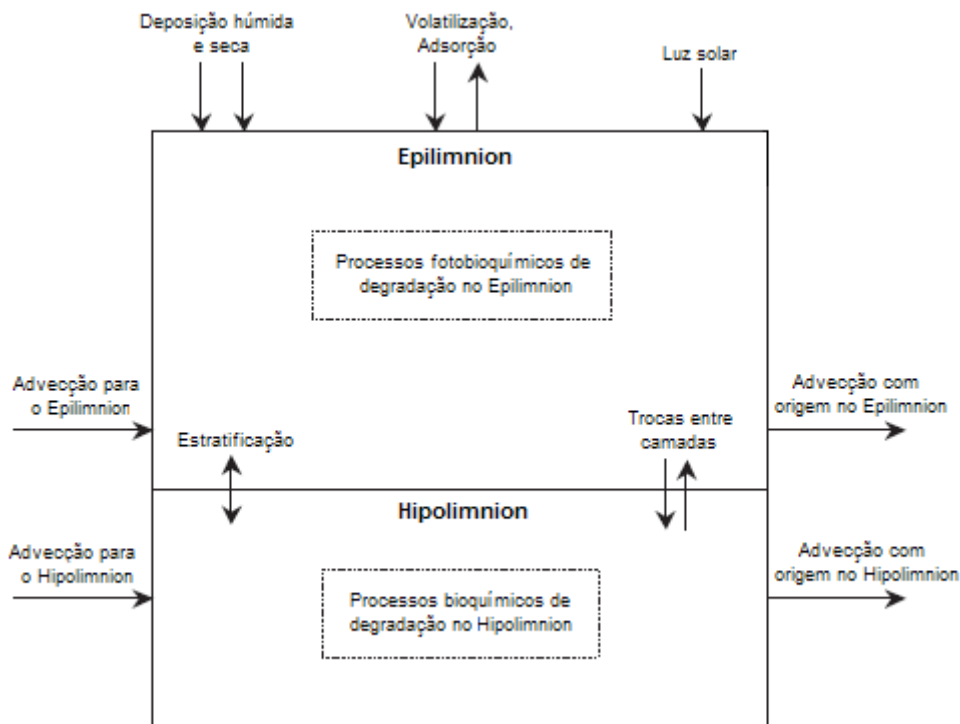


Figura 16. Representação esquemática do transporte, comportamento e destino dos COV, simulados pelo modelo LakeVOC

4.2.1 - Representação conceptual da massa de água

O modelo LakeVOC representa conceptualmente a massa de água através de um sistema de duas camadas que correspondem ao epilimnion e ao hipolimnion. Esta representação conceptual é realizada pelo modelo tendo como base de cálculo o volume da massa de água, a profundidade média mensal da massa de água e do epilimnion e a área superficial da albufeira.

4.2.2 - Dados necessários ao funcionamento do modelo

No Quadro 6 podem observar-se os dados necessários ao funcionamento do modelo, e a sua discretização temporal.

Quadro 6. Dados necessários ao funcionamento do modelo LakeVOC

Tipo de Parâmetro	Parâmetro	Unidades	Discretização temporal dos parâmetros
Meteorológico	Velocidade do vento	m/s	mensal
	Temperatura do ar	°C	mensal
	Pressão atmosférica	atm	mensal
	Humidade relativa	%	mensal
Hidrológico	Profundidade da massa de água	m	mensal
	Área superficial da albufeira	m ²	mensal
	Temperatura da água do epilimnion	°C	mensal
	Profundidade do epilimnion	m	mensal
	Caudal afluente, profundidade da afluência de caudal	m ³ /dia e m	mensal
	Caudal efluente, profundidade da efluência de caudal	m ³ /dia e m	mensal
Carga poluente afluente de COV e de COSV	Concentração na atmosfera	ppb	mensal
	Concentração inicial na albufeira	µg/L	mensal
	Carga poluente afluente	kg/mês	mensal
Propriedades físico-químicas dos COV e dos COSV	Taxas de degradação no epilimnion e hipolimnion	dia ⁻¹	mensal
	Constante da Lei de Henry	l	mensal
	Peso molecular	g/mol	mensal

4.2.2.1 - Dados meteorológicos

Os dados meteorológicos necessários ao funcionamento do modelo, relativos à temperatura do ar, pressão atmosférica, velocidade do vento e humidade relativa, foram obtidos através dos registos das estações meteorológicas de Cernache (automática) e de Alvega.

4.2.2.2 - Dados hidrológicos

Para a determinação dos valores dos caudais afluentes e efluentes ao sistema, durante os anos civis de 2003 e de 2004, foram consultados os dados disponibilizados através do SNIRH, que permitiram estabelecer um balanço de massa entre os caudais afluentes a partir da barragem da Bouçã, os caudais lançados para jusante através do sistema de produção de energia hidroelétrica da barragem

de Castelo do Bode, os caudais descarregados, os caudais captados para consumo e a variação do volume armazenado na albufeira num determinado intervalo de tempo.

Os valores da profundidade da massa de água, profundidade da afluência e efluência de caudal e da temperatura da água do epilimnion foram obtidos através das simulações realizadas com o modelo CE-QUAL-W2, uma vez que este, após a calibração da hidrodinâmica e da temperatura, permite localizar a termoclina, possibilitando identificar o volume de água correspondente ao epilimnion, e as variações mensais da profundidade da massa de água e das afluências e efluências de caudal.

4.2.2.3 - Carga poluente afluente dos COV e dos COSV

A carga poluente de COV e de COSV afluente à albufeira de Castelo do Bode é introduzida no modelo com uma discretização mensal. Os valores de carga poluente considerados e a forma como os mesmos foram estimados são apresentados no Capítulo 5 do presente relatório.

Nas simulações realizadas, e face à volatilidade dos compostos analisados, admitiu-se que a concentração inicial dos COV e dos COSV de menor peso molecular na massa de água seria nula, uma vez que os valores de concentração disponíveis no SNIRH, para o período inicial de simulação, apenas reflectem a concentração destes compostos num determinado ponto da massa de água, não sendo por isso representativos da concentração na totalidade da mesma. Adicionalmente, e mais importante, esses valores são, no absoluto, muito baixos.

4.2.2.4 - Propriedades Físico-Químicas dos COV e dos COSV

Os valores de degradação aeróbia considerados são apresentados no Capítulo 6 do presente relatório. Os valores da constante da Lei de Henry e do peso molecular utilizados nas simulações foram apresentados nos Quadros 1 e 2, inseridos no Capítulo 2, onde se encontram sintetizadas as características físico-químicas dos diferentes compostos em análise.

4.2.3 - Verificação do balanço de volumes

Através da análise da Figura 17, pode verificar-se que existe um bom ajustamento entre a evolução anual do volume armazenado na albufeira de Castelo do Bode, simulado pelo modelo LakeVOC, e o volume real existente na albufeira, disponibilizado através do SNIRH.

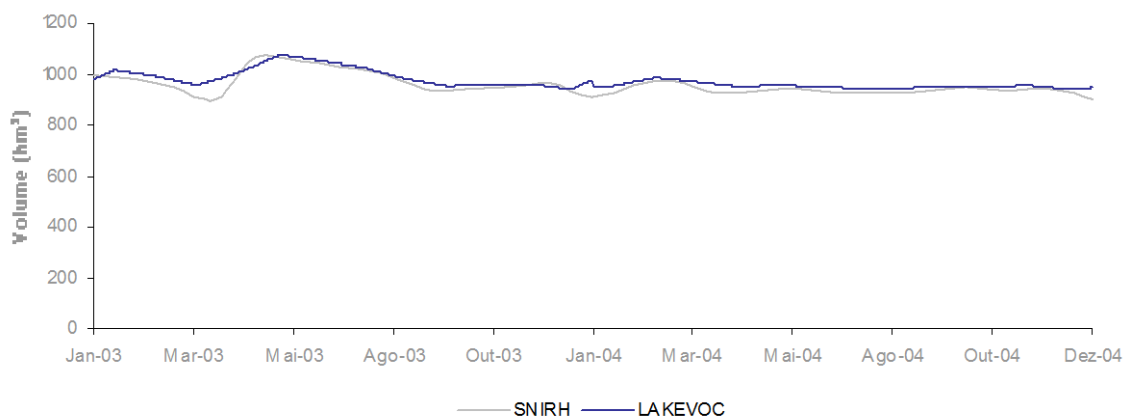


Figura 17. Volume simulado pelo modelo LakeVOC vs volume observado

A análise da Figura 18, permite observar o período de tempo em que a albufeira de Castelo do Bode se encontra estratificada, em função da evolução temporal dos volumes do epilimnion e do hipolimnion, de acordo com os resultados das simulações efectuadas com o modelo LakeVOC.

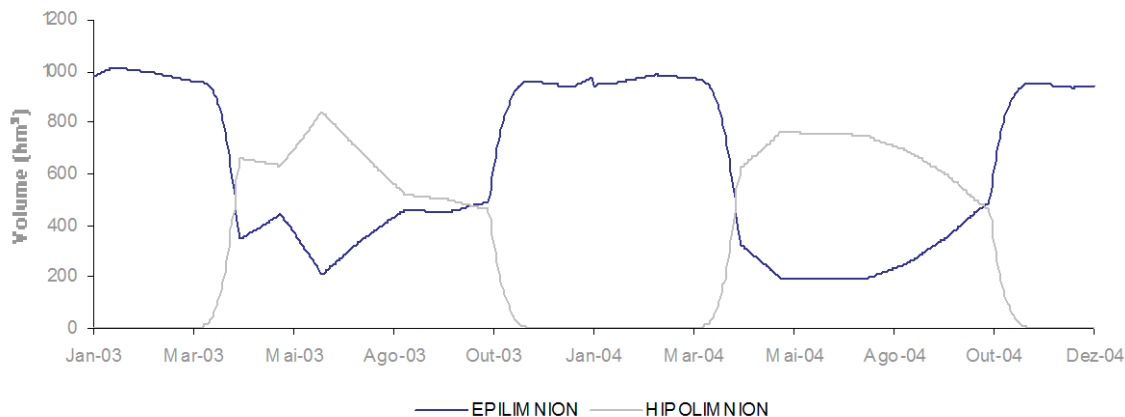


Figura 18. Evolução anual dos volumes do epilimnion e do hipolimnion simulados pelo modelo LakeVOC

4.3 - Modelo CE-QUAL-W2

O modelo CE-QUAL-W2 permite a simulação hidrodinâmica e da qualidade da água de uma albufeira segundo as direcções longitudinal e vertical do sistema, sendo lateralmente homogéneo e, por isso, particularmente indicado para o estudo de massas de água longas e estreitas, com potenciais gradientes longitudinais e verticais de qualidade da água.

A aplicação do modelo CE-QUAL-W2 implica a definição de uma grelha representativa do sistema em estudo, dividida em segmentos (longitudinalmente) e camadas (verticalmente), cuja dimensão pode variar de segmento para segmento e de camada para camada. Desta forma, é possível pormenorizar a análise a desenvolver nas zonas potencialmente mais problemáticas em termos de qualidade da água.

A sequência de calibração do modelo passa, normalmente e em primeiro lugar, por aferir a evolução temporal do nível da superfície livre da massa de água, em função de dados como o nível da albufeira na data inicial da simulação, entradas e saídas de água no sistema ao longo do período de simulação e volumes obtidos a partir da representação batimétrica adoptada.

Em segundo lugar, procede-se habitualmente à calibração da temperatura e da hidrodinâmica do sistema. Segundo Cole (2001), neste processo de calibração devem ser considerados, pelo menos, os coeficientes constantes do Quadro 7.

Por último, deve proceder-se à calibração dos valores das concentrações dos parâmetros descritores da qualidade da água do sistema.

Quadro 7. Coeficientes de calibração da hidrodinâmica

Coeficiente
Viscosidade longitudinal de Eddy
Difusividade longitudinal de Eddy
Coeficiente de Chezy
Coeficiente de protecção ao vento
Radiação solar absorvida na camada superficial
Coeficiente de extinção para água pura
Coeficiente de extinção para sólidos inorgânicos
Coeficiente de extinção para sólidos orgânicos

Este modelo permite descrever o comportamento de uma qualquer substância através de taxas e velocidades de decaimento de ordem 0 e/ou 1, dependentes ou não da variação da temperatura da água. A equação 1 representa a equação de decaimento de ordem 0, de decaimento de ordem 1 e de deposição de um constituinte genérico (Cole e Wells, 2004). A degradação de um constituinte genérico pode ser caracterizada apenas por um dos termos da referida equação, bastando para isso introduzir um factor multiplicativo que anule os termos que não se pretendam utilizar.

$$S_g = -k_0 \theta_g^{(T-20)} - k_1 \theta_g^{(T-20)} \Phi_g - w_g \frac{\partial \Phi_g}{\partial z} \quad (\text{equação 1})$$

em que:

S_g – Taxa de variação da concentração do constituinte genérico, $\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$

$\theta_g^{(T-20)}$ – Factor multiplicativo de Arrhenius de correcção em função da temperatura

T – temperatura da água, °C

w_g – velocidade de deposição, m/s

K_0 – coeficiente de decaimento de ordem 0, $\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ a 20°C

K_1 – coeficiente de decaimento de ordem 1, $\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ a 20°C

μ_g – concentração inicial do constituinte genérico, mg/L

A simulação dos COV e dos COSV com o modelo CE-QUAL-W2 foi realizada considerando que a deposição de um constituinte genérico, definida pelo último termo da equação 1, corresponde a todos os processos de degradação destes compostos.

4.3.1 - Representação conceptual da massa de água

A albufeira de Castelo do Bode foi representada por uma grelha batimétrica constituída por 10 ramos, 146 segmentos e 48 camadas que no seu total determinaram a definição de 7008 células de cálculo. Na Figura 19 é possível observar a representação conceptual da albufeira de Castelo do Bode, identificando-se, de forma esquemática, os 10 ramos considerados.

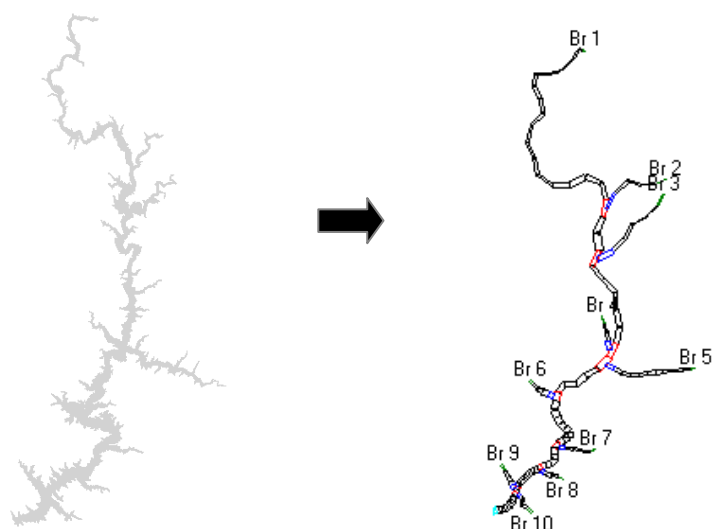


Figura 19. Representação conceptual da albufeira de Castelo do Bode

4.3.2 - Dados necessários ao funcionamento do modelo

No Quadro 8 encontram-se os dados necessários ao funcionamento do modelo e a sua discretização temporal.

Quadro 8. Dados necessários ao funcionamento do modelo CE-QUAL-W2

Tipo de Parâmetro	Parâmetro	Unidade	Discretização temporal dos parâmetros
Meteorológico	Velocidade do vento	m/s	mensal
	Temperatura do ar	°C	mensal
	Temperatura do ponto de orvalho	°C	mensal
	Humidade relativa	%	mensal
	Nebulosidade	Décimos	mensal
Hidrológico	Temperatura inicial da massa de água	°C	anual
	Temperatura das aflúncias à massa de água	°C	mensal
	Caudal afluente	m ³ /dia	mensal
	Caudal efluente	m ³ /dia	mensal
Carga poluente afluente de COV e de COSV	Concentração inicial na albufeira	mg/L	anual
	Concentração poluente afluente	mg/L	mensal
Propriedades físico-químicas dos COV e dos COSV	Velocidade de deposição	m/s	anual

4.3.2.1 - Dados meteorológicos

Os valores considerados para estes parâmetros, tal como para o modelo LakeVOC, foram obtidos através dos registos das estações meteorológicas de Cernache (automática) e de Alvega.

4.3.2.2 - Dados hidrológicos

Os valores de caudal afluente e efluente foram obtidos da mesma forma que a descrita anteriormente para os valores de caudais utilizados nas simulações efectuadas com o modelo LakeVOC.

Os dados que permitiram caracterizar a temperatura inicial da albufeira de Castelo do Bode e das aflúncias a esta massa de água foram obtidos com base nos elementos disponibilizados através do SNIRH, nomeadamente para as estações de qualidade de: Vale Bom (15H03 – rio Zêzere); Sertã (15I/01 – ribeira da Sertã); Maljoga (15J/02 – ribeira da Isna) e Alge (14H/02 – ribeira de Alge), e ainda através de dados recolhidos pelo grupo EDP em campanhas de monitorização efectuadas na albufeira de Castelo do Bode.

4.3.2.3 - Carga poluente afluente dos COV e dos COSV

Tal como para o modelo LakeVOC, e pelos mesmos motivos referidos anteriormente, considerou-se que a concentração inicial na albufeira de COV e de COSV de menor peso molecular seria nula. A aflúncia à massa de água das cargas poluentes de COV e de COSV, caracterizadas no Capítulo 5, foi distribuída ao longo do ramo 1, correspondente ao rio Zêzere, de uma forma difusa, por se considerar que esta seria a melhor aproximação à dinâmica de dispersão de poluentes emitidas por uma embarcação recreativa a motor.

4.3.2.4 - Propriedades Físico-Químicas dos COV e dos COSV

A única característica físico-química considerada nas simulações com o modelo CE-QUAL-W2 foi a velocidade de deposição dos COV e dos COSV, de acordo com o anteriormente referido. Com efeito, na análise realizada assumiu-se que as velocidades de deposição consideradas seriam equivalentes ao conjunto de todos os processos de degradação destes compostos, o que resulta do facto de se desconhecer qual a percentagem de remoção associada a cada um dos processos de degradação dos COV e dos COSV na massa de água.

4.3.3 - Verificação do balanço de volumes

Como se pode observar pela análise da Figura 20, existe um bom ajustamento entre os valores do volume armazenado simulados pelo modelo e os valores de volume observados para os anos de 2003 e de 2004.

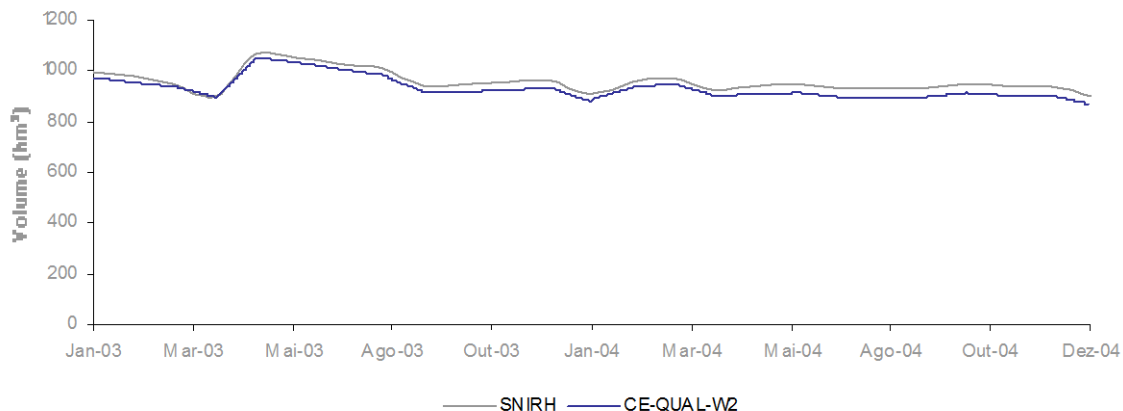


Figura 20. Volume simulado pelo modelo CE-QUAL-W2 vs volume observado

4.4 - Modelo QWASI 2.8

O modelo “Quantitative Water Air Sediment Interaction” (QWASI), permite descrever o destino de uma substância química num sistema ambiental constituído pelos compartimentos ar, água e sedimentos. Este modelo foi seleccionado porque permite simular o fluxo de concentração dos COSV de maior peso molecular para os sedimentos a partir da massa de água. De facto 80 % a 90 % do processo de degradação dos COSV ocorre nos sedimentos (Greenfield e Davis, 2004). A utilização deste modelo surge como um complemento ao modelo LakeVOC, possibilitando assim a simulação de compostos orgânicos de peso molecular mais elevado.

O QWASI baseia-se no modelo de Mackay, e conseqüentemente no conceito de fugacidade, permitindo assim prever a distribuição no equilíbrio de um determinado químico lançado na área de estudo em cada uma das diferentes fases consideradas. A fugacidade é idêntica à pressão parcial em gases ideais e está relacionada logaritmicamente com o potencial químico, que por sua vez está relacionado logaritmicamente com a concentração de uma substância que se encontra numa determinada fase.

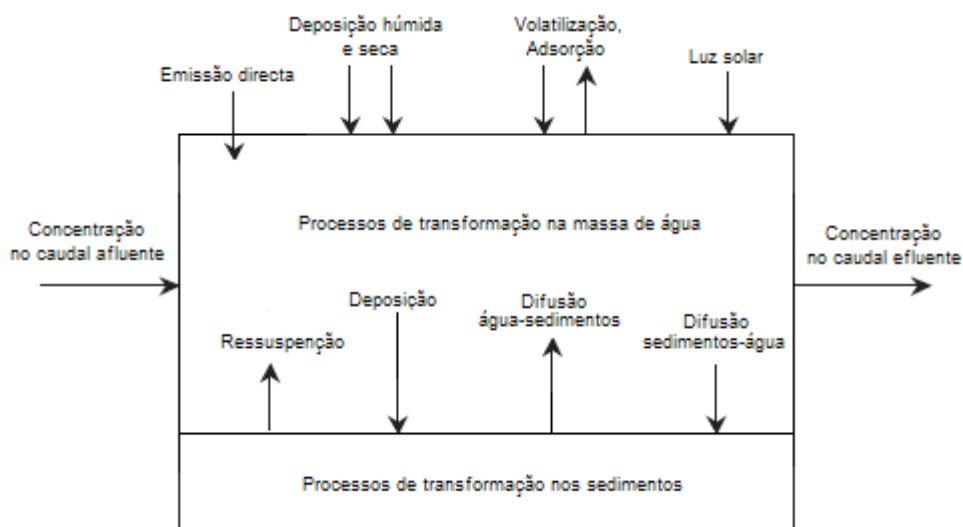


Figura 21. Representação esquemática do transporte, comportamento e destino dos COSV, simulados pelo modelo QWASI

4.4.1 - Representação conceptual da massa de água

O modelo QWASI representa a albufeira como um sistema de mistura completa, com propriedades físicas e químicas definidas (QWASI, 2002). Fisicamente, o modelo considera a massa de água como um volume com uma determinada área superficial, definida nas condições iniciais pelo utilizador.

4.4.2 - Dados necessários ao funcionamento do modelo

O modelo QWASI, ao contrário do que ocorre com o modelo CE-QUAL-W2, considera vários parâmetros relativos às propriedades físico-químicas dos COSV (Quadro 9), realçando-se assim o grau de complexidade com que simula o fluxo destes compostos entre diferentes compartimentos.

4.4.2.1 - Dados meteorológicos

Os valores da precipitação total anual média na bacia hidrográfica da albufeira de Castelo do Bode oscilam entre os 1000 mm e os 1400 mm. Nas simulações realizadas considerou-se, conservativamente, uma precipitação total anual média na bacia hidrográfica de 1400 mm.

4.4.2.2 - Dados hidrológicos

O modelo QWASI considera apenas um valor único de caudal em termos de afluências e efluências ao sistema. Assim, optou-se pela utilização do valor médio mensal de caudal afluente e efluente obtido para o ano de 2004, em função dos valores de caudal utilizados para os modelos LakeVOC e CE-QUAL-W2. O volume e a área superficial da albufeira correspondem ao NPA, e foram obtidos através dos elementos disponibilizados pelo SNIRH.

4.4.2.3 - Carga poluente afluente dos COSV

A carga poluente dos COSV, ao contrário do que ocorre com os outros dois modelos (com os quais se simularam apenas COV e COSV de reduzido peso molecular), é introduzida no sistema com uma discretização anual, representando assim o total da carga poluente estimada para cada um dos compostos.

4.4.2.4 - Propriedades físico-químicas dos sólidos totais

Os valores de concentração de sólidos na coluna de água correspondem à média dos valores de concentração obtidos, para o ano de 2004, nas estações de qualidade da água da albufeira de Castelo do Bode (16H/03) e Rio Fundeiro (15H/02). Para a concentração de sólidos no caudal afluente consideraram-se os valores de concentração da estação de qualidade de Vale Bom (15H/03).

Através dos dados do IA da Rede de Qualidade do Ar de Lisboa e Vale do Tejo, relativos à estação da Chamusca (3096), foi possível obter o valor médio anual de uma base horária de valores de concentração de partículas de diâmetro inferior a 10 µm na atmosfera.

Quadro 9. Dados necessários ao funcionamento do modelo QWASI 2.8

Tipo de Parâmetro	Parâmetro	Unidades	Discretização temporal dos parâmetros
Meteorológico	Precipitação total anual	m/ano	anual
Hidrológico	Área superficial da albufeira	m ²	anual
	Volume da albufeira	m ³	anual
	Caudal afluente	m ³ /hora	anual
	Caudal efluente	m ³ /hora	anual
Carga poluente afluente de COSV	Concentração na atmosfera	ng/m ³	mensal
	Carga poluente afluente	kg/ano	anual
Propriedades físico-químicas dos sólidos totais	Concentração na coluna de água	mg/L	anual
	Concentração no caudal afluente	mg/L	anual
	Concentração nos aerossóis	µg/m ³	anual
	Concentração nos sedimentos	m ³ /m ³	anual
	Massa específica da água	kg/m ³	anual
	Massa específica dos sedimentos	kg/m ³	anual
	Massa específica dos aerossóis	kg/m ³	anual
	Fracção dos sólidos constituída por carbono orgânico na coluna de água, nos sedimentos, na afluência de água e nos sedimentos resuspenso	%	anual
Propriedades físico-químicas dos COSV	Massa molar	gr/mole	-
	Tempo de semi-vida na água e nos sedimentos	horas	-
	Pressão de Vapor	pa	-
	Solubilidade na água	gr/m ³	-
	Coefficiente de partição octanol/água – Log Kow	adimensional	-
	Ponto de fusão	°C	-
	Constante da Lei de Henry	pa.m ³ /mol	-
Coefficientes de transferência de massa	Volatilização no compartimento ar, água e difusão para os sedimentos	m/h	-
Propriedades físico-químicas dos sedimentos	Taxa de deposição e resuspensão de sólidos totais	g/m ² dia	-
Parâmetros de deposição atmosférica	Velocidade de deposição seca de aerossóis	m/h	-

A inexistência de valores relativos aos restantes parâmetros considerados para as propriedades físico-químicas dos sólidos totais, para os coeficientes de transferência de massa, para as

propriedades físico-químicas dos sedimentos e para os parâmetros de deposição atmosférica, foi ultrapassada considerando que os mesmos são idênticos aos utilizados num estudo que tinha como objectivo avaliar a persistência de alguns químicos e metais num lago Canadiano, designado Shield Lake, com uma área superficial de 2000 ha e um volume de 200 hm³ (Don Mackay *et. al.*, 2001).

4.4.2.5 - Propriedades físico-químicas dos COV e dos COSV

Os valores utilizados pelo modelo QWASI para caracterizar as propriedades físicas e químicas dos COSV foram apresentados no Quadro 2, inserido no Capítulo 2 do presente relatório.

5. AVALIAÇÃO DA CARGA AFLUENTE DE COV E DE COSV GERADA PELAS EMBARCAÇÕES DE RECREIO

5.1 - Introdução

O Regulamento da Náutica de Recreio foi aprovado pelo D.L. n.º 329/95, de 9 de Dezembro, que entrou em vigor a 30 de Novembro de 1996, por força do disposto no artigo único do D.L. n.º 38/96, de 6 de Maio. De acordo com o disposto no artigo 5.º, n.º 1, do Regulamento, foi criado, na Direcção-Geral de Portos Navegação e Transportes Marítimos (DGPNTM), o Registo Técnico Central de Embarcações de Recreio (RETECER), com o objectivo de centralizar os elementos técnicos relativos às embarcações de recreio.

Contactou-se a DGPNTM, com o objectivo de obter informações relativas ao número de embarcações que navegam regularmente na albufeira de Castelo do Bode e qual o tipo de motorização que possuem. A DGPNTM informou que o RETECER não possui informação relativa ao número e tipo de embarcações que navegam na albufeira de Castelo do Bode, uma vez que uma embarcação registada num qualquer Porto de registo do país (capitania, delegação marítima ou a sede das entidades com jurisdição nos domínios públicos fluviais e lacustres na qual a embarcação de recreio se encontra registada), pode navegar livremente em qualquer massa de água doce sem que a sua presença e o tipo de motor que possui seja registada.

5.2 - Pressupostos

A dificuldade na obtenção de informação relativa ao tipo de actividade, duração de actividade, consumo e tipo de motor das embarcações de recreio (ER), que usualmente poderão navegar na albufeira de Castelo do Bode, foi contornada assumindo condições idênticas às observadas no lago Donner, localizado nos Estados Unidos da América, no estado da Califórnia, apresentadas num estudo financiado pela American Water Works Association Research Foundation (AWWARF) e pelo Departamento de Serviços de Saúde da Califórnia (Heald, 2003).

O lago Donner com uma área superficial de 3.9 km², um volume de 126 hm³ e uma profundidade máxima e média de, respectivamente, 70 m e 33 m, situa-se nas montanhas da Serra Nevada no estado da Califórnia, a uma altitude de 1809 m. A recolha de dados relativos à navegação de recreio foi realizada em 43 dias entre Junho e Setembro de 2000. Incluiu entrevistas a proprietários de ER, a observação da actividade náutica a partir de três pontos cuja localização permitiu observar toda a massa de água e o registo da data, hora, número de registo e tipo de motor da embarcação nas rampas de acesso à massa de água. Cada dia de observação foi dividido em 7 períodos de 2 horas cada, entre as 7 e as 21 horas (Heald, 2003). Nos Quadros 9, 10, 11 e 12 encontram-se os resultados obtidos com a recolha de dados realizada no Lago Donner, relativamente ao tipo de actividade, duração de actividade, número, consumo e tipo de motor das ER.

Quadro 10. Duração de actividade (horas por dia)

Tipo de motor	Pesca	Ski	Passeio
Moto de água, motor a 2 - tempos com carburador	0.0	3.2	3.1
Moto de água, motor a 2 - tempos com injeção electrónica directa	0.0	3.2	3.3
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, <25 hp	3.9	2.0	2.8
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, 25 - 75hp	3.4	2.4	2.7
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, >75 hp	4.2	2.6	2.8
Motor fora de bordo a 2 - tempos com injeção directa	4.0	2.4	2.8
Motor fora de bordo a 4 - tempos	3.4	2.4	1.8
Motor de bordo a 4 - tempos	4.0	2.7	2.6

Quadro 11. Número de barcos por tipo de actividade

Tipo de motor	Pesca	Ski	Passeio	Número total de barcos
Moto de água, motor a 2 - tempos com carburador	0.0	2.0	18.0	20.0
Moto de água, motor a 2 - tempos com injeção electrónica directa	0.0	1.0	17.0	18.0
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, <25 hp	48.0	3.0	8.0	59.0
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, 25 - 75hp	21.0	1.0	8.0	30.0
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, >75 hp	13.0	11.0	13.0	37.0
Motor fora de bordo a 2 - tempos com injeção directa	3.0	2.0	1.0	6.0
Motor fora de bordo a 4 - tempos	18.0	0.0	5.0	23.0
Motor de bordo a 4 - tempos	27.0	107.0	160.0	294.0

Quadro 12. Consumo de combustível por tipo de motor em litros por hora de navegação

Tipo de motor	Pesca	Ski	Passeio
Moto de água, motor a 2 - tempos com carburador	0.0	11.4	8.2
Moto de água, motor a 2 - tempos com injeção electrónica directa	0.0	11.4	7.1
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, <25 hp	1.2	4.5	2.6
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, 25 - 75hp	1.7	6.1	2.5
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, >75 hp	5.0	10.0	5.1
Motor fora de bordo a 2 - tempos com injeção directa	1.8	9.1	4.5
Motor fora de bordo a 4 - tempos	1.7	7.6	2.8
Motor de bordo a 4 - tempos	3.3	7.1	5.6

Quadro 13. Distribuição de motores por tipo de actividade

Tipo de motor	Pesca	Ski	Passeio
Moto de água, motor a 2 - tempos com carburador	0.0	1.6	7.8
Moto de água, motor a 2 - tempos com injeção electrónica directa	0.0	0.8	7.4
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, <25 hp	36.9	2.4	3.5
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, 25 - 75hp	16.2	0.8	3.5
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, >75 hp	10.0	8.7	5.7
Motor fora de bordo a 2 - tempos com injeção directa	2.3	1.6	0.4
Motor fora de bordo a 4 - tempos	13.8	0.0	2.2
Motor de bordo a 4 - tempos	20.8	84.3	69.6

A carga poluente de COV e de COSV afluente à massa de água com origem na navegação recreativa a motor foi estimada de acordo com a equação 2.

$$C_{poluente}(x) = N^{\circ}_{embarcações} \times T_{navegação} \times C_{combustível} \times P(x)_{combustível} \times Fr_{emissão}(x) \times \frac{M.e.(x)}{1000} \quad (\text{equação } 2)$$

$C_{poluente}(x)$ – Carga poluente de um COV ou de um COSV, kg/dia.

N° embarcações – Número de ER/dia.

T navegação – Tempo de navegação por ER, h.

C combustível – Consumo de combustível, L/h.

$P(x)_{combustível}$ – Percentagem do volume do COV ou do COSV existente na totalidade do volume do combustível considerado, %.

$Fr_{emissão}(x)$ – Fração do volume total de combustível que passa pelo motor sem ser consumido e que posteriormente é expelido com os gases de escape, entrando na massa de água.

$M.e.(x)$ – Massa específica do COV ou do COSV, g/L.

O tempo de navegação foi estimado considerando a média dos tempos de duração de actividade definidos no Quadro 10.

Através da análise das diferentes fracções de emissão para o MTBE, consideradas no estudo relativo à navegação recreativa a motor realizado para o lago Donner, que se podem observar no Quadro 14 (Heald, 2003), conclui-se que o valor médio das diferentes fracções de emissão, 0.092, não considera o número de embarcações. Assim optou-se por determinar uma fracção de emissão ponderada em função do número de embarcações e da fracção de emissão por tipo de motor. O valor obtido, 0.061 encontra-se compreendido entre o valor determinado para os motores de bordo a 4 tempos, 0.002 e os motores fora de bordo a 2-tempos com carburador, e com potência inferior a 25 hp, 0.28. Deve referir-se que esta análise corresponde à situação que se verificava no ano de 2003 na albufeira de Castelo do Bode.

Quadro 14. Fracção de emissão para o MTBE

Tipo de motor	Fracção de emissão
Moto de água, motor a 2 - tempos com carburador	0.09
Moto de água, motor a 2 - tempos com injeção electrónica directa	0.03
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, <25 hp	0.28
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, 25 - 75hp	0.2
Motor fora de bordo a 2 - tempos com carburador, >75 hp	0.11
Motor fora de bordo a 2 - tempos com injeção directa	0.01
Motor fora de bordo a 4 - tempos	0.01
Motor de bordo a 4 - tempos	0.002
Média	0.092

Relativamente ao ano de 2004, foi necessário considerar uma fracção de emissão que apenas considera a navegação de motores fora de bordo e de bordo a 4-tempos, tendo-se obtido o valor de 0.003, de forma a contemplar o consignado no regulamento do Plano de Ordenamento da Albufeira de Castelo de Bode.

A análise dos Quadros 15 e 16 permite verificar que a percentagem do volume de um COV ou de um COSV no volume total de um combustível tem uma variabilidade elevada, resultante de diversos factores, dos quais se destacam o tipo de combustível considerado, a origem do crude e o processo de refinação. O facto de não ter sido possível obter cromatografias dos diferentes tipos de combustível comercializados em Portugal, foi determinante para que na metodologia definida para a estimativa das cargas poluentes se considerassem dois tipos de combustível distintos.

O primeiro, TIPO I, foi definido considerando valores médios relativos à composição química de diferentes tipos de gasolinas (Quadro 15), referenciados em vários estudos, e considerando a informação fornecida pela empresa GALP relativamente à percentagem de benzeno e de MTBE na gasolina sem chumbo 95 (Quadro 15).

O segundo, TIPO II, foi definido admitindo que o combustível mais utilizado na navegação recreativa a motor é a gasolina sem chumbo 95. O desconhecimento da constituição química da gasolina sem chumbo 95 comercializada em Portugal foi contornado considerando a composição química de uma gasolina sem chumbo comercializada no Canadá, cuja composição parcial se pode observar, também, no Quadro 15 (Composition of Canadian Summer and Winter gasolines, 1993) e considerando a informação fornecida pela empresa GALP relativa à percentagem de MTBE na gasolina sem chumbo 95 (Quadro 15).

Quadro 15. Composição química parcial de vários tipos de gasolinas, expressa em percentagem do volume total do combustível

Hidrocarbonetos	Irwin <i>et. al.</i> 1997	Heald, 2003	Galp	Eccleston <i>et. al.</i> 1977	Composition of canadian summer and winter gasolines, 1993	Gustafson <i>et. al.</i> 1997	Composição média
Naftaleno	0.08 a 0.50 várias gasolinas	-	-	0.30	0.14	0.50	0.30
1-Metilnaftaleno	-	-	-	-	0.03	-	0.00
MTBE	-	14.00	12 a 13% - Gasolina sem chumbo 95 e 15 % - Gasolina sem chumbo 98	-	-	-	13.50
Benzeno	1.76 gasolinas Premium e sem chumbo	1.00	1	-	2.61	2.50	1.80
Tolueno	6.00 a 7.00	7.20	-	6.55	9.54	-	5.90
Etilbenzeno	4.50 Várias gasolinas	2.80	-	-	1.77	-	3.00
Xileno	-	7.00	-	-	9.97	-	7.00

Quadro 16. Composição química parcial de dois tipos de combustível, expressa em percentagem do volume total do combustível

Composto	% do volume total composição média TIPO I	% do volume total gasolina sem chumbo TIPO II
Naftaleno	0.3	0.14
1-Metilnaftaleno	0.0	0.03
MTBE	13.0	13.0
Benzeno	1.0	2.61
Tolueno	5.9	9.54
Etilbenzeno	3.0	1.77
Xileno	7.0	9.97

Assim, as várias cargas poluentes foram calculadas considerando diferentes números de ER, um tempo de navegação de 2.73 horas diárias, uma fracção de emissão de combustível de 0.061 para o ano de 2003 e de 0.003 para o ano de 2004, e duas composições químicas distintas do combustível utilizado. As cargas estimadas foram introduzidas no modelo LakeVOC, o que permitiu determinar qual o número teórico de embarcações que poderia estar na origem dos valores de concentração dos COV e dos COSV observados na massa de água.

Nos Quadros 17 a 20 podem observar-se os valores de carga dos COV e COSV, considerando diferentes números de ER e diferentes fracções de emissão.

Quadro 17. Cargas poluentes dos COV e dos COSV – combustível – TIPO I - Fracção de emissão, 0.061

Número de ER	Benzeno kg/dia	Tolueno kg/dia	Etilbenzeno kg/dia	Xileno kg/dia	MTBE kg/dia	Naftaleno kg/dia	1-Metilnaftaleno Kg/dia
10	0.20	0.76	0.14	0.77	0.86	0.01	0.003
20	0.41	1.53	0.27	1.53	1.71	0.03	0.005
50	1.02	3.82	0.68	3.83	4.28	0.07	0.014
100	2.04	7.63	1.36	7.66	8.56	0.14	0.027
150	3.06	11.45	2.04	11.49	12.83	0.21	0.041
200	4.08	15.27	2.73	15.31	17.11	0.28	0.054
300	6.13	22.90	4.09	22.97	25.67	0.43	0.082
400	8.17	30.53	5.45	30.63	34.23	0.57	0.109
500	10.21	38.16	6.81	38.29	42.78	0.71	0.136
1000	20.42	76.33	13.63	76.57	85.56	1.42	0.272

Quadro 18. Cargas poluentes dos COV e dos COSV – combustível – TIPO II - Fracção de emissão, 0.061

Número de ER	Benzeno kg/dia	Tolueno kg/dia	Etilbenzeno kg/dia	Xileno kg/dia	MTBE kg/dia	Naftaleno kg/dia	1-Metilnaftaleno Kg/dia
10	0.08	0.47	0.23	0.54	0.86	0.03	0.003
20	0.16	0.94	0.46	1.08	1.71	0.06	0.005
50	0.39	2.34	1.16	2.69	4.28	0.15	0.014
100	0.78	4.69	2.32	5.38	8.56	0.31	0.027
150	1.17	7.03	3.49	8.06	12.83	0.46	0.041
200	1.56	9.38	4.65	10.75	17.11	0.61	0.054
300	2.35	14.06	6.97	16.13	25.67	0.92	0.082
400	3.13	18.75	9.30	21.51	34.23	1.22	0.109
500	3.91	23.44	11.62	26.88	42.78	1.53	0.136
1000	7.82	46.88	23.25	53.76	85.56	3.05	0.272

Quadro 19. Cargas poluentes dos COV e dos COSV – combustível – TIPO I - Fração de emissão, 0.003

Número de ER	Benzeno kg/dia	Tolueno kg/dia	Etilbenzeno kg/dia	Xileno kg/dia	MTBE kg/dia	Naftaleno kg/dia	1-Metilnaftaleno Kg/dia
10	0.003	0.02	0.01	0.02	0.04	0.001	0.0001
20	0.007	0.04	0.02	0.05	0.07	0.003	0.0002
50	0.016	0.10	0.05	0.11	0.18	0.006	0.0006
100	0.033	0.20	0.10	0.23	0.36	0.013	0.0011
150	0.049	0.30	0.15	0.34	0.54	0.019	0.0017
200	0.066	0.39	0.20	0.45	0.72	0.026	0.0023
300	0.099	0.59	0.29	0.68	1.08	0.039	0.0034
400	0.132	0.79	0.39	0.91	1.44	0.051	0.0046
500	0.165	0.99	0.49	1.13	1.80	0.064	0.0057
1000	0.329	1.97	0.98	2.26	3.60	0.129	0.0115

Quadro 20. Cargas poluentes dos COV e dos COSV – combustível – TIPO II - Fração de emissão, 0.003

Número de ER	Benzeno kg/dia	Tolueno kg/dia	Etilbenzeno kg/dia	Xileno kg/dia	MTBE kg/dia	Naftaleno kg/dia	1-Metilnaftaleno Kg/dia
10	0.01	0.03	0.01	0.03	0.04	0.001	0.0001
20	0.02	0.06	0.01	0.06	0.07	0.001	0.0002
50	0.04	0.16	0.03	0.16	0.18	0.003	0.0006
100	0.09	0.32	0.06	0.32	0.36	0.006	0.0011
150	0.13	0.48	0.09	0.48	0.54	0.009	0.0017
200	0.17	0.64	0.11	0.64	0.72	0.012	0.0023
300	0.26	0.96	0.17	0.97	1.08	0.018	0.0034
400	0.34	1.29	0.23	1.29	1.44	0.024	0.0046
500	0.43	1.61	0.29	1.61	1.80	0.030	0.0057
1000	0.86	3.21	0.57	3.22	3.60	0.060	0.0115

6. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

6.1 - LakeVOC

Durante o processo de simulação com o modelo LakeVOC verificou-se que as taxas de degradação aeróbia dos COV e dos COSV têm intervalos de variação elevados. De facto, é difícil determinar com rigor as taxas de degradação destes compostos num determinado ecossistema.

Apesar de existirem valores resultantes de inúmeras investigações em diferentes sistemas, não existem relações empíricas ou teóricas que permitam a realização de extrapolações entre diferentes ecossistemas (Greenfield e Davis, 2004).

Num relatório da United States Environmental Protection Agency (U.S.E.P.A., 1999), encontram-se reunidos inúmeros estudos relativos à degradação aeróbia de químicos orgânicos em diferentes meios. No entanto, e após a análise do referido relatório, optou-se pela utilização das taxas de degradação incluídas num estudo realizado para o United States Geological Survey (USGS, 1998), específico para o estudo do transporte, comportamento e destino de COV e COSV em linhas de água.

Assim, durante o processo de simulação foi necessário considerar taxas de degradação máximas, médias e mínimas, referenciadas no Quadro 21, tendo-se verificado que os melhores resultados foram obtidos considerando as taxas de degradação máximas para os COV, e mínimas para os COSV.

Quadro 21. Taxas de degradação aeróbia de COV e dos COSV

Composto	Máxima, dia - 1	Média, dia - 1	Mínima, dia - 1	Fonte
Naftaleno	1.390	0.713	0.035	USGS,1998
1-metilnaftaleno	1.390	0.713	0.035	*
MTBE	0.025	-	-	USGS,1998
Benzeno	0.140	0.092	0.043	USGS,1998
Etilbenzeno	0.231	0.150	0.069	USGS,1998
Tolueno	0.174	0.109	0.045	USGS,1998
Xileno	0.099	0.068	0.036	USGS,1998

* Face à inexistência de referências bibliográficas, assumiu-se uma taxa de degradação idêntica à do naftaleno, tendo em consideração as semelhanças físicas e químicas existentes entre os dois compostos.

Após múltiplos exercícios de simulação, considerando cargas poluentes de diferentes magnitudes, as composições químicas dos combustíveis do TIPO I e do TIPO II e as diferentes taxas de degradação aeróbia dos COV e dos COSV, verificou-se que a carga poluente gerada por 50 ER navegando diariamente 5,4 horas nos meses de Julho, Agosto e Setembro, e por 10 ER navegando 5,4 horas diariamente nos restantes meses do ano, gerava um padrão de valores de concentração dos COV e do COSV simulados semelhante aos valores médios de concentração registados na campanha de monitorização promovida pelo INAG e realizada em 2003 e 2004 (Figuras 22 a 35).

Nas Figuras 22 a 28, podem observar-se os valores de concentração dos COV e dos COSV obtidos com o modelo LakeVOC no epilimnion e hipolimnion da albufeira de Castelo do Bode, considerando o combustível do TIPO I. Os resultados obtidos com o modelo foram comparados com os valores

médios de concentração dos COV e dos COSV relativos aos meses de Agosto, Setembro e Novembro de 2003, e aos meses de Maio, Julho, Agosto, Setembro, Outubro e Novembro de 2004, registados em 2003 e 2004 na albufeira de Castelo do Bode.

Na análise dos resultados obtidos com o modelo LakeVOC, deve considerar-se o facto de que, legalmente, a partir do ano de 2004, é interdita a navegação de ER com motores a 2-tempos na albufeira de Castelo do Bode, o que implica uma redução dos valores de carga poluente afluente a essa massa de água durante o referido ano.

Comparando os valores de concentração registados em 2003 e 2004 com os resultados obtidos com o modelo LakeVOC, para as simulações realizadas com o combustível TIPO I (Figuras 22 a 28), concluiu-se que, para alguns dos compostos, dos quais se destacam o Tolueno e o MTBE, no ano de 2003 (Figuras 27 e 28), os valores registados em 2003 e 2004 são, nalguns períodos, bastante inferiores aos simulados pelo modelo LakeVOC. Esta situação poderá ser justificada pela elevada volatilidade associada a estes compostos, bem como pelo facto dos valores simulados serem (apesar de, comparativamente, elevados) inferiores ao limite de detecção do método analítico utilizado pelo IA.

Para ultrapassar a referida situação, estimou-se o valor de concentração de um composto sempre que, de acordo com os valores registados em 2003 e 2004, este era inferior ao limite de detecção do método de análise, e por isso não observável. A metodologia utilizada para esse propósito consistiu na utilização da relação existente entre dois compostos e as suas percentagens relativas, em termos de massa, na composição do combustível considerado (TIPO I e TIPO II).

Assim, e tomando como exemplo o benzeno, foi estimado um valor médio de concentração deste composto para 2004, em função dos valores de concentração de MTBE e de tolueno, ambos observados na albufeira de Castelo do Bode, em função da percentagem em termos de massa no combustível do TIPO I, de cada um dos compostos. O valor médio de concentração estimado foi incluído na série temporal de valores de concentração de benzeno (Figura 22), como complemento à análise realizada. Esta metodologia foi utilizada igualmente para estimar valores de 1-metilnaftaleno, de etilbenzeno, de xileno e de tolueno.

Analisando as Figuras 22 e 23, pode observar-se que os valores de concentração de benzeno e de 1-metilnaftaleno, observados na albufeira de Castelo do Bode, indicam que de facto houve um decréscimo do valor de carga poluente afluente durante o ano de 2004. Verifica-se também que o modelo LakeVOC descreve satisfatoriamente a evolução temporal da concentração destes dois compostos.

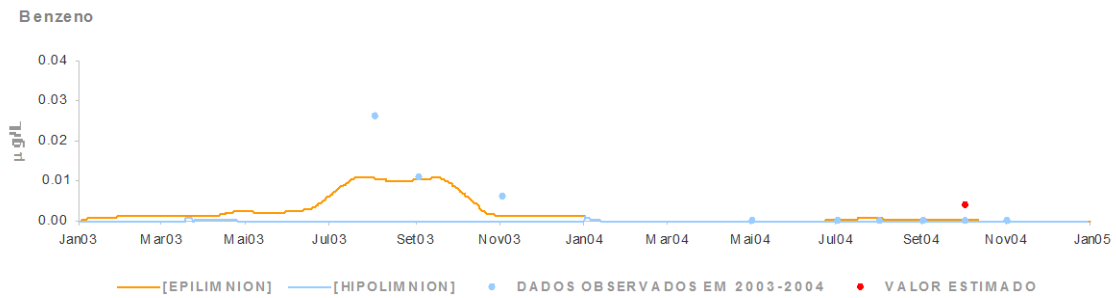


Figura 22. Série temporal de valores de concentração de benzeno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO I

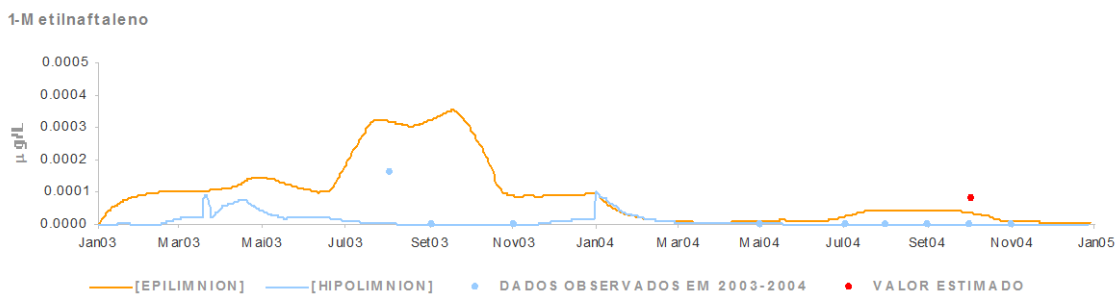


Figura 23. Série temporal de valores de conc. de 1-metilnaftaleno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO I

Tal como foi referido anteriormente, também foram estimados valores de etilbenzeno e de xileno, uma vez que não foram detectados valores de concentração destes compostos nas amostras de água recolhidas na albufeira de Castelo do Bode, nos anos de 2003 e de 2004 (Figuras 24 e 25).

Assim, e recorrendo à metodologia anteriormente definida, estimaram-se os valores de concentração de etilbenzeno e xileno, em função dos valores de concentração dos restantes compostos observados na massa de água ao longo dos dois anos, tendo-se verificado uma diminuição da concentração destes compostos no ano de 2004. Verificou-se, também, que o modelo LakeVOC simulou correctamente a evolução temporal dos valores de concentração destes dois compostos ao longo do período de tempo considerado (Figuras 24 e 25).

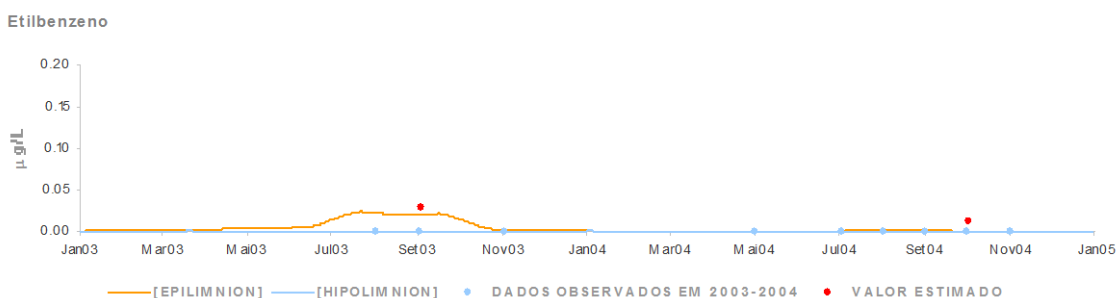


Figura 24. Série temporal de valores de concentração de etilbenzeno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO I

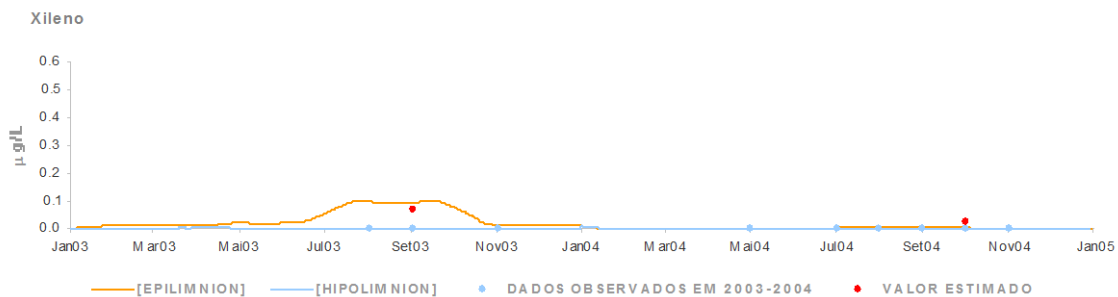


Figura 25. Série temporal de valores de concentração de xileno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO I

Relativamente ao naftaleno, deve referir-se que a menor volatilidade associada a este composto, comparativamente aos COV, se traduz numa maior representatividade da análise dos dados observados. De facto, para este composto foram registados 325 amostras com concentração superior ao correspondente limite de detecção na albufeira de Castelo do Bode, sendo que para a totalidade dos restantes compostos esta situação verifica-se um número de vezes muito inferior (60 vezes no total).

A análise da Figura 26 permite verificar que existe uma redução dos valores de concentração de naftaleno no ano de 2004. Esta diminuição é melhor evidenciada, também na referida Figura, pela sobreposição dos valores de concentração obtidos no epilimnion com o modelo, relativos ao ano de 2003, aos valores registados para o ano de 2004.

De acordo com os resultados do modelo LakeVOC, em 2004, os valores observados na massa de água deveriam ser inferiores ao verificado. Esta situação poderá ser justificada por várias razões, destacando-se as seguintes: i) a existência de outras fontes poluentes de naftaleno, para além das ER (nomeadamente a ocorrência de fogos florestais); ii) a possibilidade do consignado no Regulamento do Plano de Ordenamento da Albufeira de Castelo do Bode não ter sido cumprido, na íntegra, desde o início do ano de 2004, colocando-se assim em causa, a redução substancial assumida para o fracção de emissão (de 0.061 para 0.003).

Apesar da situação analisada no parágrafo anterior não se verificar, pelo menos com a mesma intensidade, relativamente a outros parâmetros, entende-se que a análise efectuada faz sentido, na medida em que, de acordo com o atrás referido, os registos associados ao naftaleno assumem uma particular representatividade, em função do número de amostras em que se observaram valores superiores ao correspondente limite de detecção.

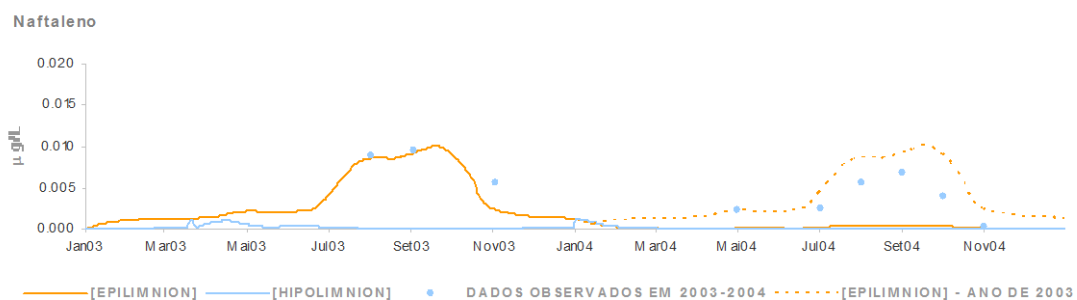


Figura 26. Série temporal de valores de concentração de naftaleno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO I

Relativamente ao tolueno verifica-se que, no ano de 2004 e nos meses de Setembro e Outubro, os valores de concentração observados na massa de água são superiores aos valores obtidos com o modelo LakeVOC.

Os valores de concentração estimados para igual período de tempo tendo como base a composição percentual do combustível TIPO I, indicam que os valores de concentração obtidos com o modelo correspondem aos valores de concentração que se deveriam observar se a carga poluente de tolueno fosse gerada pelas ER. Assim, a explicação apresentada relativamente ao naftaleno, deverá ser igualmente válida no caso do tolueno, o que evidencia, mais uma vez, a necessidade de existir uma monitorização contínua na albufeira de Castelo do Bode, que permita, de forma consistente, avaliar situações semelhantes a esta.

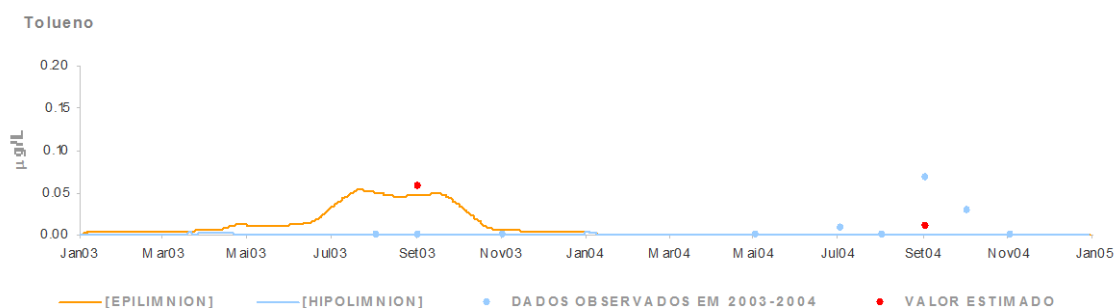


Figura 27. Série temporal de valores de concentração de tolueno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO I

Ao longo do ano de 2003 não foi observada a existência de MTBE na albufeira de Castelo do Bode, sendo que apenas em 2004 se verificou a existência de um valor de concentração deste composto. No entanto, o valor médio de MTBE estimado em função dos valores de concentração de benzeno e de 1-metilnaftaleno, observados na massa de água durante o ano de 2003, indicam que a evolução temporal dos valores de concentração obtidos com o modelo LakeVOC descreve correctamente o comportamento deste composto na massa de água.

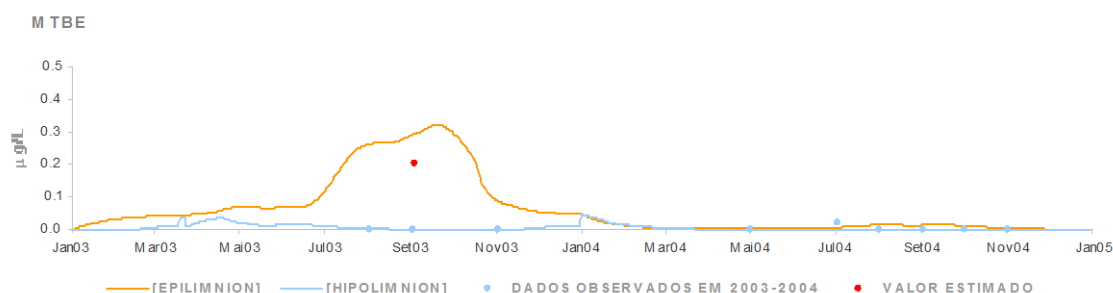


Figura 28. Série temporal de valores de concentração de MTBE (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO I

Na Figuras 29 a 35 podem observar-se os resultados de simulações análogas às apresentadas anteriormente, com excepção do tipo de combustível considerado, que neste caso é do TIPO II. A análise dessas figuras permite verificar que o modelo LakeVOC descreve satisfatoriamente a evolução temporal da concentração dos COV e dos COSV, mantendo-se igualmente válidas as considerações anteriormente efectuadas, com destaque para o caso do naftaleno.

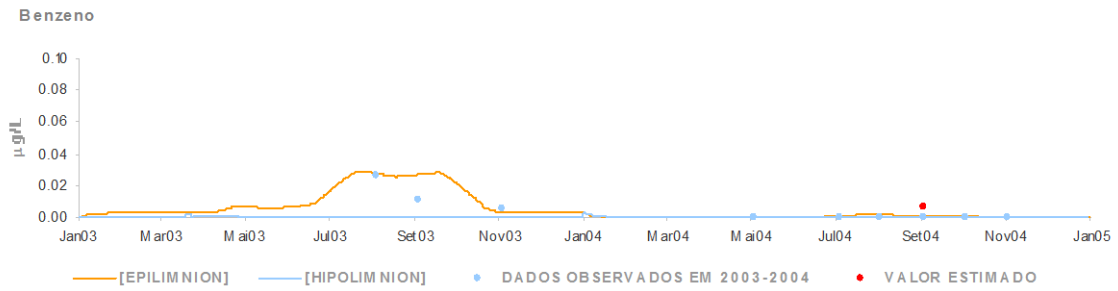


Figura 29. Série temporal de valores de concentração de benzeno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

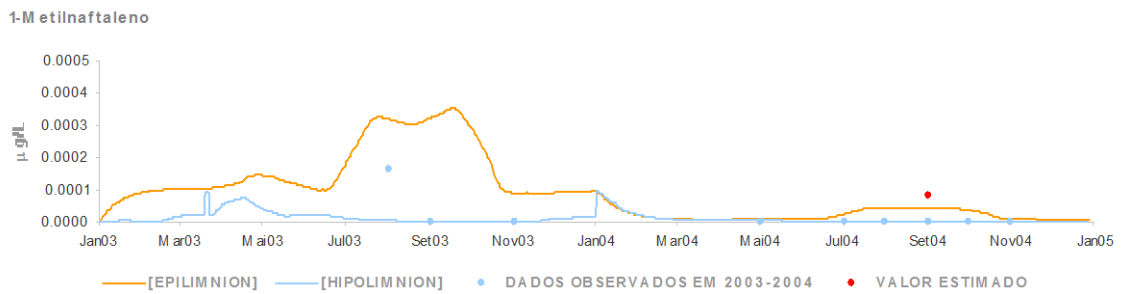


Figura 30. Série temporal de valores de conc. de 1-metilnaftaleno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

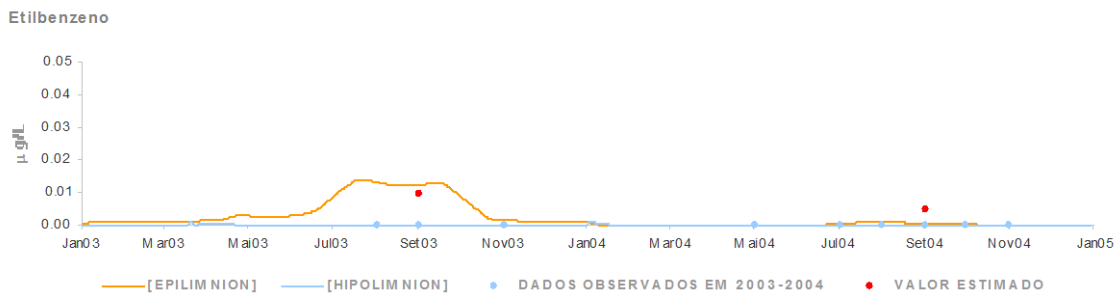


Figura 31. Série temporal de valores de concentração de etilbenzeno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

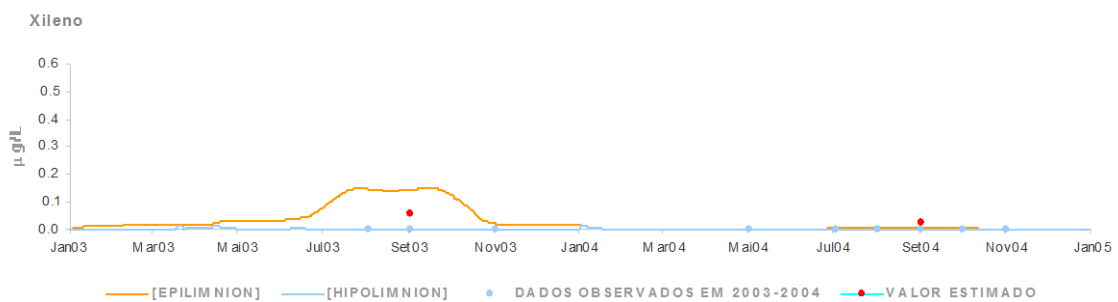


Figura 32. Série temporal de valores de concentração de xileno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

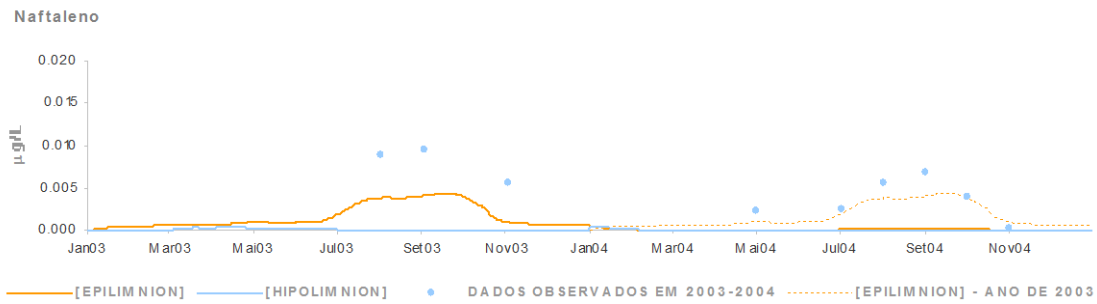


Figura 33. Série temporal de valores de concentração de naftaleno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

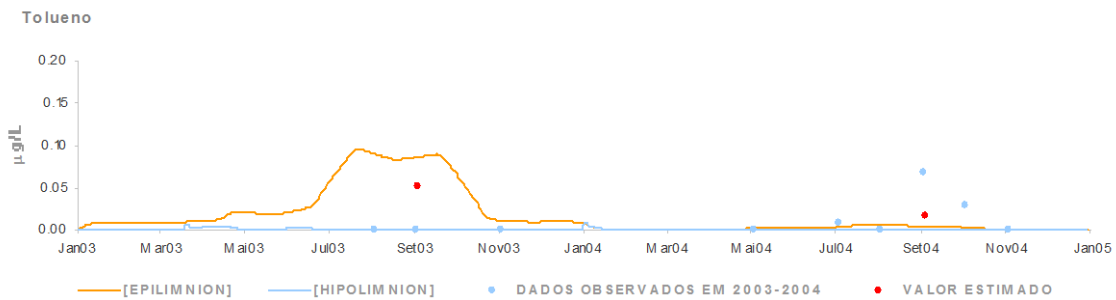


Figura 34. Série temporal de valores de concentração de tolueno (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

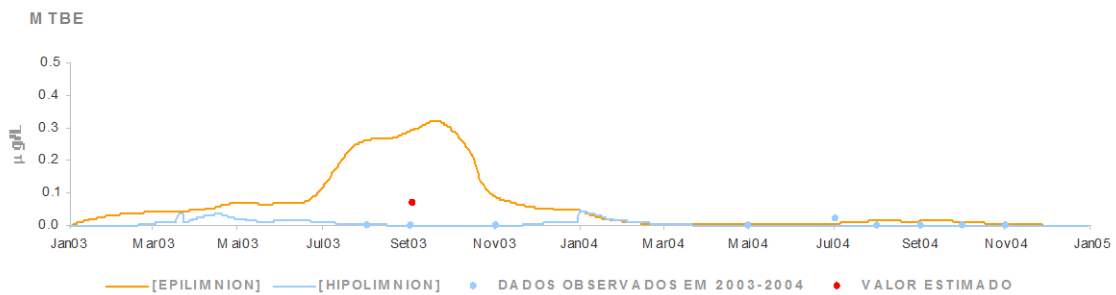


Figura 35. Série temporal de valores de concentração de MTBE (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

Em síntese, e para a maioria dos compostos, os valores de concentração de COV e de COSV obtidos com o modelo LakeVOC para a albufeira de Castelo do Bode apresentam o mesmo padrão dos valores de concentração observados na massa de água. Como as cargas poluentes afluentes à albufeira incluídas no modelo reflectem a composição relativa dos compostos considerados no combustível utilizado pelas ER, constata-se que, efectivamente, parece existir uma relação entre os COV e os COSV analisados e a navegação recreativa a motor.

Os resultados do modelo e os valores de concentração observados na massa de água em 2003 e 2004, permitem também concluir que se verificou uma redução dos valores de concentração dos COV e dos COSV no ano de 2004, relativamente ao ano de 2003, o que parece indicar que as medidas consignadas no Plano de Ordenamento da Albufeira de Castelo do Bode tiveram resultados positivos sobre a qualidade da água da albufeira, no que a estes parâmetros diz respeito.

6.2 - CE-QUAL-W2

Inicialmente a utilização do modelo CE-QUAL-W2 tinha como objectivo complementar os resultados obtidos com o modelo LakeVOC. Com efeito, a simulação dos COV e dos COSV, com o modelo CE-QUAL-W2, foi realizada considerando que estes se comportariam na massa de água como um constituinte conservativo, cujo decaimento está, exclusivamente, dependente da taxa de deposição adoptada.

Admitiu-se essa taxa de deposição como equivalente ao conjunto de todos os processos físicos e químicos que contribuem para a redução da concentração dos referidos compostos na massa de água, de acordo com os pressupostos já anteriormente referidos no Capítulo 4.

De facto, os resultados obtidos com o modelo LakeVOC são suficientemente consistentes para suportarem as conclusões obtidas com a sua utilização, uma vez que este modelo é particularmente indicado para a simulação da afluência de cargas poluentes geradas por ER. No entanto, tem como limitação a impossibilidade de permitir uma avaliação espacial da dispersão dos compostos simulados.

Assim, e tendo em consideração a necessidade de se avaliar ou prever as consequências de uma descarga poluente pontual de hidrocarbonetos na albufeira de Castelo do Bode, definiu-se uma metodologia que permitiu adoptar velocidades de deposição para os compostos anteriormente simulados com o modelo LakeVOC, e que possibilitasse a utilização do modelo CE-QUAL-W2 para a avaliação dos potenciais efeitos da referida descarga.

A metodologia definida consistiu na calibração do modelo CE-QUAL-W2 em função dos valores observados na albufeira de Castelo do Bode e dos resultados obtidos com o modelo LakeVOC. As velocidades de deposição consideradas nas simulações realizadas com o modelo CE-QUAL-W2 foram definidas de acordo com o ajustamento pretendido, verificando-se, posteriormente, a eventual existência de uma correlação linear entre as taxas de degradação aeróbia consideradas no modelo LakeVOC e as velocidades de deposição adoptadas para o modelo CE-QUAL-W2.

Os resultados obtidos indicam que o único composto para o qual não se verifica uma boa correlação entre a taxa de deposição utilizada no modelo CE-QUAL-W2 e a taxa de degradação desse composto, utilizada no modelo LakeVOC, é o 1-metilnaftaleno (Figura 36). A justificação para esta situação, reside, provavelmente, no facto de se ter utilizado a taxa de degradação aeróbia do naftaleno para caracterizar o 1-metilnaftaleno, uma vez que não se obtiveram referências bibliográficas relativas à degradação aeróbia deste último composto.

Na Figura 37, pode observar-se que, efectivamente, se obteve uma excelente correlação entre as taxas de degradação consideradas no modelo LakeVOC e as velocidades de deposição utilizadas no modelo CE-QUAL-W2, após a exclusão do 1-metilnaftaleno.

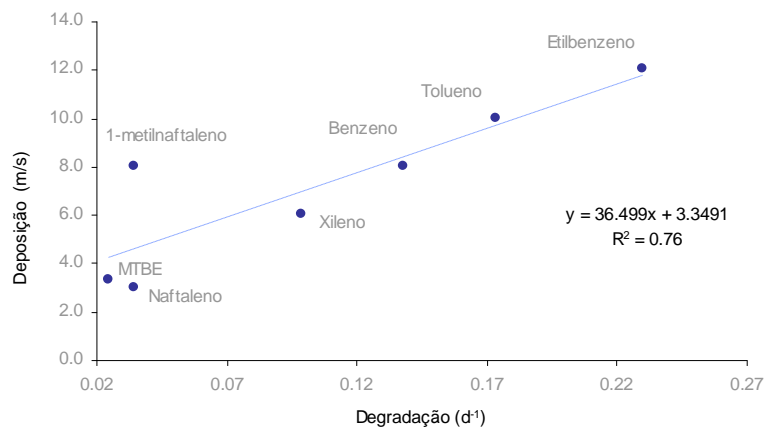


Figura 36. Correlação linear entre entre taxas de degradação aeróbia e velocidades de deposição de compostos voláteis e de compostos semi-voláteis.

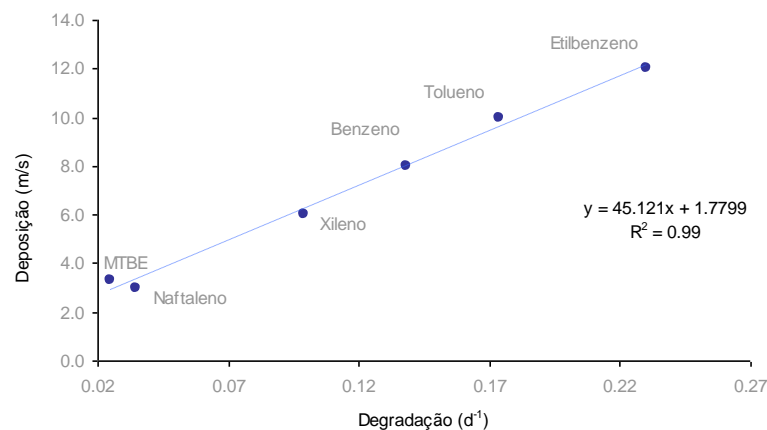


Figura 37. Correlação linear entre entre taxas de degradação aeróbia e velocidades de deposição de compostos voláteis e de compostos semi-voláteis.

A relação linear obtida possibilita a utilização do modelo CE-QUAL-W2 para a simulação de qualquer hidrocarboneto volátil que se pretenda considerar na albufeira de Castelo do Bode, através da seguinte equação:

$$\text{Velocidade de deposição (m/s)} = 45.12 \times \text{degradação aeróbia (dia}^{-1}\text{)} + 1.78$$

(equação 3)

Nas Figuras 39 a 45 podem observar-se os resultados obtidos com as simulações realizadas com o modelo CE-QUAL-W2, que permitiram a obtenção da referida correlação. Nas mesmas figuras, são igualmente apresentados os resultados observados nas campanhas promovidas pelo INAG e realizada em 2003 e 2004, bem como os resultados obtidos com o modelo LakeVOC.

Na simulação realizada com o modelo CE-QUAL-W2, determinou-se a influência da carga poluente gerada por 50 ER navegando diariamente 5,4 horas nos meses de Julho, Agosto e Setembro, e de 10 ER navegando diariamente 5,4 horas nos restantes meses dos anos de 2003 e de 2004, considerando a composição química média de uma gasolina (TIPO II).

Os resultados obtidos com o modelo CE-QUAL-W2 correspondem à média aritmética dos valores registados a dois metros de profundidade, em seis diferentes secções da albufeira de Castelo do Bode (Figura 38). Deste modo, foi possível estabelecer a comparação entre os resultados obtidos com os dois modelos - CE-QUAL-W2 e LakeVOC.

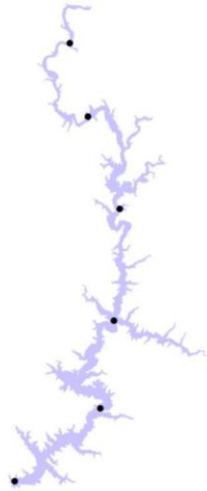


Figura 38. Localização das seis secções da albufeira de Castelo do Bode consideradas para a obtenção de resultados com o modelo CE-QUAL-W2

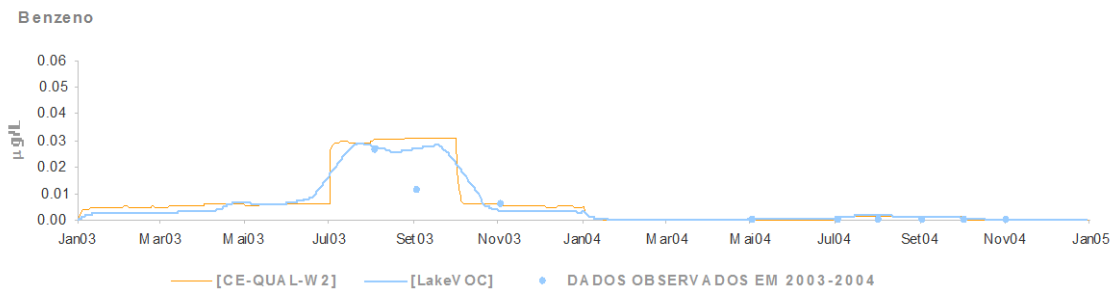


Figura 39. Séries temporais de valores de concentração de Benzeno, obtidos com os modelo CE-QUAL-W2 e LakeVOC, e comparação com os resultados da amostragem, (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

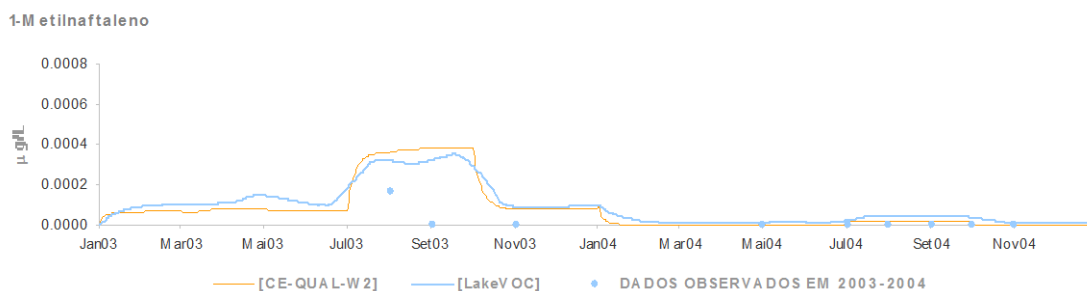


Figura 40. Séries temporais de valores de concentração de 1-metilnaftaleno, obtidos com os modelos CE-QUAL-W2 e LakeVOC, e comparação com os resultados da amostragem, (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

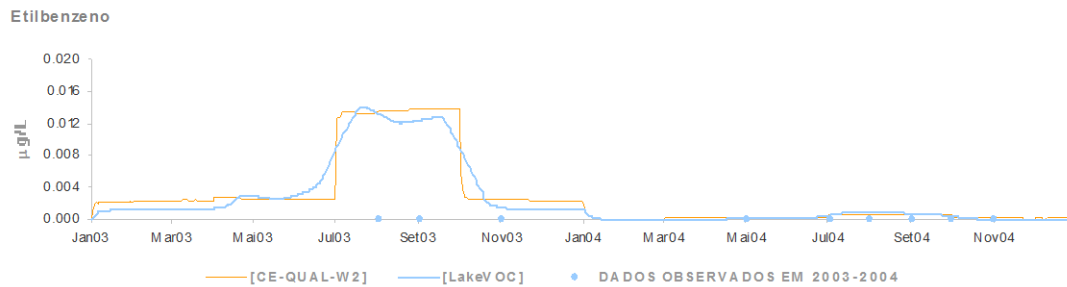


Figura 41. Séries temporais de valores de concentração de Etilbenzeno, obtidos com os modelos CE-QUAL-W2 e LakeVOC, e comparação com os resultados da amostragem, (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

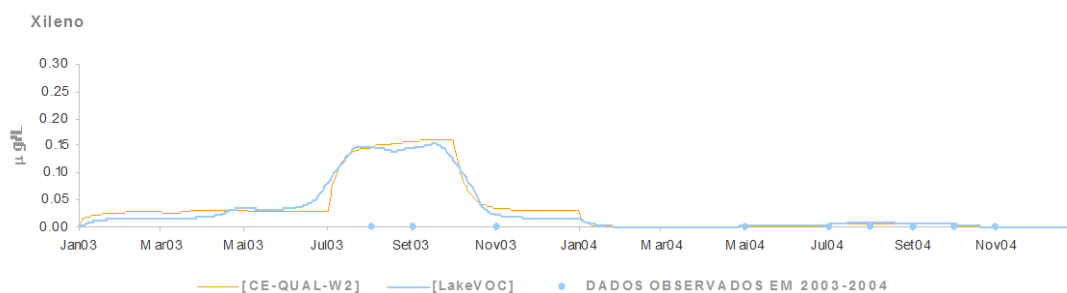


Figura 42. Séries temporais de valores de concentração de Xileno, obtidos com os modelos CE-QUAL-W2 e LakeVOC, e comparação com os resultados da amostragem, (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

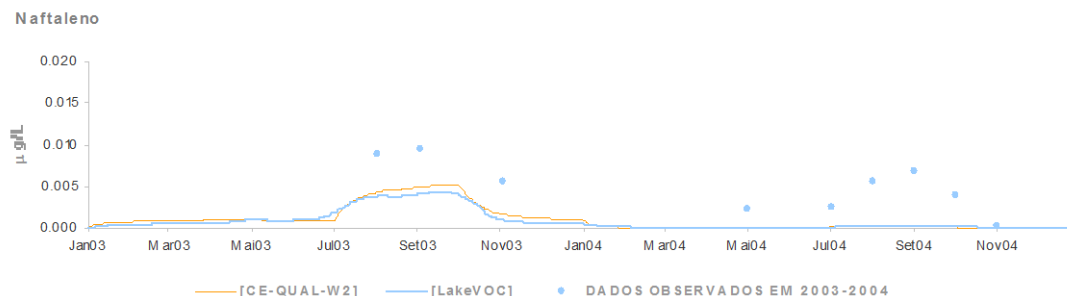


Figura 43. Séries temporais de valores de concentração de Naftaleno, obtidos com os modelos CE-QUAL-W2 e LakeVOC, e comparação com os resultados da amostragem, (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

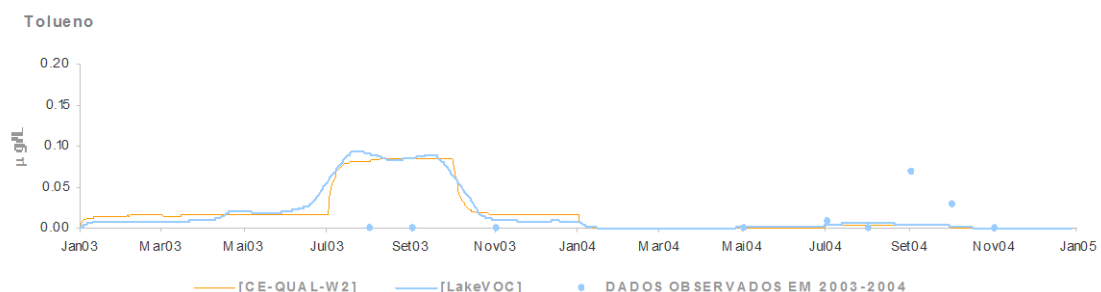


Figura 44. Séries temporais de valores de concentração de Tolueno, obtidos com os modelos CE-QUAL-W2 e LakeVOC, e comparação com os resultados da amostragem, (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

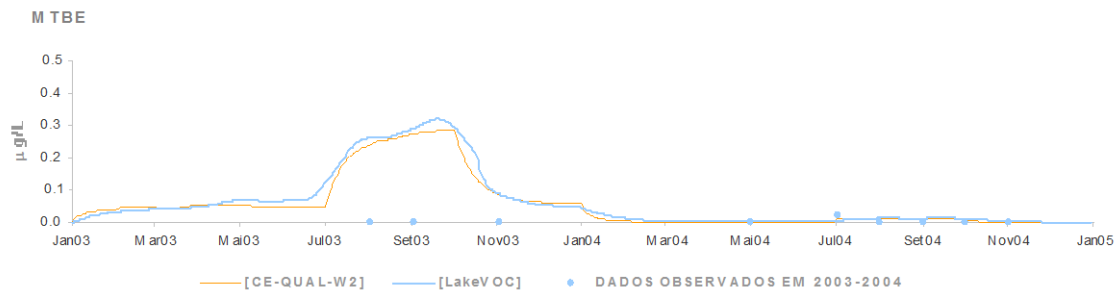


Figura 45. Séries temporais de valores de concentração de MTBE, obtidos com os modelos CE-QUAL-W2 e LakeVOC, e comparação com os resultados da amostragem, (2003 – 2004) COMBUSTÍVEL TIPO II

A análise das Figuras 39 a 45, permite concluir que o ajustamento conseguido entre os resultados produzidos pelos dois modelos (LakeVOC e CE-QUAL-W2) é muito satisfatório, como seria expectável tendo em consideração a qualidade da correlação linear conseguida entre as taxas de degradação aeróbica e as velocidades de deposição, de acordo com o apresentado na Figura 37. Deste modo, foi possível configurar uma ferramenta que permite a avaliação das consequências de uma eventual descarga de hidrocarbonetos na albufeira de Castelo do Bode, sendo igualmente possível prever a sua dispersão ao longo da masa de água.

6.3 - QWASI 2.8

No que se refere à análise desenvolvida relativamente aos hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado (COSV), observados nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode durante o ano de 2004, concluiu-se, após uma revisão bibliográfica dos métodos de produção de combustíveis, que estes hidrocarbonetos não fazem parte da composição de gasolinas com ou sem chumbo, uma vez que possuem um ponto de ebulição elevado, que impede a sua destilação às temperaturas usualmente utilizadas para a obtenção dos referidos combustíveis.

Verificou-se também que o combustível gasóleo inclui na sua composição hidrocarbonetos de elevado peso molecular. No entanto, não é comum as ER estarem equipadas com motores que utilizem este tipo de combustível. Por outro lado, é comum os motores a gasóleo equiparem embarcações de maior dimensão. Contudo, na albufeira de Castelo do Bode apenas navega habitualmente um barco com estas características: o barco de turismo São Cristóvão, com capacidade para 164 passageiros.

Uma vez excluídos os combustíveis usualmente utilizados pelas ER como fonte dos hidrocarbonetos de elevado peso molecular observados nos sedimentos da albufeira, considerou-se que a sua origem poderia estar associada, entre outros factores, aos óleos minerais utilizados nas ER. Estes incluem na sua composição hidrocarbonetos de peso molecular elevado, de difícil degradação na generalidade dos ecossistemas.

No Quadro 22 é apresentada uma estimativa da composição parcial de vários tipos de óleos minerais. Os valores percentuais que são apresentados foram obtidos admitindo que a massa total dos diferentes óleos minerais considerados inclui apenas os dez compostos (COSV) que são apresentados no referido Quadro 22.

Para que a identificação dos diferentes óleos considerados possa ser realizada com rigor, preservou-se a sua designação inicial de acordo com as referências bibliográficas consultadas (Gustafson et al, 1997):

- 1 - **1/Fresh Motor Oil** - óleo de motor mineral não utilizado (na embalagem);
- 2 - **1/Used Motor Oil** – óleo de motor mineral utilizado;
- 3 - **27/Mean of Sample 3-1006-3** - Amostra de óleo mineral;
- 4 - **28/Engine Oil/New** - óleo de motor mineral não utilizado (no cárter do motor);
- 5 - **29/Re-refined Lube Oil Average** - óleo lubrificante – valores médios;
- 6 - **33/Crankcase oil C** - óleo mineral retirado do cárter de um motor;
- 7 - **34/Crankcase Oil after 156 days usage** - óleo mineral retirado do cárter de um motor após 156 dias de utilização;
- 8 - **34/Crankcase Oil after 3 months usage** - óleo mineral retirado do cárter de um motor após 3 meses de utilização.

Quadro 22. Composição parcial de vários tipos de óleos expressa em termos de percentagem do total de massa dos dez compostos considerados na campanha de amostragem

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8
Antraceno	0.0	0.0	12.7	0.0	0.0	1.4	9.5	6.4
Fenantreno	0.0	0.0	62.9	0.0	0.0	32.4	38.3	40.3
Fluoranteno	28.4	16.3	2.7	23.1	70.3	18.2	18.3	14.8
Fluoreno	0.0	0.0	16.1	0.0	0.0	6.2	22.2	20.8
Pireno	67.0	47.5	3.3	59.4	25.5	27.6	7.3	17.8
Benzo(a)pireno	2.8	5.3	0.3	1.0	2.2	1.5	4.4	0.0
Benzo(b)fluoranteno	0.0	0.0	0.6	12.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzo(k)fluoranteno	0.0	0.0	0.3	1.3	0.0	5.8	0.0	0.0
Benzo(g,h,i)perileno	1.5	12.7	1.1	2.3	0.5	6.9	0.0	0.0
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.2	18.1	0.0	0.7	1.5	0.0	0.0	0.0

Na Figura 46 podem observar-se os valores, igualmente em percentagem relativa, obtidos através da média de valores registados para os diferentes parâmetros amostrados nos sedimentos nas campanhas realizadas em 2003 e 2004, e os valores percentuais correspondentes à constituição média dos óleos minerais considerados. Assim, os valores observados em 2003 e 2004 foram também considerados em termos percentuais relativamente ao total dos valores observados. De facto, esta foi a única forma encontrada para estabelecer a comparação entre o peso relativo dos hidrocarbonetos na constituição dos óleos minerais e os valores de concentração observados em 2003 e 2004 na albufeira de Castelo do Bode, de maneira a tentar avaliar potenciais correlações entre os dois conjuntos de dados.

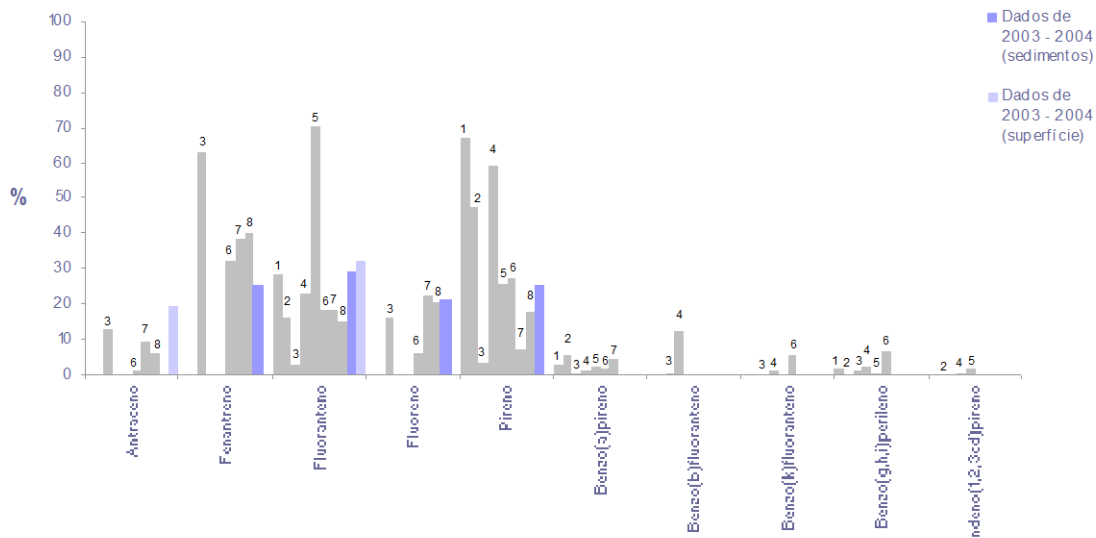


Figura 46. Variação percentual da composição em HPA's de vários tipos de óleos

A análise da Figura 46 permite verificar que existe um padrão comum entre os valores percentuais dos compostos observados em 2003 e 2004 e a constituição percentual dos óleos minerais. De facto, nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode apenas foram observados valores de fenantreno, fluoranteno, fluoreno e pireno, que como se pode observar na referida figura, são os compostos com maior percentagem no total de massa de todos os óleos considerados.

Assim, realizaram-se vários exercícios de simulação com o modelo QWASI, relativos ao ano de 2004, tendo como objectivo quantificar a carga poluente de hidrocarbonetos que está na origem dos valores observados em 2003 e 2004 e, simultaneamente, validar a hipótese de os óleos minerais serem, potencialmente, a principal origem dos hidrocarbonetos de elevado peso molecular, que são observados nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode.

A metodologia definida consistiu em estimar qual a carga anual de fluoranteno que determinaria a concentração observada nos sedimentos. A escolha do fluoranteno é suportada pelo facto de este ser, dos compostos considerados, aquele que aparece com maior representatividade, quer ao nível da constituição dos óleos minerais, quer nas amostras de sedimentos.

Para a determinação da carga anual afluente à albufeira de Castelo do Bode de cada um dos restantes nove hidrocarbonetos, considerou-se a relação percentual média em termos de massa entre o fluoranteno e os restantes hidrocarbonetos, tendo-se obtido os valores (1) apresentados no Quadro 23, tomando como base a composição percentual apresentada no Quadro 22.

Assim, verifica-se que, em média, a concentração de fluoranteno nos sedimentos é de 39.7 ng/g, o que, segundo os resultados do modelo QWASI, implica a afluência à albufeira de uma carga anual de 24.3 kg. No Quadro 23, podem observar-se os valores de carga total anual afluente, e os valores de concentração obtidos com o modelo e observados em 2003 e 2004 nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode, para os diferentes hidrocarbonetos considerados.

Quadro 23. Carga poluente de hidrocarbonetos de peso molecular elevado afluente à albufeira de Castelo do Bode

Composto	% média de massa na composição de vários tipos de óleos minerais (1)	Carga afluente (kg/ano)	Concentração nos sedimentos (modelo QWASI) (ng/g)	Concentração média nos sedimentos (observada IA) (ng/g)
Antraceno	3.7	3.8	0.6	0.0
Fenantreno	21.7	22.0	23.9	34.5
Fluoranteno	24.0	24.3	39.7	39.7
Fluoreno	8.1	8.3	9.2	29.0
Pireno	31.9	32.3	20.5	34.2
Benzo(a)pireno	2.2	2.2	0.1	0.5
Benzo(b)fluoranteno	1.6	1.6	12.8	0.0
Benzo(k)fluoranteno	0.9	0.9	13.7	0.0
Benzo(g,h,i)perileno	1.5	1.6	15.0	0.0
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.3	0.3	9.0	0.0

Na Figura 47, pode observar-se que se obteve um bom ajustamento entre os valores de concentração obtidos com o modelo QWASI e o valores de concentração observados em 2003 e 2004 nos sedimentos da albufeira.

Deve referir-se que, segundo o modelo, deveriam ter sido observados valores de Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(g,h,i)perileno e Indeno(1,2,3-cd)pireno nos sedimentos da albufeira. No entanto, e como se pode observar pela análise da Figura 47, os valores obtidos pelo modelo são inferiores ao limite de quantificação e muito próximos do limite de detecção. Deve também referir-se que o limite de detecção corresponde ao valor mínimo possível de se registar, embora com um menor grau de exactidão relativamente ao limite de quantificação.

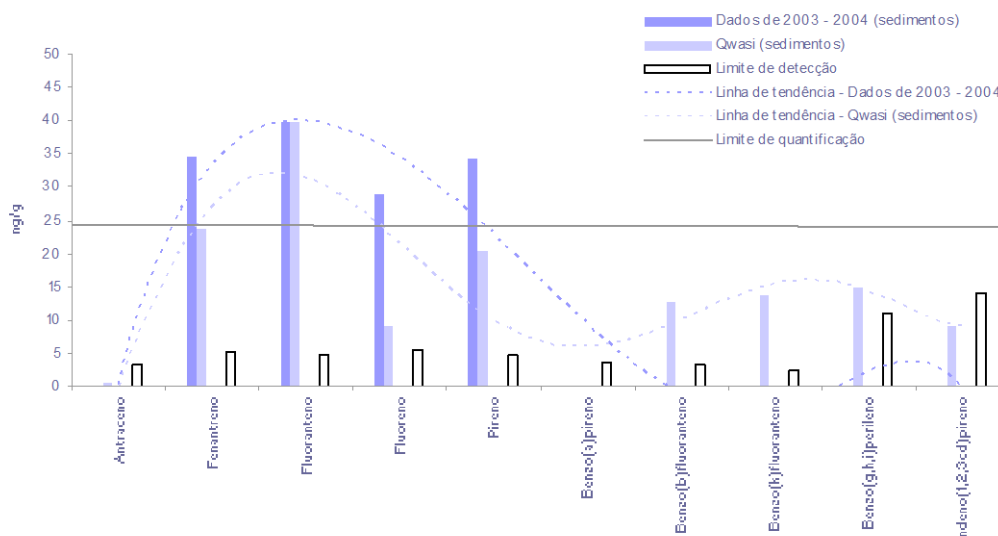


Figura 47. Valores de concentração de hidrocarbonetos de elevado peso molecular obtidos com o modelo QWASI e registados em 2003 e 2004 nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode

Na Figura 48 podem observar-se as linhas de tendência correspondentes aos valores expressos em percentagem relativa de concentração, observados nos sedimentos em 2003 e 2004 e obtidos com o modelo QWASI, bem como os valores médios percentuais relativos à composição de vários tipos de óleos minerais.

O padrão evidenciado pelas linhas de tendência reflecte o pressuposto de que, efectivamente, os hidrocarbonetos avaliados têm como origem provável a afluência de óleos minerais à albufeira de Castelo do Bode.

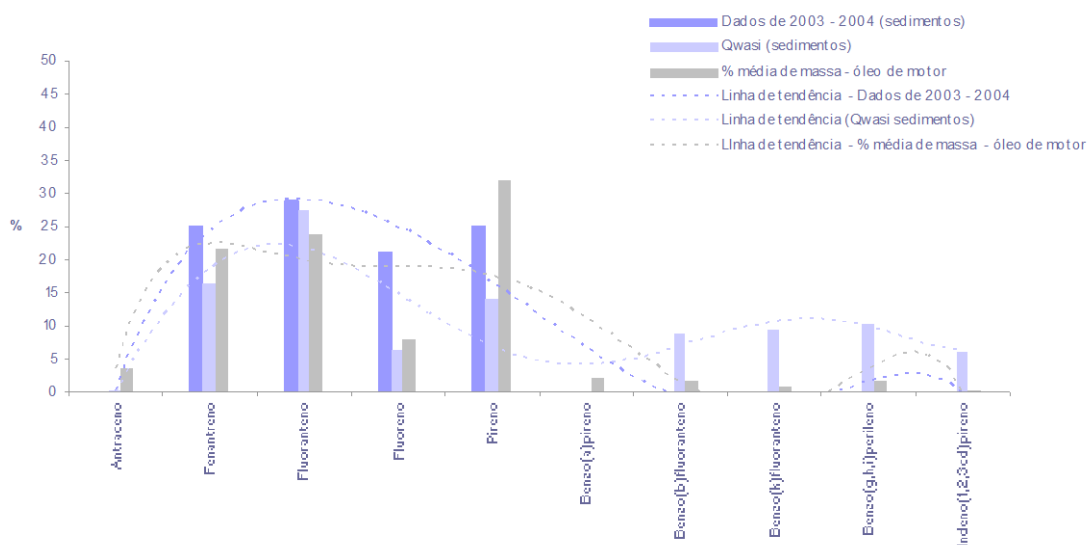


Figura 48. Percentagem de massa de hidrocarbonetos de elevado peso molecular registados e em 2003 e 2004 e obtidos com o modelo QWASI nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode e valores médios percentuais relativos à composição de vários tipos de óleo mineral

A publicação do Decreto Regulamentar n.º 37/91, de 23 de Julho, implica a obrigatoriedade de utilização, nos motores fora de bordo a dois tempos que naveguem em albufeiras, de óleos biodegradáveis com índices de biodegradação nunca inferiores a 66%. Esta imposição legal, a ser cumprida, poderá indicar que a origem dos hidrocarbonetos de elevado peso molecular, presentes nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode, não deverá corresponder aos óleos lubrificantes das ER. No entanto, face às inúmeras possibilidades existentes quanto à origem dos óleos minerais (derrames acidentais, descargas de águas residuais urbanas ou industriais, lixiviação de solos e de estradas, entre outras), não se pode concluir de forma segura relativamente à rota de entrada dos mesmos.

Apenas com a monitorização continuada ao longo de alguns anos dos valores de concentração de hidrocarbonetos nos sedimentos e na coluna de água, será possível avaliar a evolução da concentração destes compostos na albufeira de Castelo do Bode, e provavelmente concluir, com maior fiabilidade, sobre a referida rota de entrada dos óleos minerais na massa de água.

No Quadro 24 são apresentados os tempos de residência médios na albufeira de Castelo do Bode dos hidrocarbonetos, obtidos com as simulações realizadas com o modelo QWASI. Os valores

apresentados reforçam a dificuldade associada à eliminação deste tipo de compostos. De facto, um composto como o Indeno(1,2,3-cd)pireno, por exemplo, pode manter-se em média nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode por 1298 dias (3.56 anos).

Quadro 24. Tempos de residência dos hidrocarbonetos na coluna de água e nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode

Composto	Carga afluyente (kg/ano)	Tempo de residência médio nos sedimentos (dias)	Massa total nos sedimentos (kg)	Tempo de residência médio na coluna de água (dias)	Massa total na coluna de água (kg)
Antraceno	3.8	132	0.05	66	0.71
Fenantreno	22.0	501	1.88	25	1.55
Fluoranteno	24.3	513	3.13	62	4.40
Fluoreno	8.3	497	0.73	26	0.62
Pireno	32.3	304	1.62	69	6.42
Benzo(a)pireno	2.2	564	0.45	73	0.01
Benzo(b)fluoranteno	1.6	973	0.99	51	0.25
Benzo(k)fluoranteno	0.9	1125	1.04	51	0.15
Benzo(g,h,i)perileno	1.6	1207	1.21	46	0.12
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.3	1298	0.72	39	0.04

7. CONCLUSÕES

O elevado número de variáveis associadas ao ciclo de vida dos COV e dos COSV, a inexistência de dados relativos à constituição do combustível utilizado e o desconhecimento do número e tipo de embarcações que usualmente navegam na albufeira de Castelo do Bode, introduziram dificuldades acrescidas à simulação e avaliação do potencial impacte da navegação recreativa a motor sobre a qualidade da água desta albufeira.

A análise realizada aos valores de COV e COSV observados na albufeira de Castelo do Bode, revelou que, quer a frequência com que estes compostos são detectados, quer a sua concentração são reduzidas. De facto, quando comparados com os valores da EPA para a protecção à saúde humana e com os valores limite do Anexo I do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, e exceptuando situações pontuais, os valores observados, quer na campanha de monitorização de 2003 e 2004, quer os disponibilizados através do SNIRH são, na sua generalidade, inferiores aos valores de referência estipulados.

A metodologia definida teve, numa primeira fase, o objectivo de estimar uma carga poluente que originasse valores de concentração o mais próximo possível dos valores de COV e COSV observados na massa de água. Apesar das dificuldades encontradas, os resultados obtidos com o modelo LakeVOC indicam que, de uma forma geral, existe um bom ajustamento entre os dados observados e os resultados das simulações.

A análise realizada indica a existência de uma relação entre a navegação recreativa a motor e os valores de concentração de compostos voláteis como o benzeno, o tolueno, o xileno, o etilbenzeno e o MTBE e de compostos semi-voláteis como o naftaleno e o 1-metilnaftaleno, observados na albufeira de Castelo do Bode.

A redução dos valores de concentração de naftaleno - o composto mais frequentemente detectado na albufeira de Castelo do Bode de entre os vários pesquisados, adquirindo por isso uma maior representatividade - que se verifica no ano de 2004 relativamente ao ano de 2003, parece ser uma evidência de que a proibição da navegação de embarcações de recreio com motores a 2-tempos, imposta pelo Regulamento do Plano de Ordenamento da Albufeira de Castelo do Bode, se traduz numa efectiva melhoria da qualidade da água desta albufeira, no que a este parâmetro diz respeito.

Relativamente aos compostos que foram observados nos sedimentos, concluiu-se que estes deverão ser originados pela afluência de óleos minerais à albufeira. Tendo em consideração que a imposição legal de utilização de óleos biodegradáveis em embarcações de recreio que naveguem com motores a 2-tempos data de 1991, é possível inferir que a origem dos óleos minerais não deverá ser a navegação recreativa a motor, admitindo que a referida legislação está a ser efectivamente cumprida.

Assim, os valores de concentração de hidrocarbonetos de elevado peso molecular observados nos sedimentos podem ser originados pelo conjunto formado pelas potenciais rotas de entrada de óleos minerais, das quais se destacam as seguintes: derrames acidentais, descargas de águas residuais urbanas ou industriais, ou lixiviação de solos e de estradas.

Deste modo, concluiu-se que se devem recolher e analisar anualmente algumas amostras nos sedimentos da albufeira de Castelo do Bode, especificamente nas estações em que foram observados hidrocarbonetos de elevado peso molecular. Esta monitorização permitirá avaliar a evolução temporal da concentração destes compostos nos sedimentos, possibilitando assim um conhecimento mais detalhado e fiável ao nível da detecção das possíveis origens deste tipo de compostos.

8. BIBLIOGRAFIA

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1990). *Toxicological Profile for Benzo(a)pyrene*.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1990). *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (ATSDR) (1996). *Toxicological Profile for Methyl tert - butyl ether*.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1997). *Toxicological Profile for Benzene*.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (2003). *Draft Toxicological Profile for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2-Methylnaphthalene*.

Bender, A. D.; Asher, E. W.; Zogorski, S. J., (2003). "LakeVOC - A computer Model to Estimate the Concentration of Volatile Organic Compounds in Lakes and Reservoirs", Open-file report 03-212 U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.

Cole, T. M.; Wells, S. A., (2004). "CE-QUAL-W2. A Two Dimensional, Laterally Averaged, Hydrodynamic and Water Quality Model, Version 3.2", User Manual, Instruction Report E-95-1, US Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS.

Composition of Canadian Summer and Winter gasolines, (1993). CPPI report n.º 94-5, Canadian Petroleum Products Institute.

Crawford, D.W.; Bonnevie N.L.; Wenning, R.J., (1995). *Sources of pollution and sediment contamination in Newark Bay*, New Jersey. Ecotoxicol Environ Safety.

Decisão n.º 2455/2001/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 20 de Novembro de 2001.

Decreto-Lei n.º 38/96, de 6 de Maio de 1996.

Decreto-Lei n.º 329/95, de 9 de Dezembro de 1996.

Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto de 1998.

Decreto-Lei n.º 567/99, de 22 de Dezembro de 1999.

Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro de 2001.

Decreto Regulamentar N.º 37/91, de 23 de Julho de 1991.

Directiva 2003/44/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Junho de 2003.

Eccleston, B.H.; Cox, F.W., (1977). *Physical Properties of Gasoline/Methanol Mixtures*.

Faust, A.R., (1994). *Toxicity Summary for Benzo[a]pyrene*, Chemical Hazard Evaluation Group, Biomedical and Environmental Information Analysis Section, Health Sciences Research Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

Fishbein L., (1985). *An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons: III. Xylene.*

Greenfield B. K.; Davis Jay A., (2004). *A Simple Mass Balance for PAH Fate in the San Francisco Estuary.*

Gustafson J. B.; Joan G. T.; Doug O., (1997). *Selection of Representative TPH fractions Based on fate and Transport Considerations.*

IARC (International Agency for Research on Cancer), (1983). "Benzo[g,h,i]perylene." In: *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals for Humans. Polynuclear Aromatic Compounds. Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, Vol. 32.* IARC, Lyon, France, pp. 195-204.

IARC (International Agency for Research on Cancer), (1983). "Benzo[b]fluoranthene." In: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polycyclic Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, Vol 32.* Lyon, France, pp. 33-91, 147-153.

INAG-DCEA/FCT/UNL, (2004). "Aplicação do modelo CE-QUAL-W2 à albufeira de Castelo do Bode", *Relatório Final, Protocolo entre o INAG e o DCEA/FCT/UNL no âmbito do Plano de Ordenamento da Albufeira de Castelo do Bode*, Projecto co-financiado pelo FEDER, Programa Ambiente, Lisboa.

INAG-IA, (2005). "Determinação do Impacto da Navegação Recreativa a Motor na Qualidade da Água das Albufeiras. Estudo na Albufeira de Castelo do Bode", *Protocolo entre o INAG e o IA no Âmbito do Plano de Ordenamento da Albufeira do Castelo do Bode*, Lisboa.

Irwin, R.J.; VanMouwerik M.; Stevens L.; Seese M.D.; Basham W., (1997). *Environmental Contaminants Encyclopedia.* National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado.

Heald, P.C., (2003). *Modeling MTBE and BTEX in lakes and reservoirs used for recreational boating.*

Howard P.H.; Boethling R.S.; Jarvis W.F.; Meylan W.M.; Michalenko E.M., (1991) - *Handbook of environmental degradation rates.* Chelsea, Michigan, Lewis Publisher, p 725, Printup HT Ed.

Lide, D.R. (1991). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1991-1992, 72nd ed.* Boca Raton.

Lori E. K.; Gary A. D.; Jed M. (2004) – "Cleaner Technologies Substitutes Assessment, EPA Design for the Environment Program".

Masten L.W.; Boeri R.L.; Walker J.D., (1994). *Strategies employed to determine the acute aquatic toxicity of Ethylbenzene, a highly volatile, poorly water-soluble chemical.* Ecotoxicol Environ Safety.

New Jersey Department of Health and Senior Services, (1998). *Hazardous substance fact sheet, Toluene.*

New Jersey Department of Health and Senior Services, (1998). *Hazardous substance fact sheet, Xylene.*

New Jersey Department of Health and Senior Services, (1998). *Hazardous substance fact sheet, Benzo(a)pyrene.*

New Jersey Department of Health and Senior Services, (1998). *Hazardous substance fact sheet, Methyl-tert-butyl ether.*

New Jersey Department of Health and Senior Services (1999). *Hazardous substance fact sheet, Fluorene.*

New Jersey Department of Health and Senior Services (1999). *Hazardous substance fact sheet, Phenantrene.*

New Jersey Department of Health and Senior Services (2000). *Hazardous substance fact sheet, Indeno(1,2,3-cd) pyrene.*

New Jersey Department of Health and Senior Services, (2001). *Hazardous substance fact sheet, Benzo(k)fluoranthene.*

New Jersey Department of Health and Senior Services, (2001). *Hazardous substance fact sheet, Benzene.*

New Jersey Department of Health and Senior Services, (2004). *Hazardous substance fact sheet, Naphthalene.*

Pichard, A.; Bisson, M.; Bureau, J.; Hulot, C.; Jolibois, B.; Lefevre, J.P.; Strub, M.P., (2005). INERIS - *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.*

Portaria n.º 551/97 de 25 de Julho.

Portaria n.º. 783/98 de 19 de Setembro de 1998.

QWASI, Trent University, (2002). *Quantitative water air sediment interaction model*, Trent University, Canadian Environmental Modelling Centre.

Rathburn R.E., (s/data). *Transport, Behavior, and Fate of Volatile Organic Compounds in Streams.*

United States Environmental Protection Agency (EPA), (1981). *Exposure and risk assessment for toluene.* Final Draft Report. Washington Environmental Protection Agency. Office of Water Regulations and Standards.

United States Environmental Protection Agency (EPA), (1984). *Health Effects Assessment for Benzo(a)pyrene.* Prepared by the Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH, for the Office of Emergency and Remedial Response. EPA/CIN-HO22.

United States Environmental Protection Agency (EPA), (1987). *Health and Environmental Effects Profile for Benzo(ghi)perylene.* Prepared by the Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment for the Office of Solid Waste and Emergency Response, Cincinnati, OH. ECAO-CIN-P276.

United States Environmental Protection Agency (EPA), (2006) *National Recommended Water Quality Criteria.* Prepared by the Office of Water and the Office of Science and Technology

Wakeham S.G.; Davis A.C.; Karas J.L., (1983). *Mesocosm experiments to determine the fate and persistence of volatile organic compounds in coastal seawater*. Environ Sci Technol 17(10):611-617.

Verschueren K., (1977). *Handbook of environmental data on organic chemicals*. 1st ed. New York, NY: Van Nostrand Reinhold Company.

ANEXO

A.1 - Compostos orgânicos voláteis

A.1.1 - Benzeno

O benzeno é um líquido volátil, incolor e altamente inflamável, que se dissolve facilmente na água. A fórmula química do benzeno é C_6H_6 e o seu peso molecular é de 78.11 g/mole. A pressão de vapor é de 75 mm Hg a 25 °C, tem um coeficiente de partição octanol/água (Log Kow) de 2.13, uma massa específica de 0.8787 g/cm³ a uma temperatura de 15 °C, um ponto de ebulição de 80.1 °C e um ponto de fusão de 5.5 °C (ATSDR, 1997).

O benzeno é utilizado como constituinte dos combustíveis de motores, como solvente de gorduras, ceras, resinas, óleos, tintas, plásticos e borrachas, na extração de óleos a partir de sementes e na impressão de fotografias. É igualmente utilizado no fabrico de detergentes, explosivos e medicamentos. Este composto orgânico pode encontrar-se nos gases resultantes da queima de carvão ou de óleos, nas emissões de veículos motorizados, nos gases formados a partir da evaporação de solventes industriais e no fumo do tabaco. Estas fontes contribuem para valores elevados de benzeno no ar, o que pode ter efeitos negativos sobre a saúde pública (ATSDR, 1997).

Para além da deposição por via seca ou húmida, o benzeno pode atingir as águas superficiais através das descargas de águas residuais provenientes de indústrias, da lixiviação de solos contaminados, de derrames acidentais e a partir das emissões de embarcações (ATSDR, 1997).

A elevada volatilidade do benzeno (pressão de vapor de 95.2 mm a 25 °C) é uma das propriedades físicas do benzeno que controla a dispersão e partição deste químico no ambiente. O baixo valor de solubilidade na água (1.78 mg/L a 25 °C) e o valor da constante de Henry (5.5×10^{-3} atm-m³/mole a 20 °C) indicam que o benzeno passa quase instantaneamente da superfície da água para a atmosfera. Mackay e Leinonen (1975) estimaram em 4.81 horas o tempo necessário para se volatilizar metade da concentração de benzeno que se encontra numa massa de água a 25 °C e a uma profundidade de 1 metro (ATSDR, 1997).

Apesar da reduzida solubilidade do benzeno na água, pode ocorrer uma pequena remoção deste composto da atmosfera pelo efeito da precipitação. No entanto a maior parte do benzeno que atinge o solo e as águas superficiais é devolvido rapidamente à atmosfera através da volatilização.

Os efeitos sobre a saúde pública resultantes da exposição ao benzeno podem dividir-se em efeitos crónicos ou agudos, dependendo das concentrações e do tempo de exposição.

Relativamente aos efeitos agudos, deve referir-se que a exposição simultânea ao benzeno e ao etanol, presente em substâncias alcoólicas, aumenta a toxicidade do benzeno (ATSDR, 1997). Os sintomas neurológicos da inalação de benzeno incluem dores de cabeça, tonturas, sonolência e perda de consciência. A ingestão de grandes quantidades de benzeno pode resultar em vômitos, convulsões e tonturas. A exposição ao benzeno, quer sob a forma líquida quer sob a forma gasosa, pode provocar a irritação da pele, dos olhos e do tracto respiratório superior (NJDHSS, 2001).

A inalação crónica de certos níveis de benzeno pode ter efeitos prejudiciais sobre o sangue, uma vez que o benzeno afecta especificamente a medula óssea, onde são produzidas as células sanguíneas.

Pode desenvolver-se anemia e pode danificar o sistema imunitário, pela alteração do nível de anticorpos e perda de glóbulos brancos. O benzeno causa ainda alterações numéricas e estruturais nos cromossomas humanos. A EPA classificou o benzeno como uma substância cancerígena, já que se observou um aumento da incidência de leucemia em indivíduos que estiveram expostos frequentemente ao benzeno (ATSDR, 1997; NJDHSS, 2001).

A.1.2 - Tolueno

O tolueno é um líquido incolor, de odor forte e inflamável. A sua fórmula molecular é $C_6H_5CH_3$, tem um peso molecular de 92.14 g/mole e uma massa específica de 0.8661 g/cm³ a uma temperatura de 20 °C. É uma substância miscível com a maioria dos solventes orgânicos, o seu ponto de ebulição é de 110.6 °C e o de fusão de -94.9°C (ATSDR, 2000).

O tolueno é um componente existente no crude, é produzido na refinação de petróleo e é o constituinte aromático que ocorre em maior concentração na gasolina. É um constituinte dos aerossóis, vernizes, tintas, lacas, inibidores de oxidação, adesivos e solventes e é utilizado em impressões, curtimento de peles e em inúmeros processos químicos (ATSDR, 2000).

Praticamente todo o tolueno que entra no ambiente é libertado directamente para a atmosfera. A maior fonte de emissão é a gasolina que contém em média 5% a 7% de tolueno por unidade de peso (Verschueren, 1977).

O tolueno atinge as águas superficiais e subterrâneas a partir de derrames de solventes e produtos de petróleo, de descargas de águas residuais industriais e urbanas, e de fugas a partir de tanques de armazenamento subterrâneo de estações de gasolina e de outras instalações. No entanto, a quantidade de tolueno que atinge o meio aquático é muito inferior à quantidade de tolueno libertado para a atmosfera (EPA, 1981).

A taxa de volatilização a partir das águas superficiais depende se se trata de águas paradas (tempo de semi-vida de 1 a 16 dias) ou turbulentas (5 a 6 horas) (Wakeham *et. al.* 1983).

Apesar do tolueno poder ser oxidado na água por reacções semelhantes às que ocorrem na atmosfera, as taxas dessas reacções na água são mais lentas (ATSDR, 2000). A degradação do tolueno na água ocorre sobretudo por acção microbiológica, e estima-se que o tempo de semi-vida de degradação do tolueno nas águas superficiais varie entre 4 a 22 dias (Howard *et. al.* 1991).

Os efeitos negativos do tolueno para a saúde pública são múltiplos. O contacto pode irritar a pele e os olhos, e a inalação pode provocar irritação do nariz e garganta e provocar tosse e asma. A exposição ao tolueno pode afectar o sistema nervoso, provocando problemas de concentração, dores de cabeça e diminuição dos reflexos. Níveis mais elevados de exposição podem provocar tonturas, delírios, desmaios e, em casos extremos, a morte (NJDHSS, 1998).

O contacto prolongado pode causar alergias e secar a pele. A exposição repetida pode provocar problemas ao nível do fígado, rins e cérebro. Testes biológicos em animais revelaram que o tolueno não tem potencial cancerígeno (NJDHSS, 1998).

A.1.3 - Etilbenzeno

O etilbenzeno é um líquido orgânico incolor, inflamável, com um cheiro semelhante ao da gasolina. Tal como o tolueno e o xileno, é um alquilbenzeno, distinguindo-se do benzeno por ter um grupo etil (e não um hidrogénio) ligado ao anel de benzeno (ATSRD, 1999).

A fórmula molecular do etilbenzeno é C_8H_{10} , o peso molecular é de 106.17 g/mole, o ponto de ebulição de 136.2 °C, o de fusão de -95°C e a massa específica de 0.867 g/cm³ a 20°C. É uma substância solúvel em etanol e éter, mas pouco solúvel em água (0.014 g/100 ml a 15°C) (ATSRD, 1999).

Pode encontrar-se em produtos naturais como o carvão e o petróleo, e em produtos manufacturados como tintas, solventes, combustíveis ou insecticidas. O seu uso principal (de acordo com a EPA, mais de 99%) é o fabrico de polímeros sintéticos, usados no fabrico de muitos plásticos (ATSRD, 1999).

A ocorrência de etilbenzeno nas águas doces superficiais pode resultar de descargas industriais, do uso de gasolina na navegação a motor, de derrames de combustíveis, da lixiviação dos solos e da eliminação e deposição inapropriada de resíduos. O etilbenzeno volatiliza-se facilmente da água e do solo para a atmosfera, onde por reacção com outros químicos se degrada em compostos mais simples em menos de 3 dias (ATSRD, 1999).

A constante da lei de Henry (8.43×10^{-3} atm.m³/mole) deste composto é elevada, o que indica que uma proporção significativa do etilbenzeno que se encontra na interface ar-água se volatiliza facilmente para a atmosfera (Masten *et al.* 1994). A transformação do etilbenzeno nas águas superficiais pode dar-se por dois processos principais, a fotooxidação e a biodegradação. A biodegradação em águas superficiais aeróbias compete com a fotólise e com os processos de transporte como a volatilização (ATSRD, 1999).

Existe pouca informação sobre os efeitos que o etilbenzeno pode ter sobre a saúde humana. A informação disponível revela que a exposição a elevados níveis de etilbenzeno presente na atmosfera provoca tonturas e irritação da garganta e olhos. Estudos em animais revelaram efeitos nocivos ao nível do sistema nervoso, fígado, rins e olhos. A EPA não classificou o etilbenzeno como uma substância cancerígena (ATSRD, 1999).

A.1.4 - Xileno

Os xilenos são compostos orgânicos voláteis. Existem três formas de xileno (isómeros), em que o grupo metil varia no anel de benzeno: o meta-xileno, o orto-xileno e o para-xileno (m-, o-, e p-xileno). Assim os xilenos comerciais contêm entre 40% a 65% de m-xileno, e até 20% de p-xileno, o-xileno e de etilbenzeno (Fishbein, 1985).

Assim, os xilenos são um conjunto de químicos semelhantes, que formam um líquido incolor, inflamável, com um odor forte, pouco solúveis na água, mas muito solúveis em álcool e outros éteres. A fórmula molecular dos xilenos é C_8H_{10} , têm um peso molecular de 106.16 g/mole, uma massa específica de 0.864 g/cm³, um ponto de ebulição de 138.5 °C e um Log Kow estimado entre 3.12 a 3.20 (ATSDR, 1995).

A maioria do xileno é sintetizado quimicamente a partir do petróleo, mas também ocorre naturalmente no petróleo, no carvão e é igualmente formado durante os fogos florestais. São usados como solventes, em medicamentos, insecticidas, tintas, lacas e esmaltes, vernizes, na indústria de peles e da borracha. Encontra-se em pequenas quantidades nos combustíveis para aviões e gasolinas. É usado como matéria prima de indústrias químicas, de plásticos (os isómeros de xileno são utilizados na manufacturação de certos polímeros) e de fibras sintéticas (Irwin, 1997).

O xileno é um líquido e como tal pode fluir para o solo, para as águas superficiais ou subterrâneas, onde pode permanecer durante meses ou anos, antes de se degradar. No entanto, e como se volatiliza facilmente, a maioria do xileno das águas superficiais passa para a atmosfera, onde permanece durante períodos médios de vários dias. No ar, o xileno é degradado pela luz solar, convertendo-se noutros químicos menos perigosos (Irwin, 1997).

Nas águas superficiais a maioria do xileno evapora-se para o ar em menos de um dia. O restante é degradado e convertido lentamente em outros químicos por microorganismos presentes na massa de água. Apenas quantidades muito pequenas são absorvidas pelas plantas, peixes e aves. Não se conhece exactamente quanto tempo fica o xileno na água, sabendo-se apenas que fica menos tempo na água superficial que na subterrânea devido à volatilização (ATSDR, 1995).

Uma exposição breve a níveis elevados de xileno pode causar irritação da pele, olhos, nariz e garganta, dificuldades de respiração, resposta lenta a estímulos visuais, desordens no funcionamento de pulmões, enfraquecimento da memória, desconforto ao nível do estômago e problemas ao nível dos rins e fígado. Quer as exposições breves, quer as exposições mais longas ao benzeno podem causar inúmeros problemas ao nível do sistema nervoso, como dores de cabeça, descoordenação motora, tonturas e perdas de equilíbrio. Testes biológicos realizados em animais revelaram que o xileno não é um composto cancerígeno (NJDHSS, 1998).

A.1.5 - MTBE

MTBE é o nome comum para um químico sintético, o éter metilbutílico terciário. É um composto orgânico volátil, um líquido incolor, inflamável, constituído por uma combinação de químicos como o isobutileno e o metanol. Tem um odor característico desagradável. A sua primeira utilização foi como aditivo de gasolinas sem chumbo na década de 1980. Juntamente com o etanol é utilizado como um agente oxigenante adicionado às gasolinas, para aumentar o número de octanas e permitir uma queima menos poluente do combustível, contribuindo assim para a redução da concentração de poluentes como o monóxido de carbono e o ozono na atmosfera. É um químico relativamente volátil e é moderadamente solúvel na água. É muito solúvel em alguns solventes orgânicos como o álcool e o éter (Irwin, 1997).

A fórmula química deste composto é $C_5H_{12}O$, o seu peso molecular é de 88.154 g/mole, o ponto de ebulição de 55.2 °C, o de fusão de -109 °C, o coeficiente de partição Log Kow de 1.24 e a massa específica de 0.74 g/cm³ (ATSDR, 1996).

O MTBE evapora-se rapidamente em compartimentos abertos. Na atmosfera degrada-se rapidamente, dando origem a outros compostos químicos, desaparecendo metade nas 4 horas após

a sua libertação. Como muitos outros éteres e álcoois, o MTBE dissolve-se quase instantaneamente na água. Quando é libertado para o solo, a água da precipitação pode dissolvê-lo e transportá-lo através do solo para a água subterrânea (Irwin, 1997).

Derrames ou fugas de contentores podem fazer com que o MTBE se escoe para as águas subterrâneas e superficiais, especialmente perto de zonas industriais, oleodutos e postos de venda de gasolina. Pode ainda atingir as águas superficiais a partir dos motores das embarcações e, com menor magnitude, a partir da deposição atmosférica. Nas águas superficiais é expectável que o MTBE se volatilize rapidamente para a atmosfera (ATSDR, 1996).

Como a maior parte do MTBE se encontra misturado na gasolina, o contacto com as pessoas é facilitado pela exposição destas aos gases libertados pela sua combustão. Essa exposição pode provocar irritação dos olhos, pele, nariz e garganta e dificuldade de concentração. Se a exposição for a níveis mais elevados, pode provocar dores de cabeça, náuseas, tonturas e sintomas delirantes. Pode ainda ter um efeito nocivo sobre os rins. Não foi testado o potencial cancerígeno deste composto (NJDHSS, 1998).

A.2 - Compostos orgânicos semi-voláteis

A.2.1 - Naftaleno

O naftaleno é um hidrocarboneto aromático polinuclear (PAH) semi-volátil, muito comum, que se pode encontrar num grande número de produtos e subprodutos do petróleo, no fumo dos cigarros, no fumo resultante da queima de madeira e no asfalto. É um sólido de cor branca que se evapora facilmente. A fórmula química do naftaleno é $C_{10}H_8$, o peso molecular é de 128.19 g/mole, o ponto de ebulição é de 218 °C, o de fusão de 80.5 °C, a massa específica a 20 °C é de 1.145 g/cm³ e o Log Kow de 3.29 (Irwin, 1997; ATSDR, 2003).

O maior uso comercial desta substância consiste no fabrico de outros químicos utilizados para fazer plásticos de PVC. Também é utilizado para fazer tintas, resinas, esmaltes, e repelentes de insectos e insecticidas. A maior parte do naftaleno que entra no ambiente resulta da queima de madeira e de combustíveis fósseis (ATSDR, 2003).

De acordo com uma estimativa da EPA realizada no ano de 1982, 5% de todo o naftaleno que entra no ambiente é libertado para a água. Uma pressão de vapor de 0.087 mm Hg a 25 °C, uma solubilidade na água de 31.7 mg/L a 20 °C, e um valor da constante da lei de Henry de 4.6×10^{-4} (EPA, 1982), justificam que a volatilização seja um importante meio de remoção do naftaleno da água (ATSDR, 2003).

O coeficiente de partição octanol/água para o naftaleno varia entre 3.29 e 3.37 e o coeficiente para o carbono orgânico (Log Koc), varia entre 2.97 e 3.27 (Howard, 1989). Tendo por base esses valores é expectável que apenas uma pequena fracção (<10%) do naftaleno que entra nas águas superficiais se associe à matéria orgânica e aos sedimentos (ATSDR, 2003).

O naftaleno é degradado na água pela fotólise e por processos biológicos. O tempo de semi-vida para a fotólise do naftaleno nas águas superficiais é de 71 horas, mas estima-se que o tempo de meia vida

em águas mais profundas (5m) seja de cerca de 550 dias. Segundo Tabak *et. al.* (1981), a biodegradação do naftaleno é suficientemente rápida para ser considerado o principal processo de remoção deste composto nos sistemas aquáticos. Para além de ser um processo rápido (1.7 a 3 dias em águas pouco poluídas), a biodegradação do naftaleno torna-se mais rápida com o aumento da concentração deste composto na água (ATSDR, 2003).

O naftaleno deve ser manuseado com precaução, uma vez que é um composto cancerígeno. A exposição ao naftaleno provoca irritação da pele, olhos, nariz e garganta. A exposição a níveis elevados de naftaleno pode provocar dores de cabeça, náuseas, cansaço e vômitos. Se for uma exposição repetida pode ter efeitos negativos sobre a visão, fígado e rins. Pode ainda danificar os glóbulos vermelhos do sangue, provocando anemia (NJDHSS, 2004).

A.2.2 - 1-metilnaftaleno

A fórmula química do 1-metilnaftaleno é $C_{11}H_{10}$, o peso molecular é de 142.20 g/mole, o ponto de ebulição é de 244.6 °C e o de fusão de -22.0 °C. Apresenta uma massa específica de 1.0202 g/cm³ a 20 °C e um Log Kow de 3.87. É um alquil-naftaleno, ou seja, um derivado do naftaleno que normalmente se encontra nos mesmos produtos petrolíferos que o naftaleno, mas normalmente em maiores concentrações e tende a biodegradar-se mais lentamente (ATSDR, 2003).

É usado no fabrico de outros químicos, como tinturas, resinas e ácidos e é uma substância utilizada para testar a capacidade de ignição dos motores a diesel. Muitas das fontes de 1-metilnaftaleno são idênticas às fontes de naftaleno, como a combustão da madeira e de combustíveis fósseis e o fumo do tabaco, mas este composto é libertado em menores quantidades.

Tal como o naftaleno, o 1-metilnaftaleno é degradado na água por fotólise e biodegradação. Estima-se que o tempo de semi-vida para a fotólise do 1-metilnaftaleno seja de 22 horas (ATSDR, 2003).

Não existe muita informação sobre o transporte e distribuição do 1-metilnaftaleno no ambiente. A pressão de vapor (0.054 mm Hg), a solubilidade na água (25.8 mg/L) e a constante da lei de Henry (3.60×10^{-4} atm·m³/mole) são de magnitude semelhante à do naftaleno (ATSDR, 2003). Assim, é expectável que a biodegradação seja uma forma importante de remoção de 1-metilnaftaleno das águas superficiais.

Relativamente aos efeitos sobre a saúde pública, não foram localizados documentos sobre estudos relativos ao efeito cancerígeno desta substância (ATSDR, 2003).

A.2.3 - Fluoreno

O fluoreno é um PAH cristalino branco, insolúvel na água, cuja fórmula molecular é $C_{13}H_{10}$. Tem um peso molecular de 166.22 g/mole, um ponto de fusão de cerca de 115 °C a 116 °C, um ponto de ebulição de 294 °C e uma constante da lei de Henry de 7.4×10^{-5} Atm·m³/mole. É um produto que tem como usos principais a produção de resinas, plásticos e pesticidas (NJDHSS, 1999).

Os processos de adsorção nos sedimentos e da volatilização (apesar de lenta) do fluoreno são importantes na remoção deste composto da massa de água. A biodegradação deste composto em

meios aquáticos é praticamente nula (testes realizados permitiram observar uma degradação de 0% ao fim de 28 dias) (INERIS, 2005).

Os efeitos agudos da exposição ao fluoreno incluem irritação da pele e dos olhos. Os estudos até agora realizados não foram conclusivos relativamente a efeitos crónicos resultantes de exposições prolongadas ao fluoreno (NJDHSS, 1999).

A.2.4 - Antraceno

O antraceno é um sólido incolor, de baixo peso molecular, cuja fórmula química é $C_{14}H_{10}$. É um HPA com três anéis aromáticos, insolúvel na água e pouco solúvel em metanol, benzeno, clorofórmio e outros solventes orgânicos. É utilizado em corantes, insecticidas e em produtos para conservar madeiras (ATSDR, 1995).

Normalmente os PAHs com dois ou três anéis (como o naftaleno e o antraceno) que se encontram no ar estão na fase de vapor. O tempo de vida do antraceno na atmosfera é apenas de poucas horas (ATSDR, 1995).

Apesar de ter 3 anéis aromáticos na sua constituição e o naftaleno apenas dois, o processo de fotólise na água é mais rápido no caso do antraceno que no caso do benzeno. O antraceno não sofre uma biodegradação tão rápida na água como outros PAH's, mas degrada-se quase instantaneamente nas lamas sedimentares. Estima-se que o tempo de volatilização de metade da concentração do antraceno na água seja de 18 horas (ATSDR, 1995).

Como efeitos agudos da exposição a esta substância devem destacar-se os resultantes do contacto com a pele e com os olhos, que pode provocar irritações e queimaduras e os resultantes da sua inalação, que provocam irritação das vias respiratórias e dos pulmões e conseqüentemente tosse e asma. Ensaio biológicos deram resultados negativos relativamente ao efeito cancerígeno do antraceno (ATSDR, 1995)

A.2.5 – Fenantreno

O fenantreno é um PAH de baixo peso molecular (178.22 g/mole) com 3 aneis aromáticos. É um sólido cristalino incolor, de fórmula molecular $C_{14}H_{10}$, uma solubilidade na água de 1.18 mg/L a 1.65 mg/L a 25 °C, e uma densidade de 1.174 g/cm³ a 20°C. A temperatura do ponto de fusão do fenantreno está compreendida entre os 97 °C e os 101 °C e a do ponto de ebulição entre os 338 °C e 340 °C. A pressão de vapor deste PAH é de 1.4×10^{-4} mm Hg a 7.95×10^{-4} mm Hg (a uma temperatura de 25 °C), o coeficiente de partição octanol água (log Kow) é de 4.57 e a constante da Lei de Henry é de 3.91×10^{-5} atm Pa m³/mol (EPA, 1997).

Este composto é utilizado no fabrico de tintas, explosivos, drogas e em investigações biológicas (NJDHSS, 1999).

A adsorção do fenantreno aos sólidos suspensos é a principal forma de remoção deste composto das águas superficiais. É expectável que ocorra fotólise na zona superficial, e que exista biodegradação na coluna de água. A oxidação, volatilização e a bioconcentração do fenantreno em massas de água não é significativa (EPA, 1997).

Os efeitos agudos da exposição ao fenantreno incluem irritação da pele e dos olhos, do nariz e da garganta. Relativamente aos efeitos crónicos, resultantes de uma exposição prolongada, os testes realizados não mostraram evidências de qualquer relação entre essa exposição e efeitos cancerígenos ou sobre aspectos reprodutivos em humanos (NJDHSS, 1999).

A.2.6 - Fluoranteno

O fluoranteno é um PAH sólido com quatro anéis aromáticos, de cor amarelada, com a fórmula química $C_{26}H_{18}$, um peso molecular de 202.26 g/mole, um ponto de ebulição de 375 °C e um ponto de fusão de 111 °C. O fluoranteno é praticamente insolúvel na água, mas é solúvel em álcool, éter, benzeno e ácido acético. Tem uma pressão de vapor de 1.91×10^{-3} mm Hg a 25 °C e um coeficiente octanol/água de 5.2 (ATSDR, 1990).

É um poluente ambiental muito comum que resulta da combustão incompleta de combustíveis fósseis. Pode encontrar-se no fumo dos cigarros e na constituição de materiais de protecção do interior de tubagens de aço e de material dúctil. É um dos compostos predominantes das partículas resultantes da combustão de motores a gasóleo (ATSDR, 1995).

O fluoranteno encontra-se maioritariamente associado à matéria particulada tanto no ar como na água. Quando é libertado para a água, rapidamente é adsorvido pelos sedimentos e pela matéria particulada na coluna de água. Tem tendência para se concentrar nos organismos aquáticos. Se não se encontrar adsorvido é degradado pela fotólise (tempo de semi-vida varia de dias a semanas). Pode permanecer estável nos sedimentos durante décadas (ATSDR, 1995).

De acordo com um estudo de 1995 (ATSDR), não há informação relativa aos efeitos crónicos ou agudos do fluoranteno sobre a saúde humana. No entanto, os PAH's mais pesados (com 4, 5 e seis anéis), como estes compostos tendem a ter um potencial carcinogénico superior aos PAH'S mais leves (Irwin, 1997).

A.2.7 - Benzo(a)pireno

O benzo(a)pireno é um HPA, com a fórmula química $C_{20}H_{12}$ e um peso molecular de 252.3 g/mole. É um sólido cristalino que apresenta uma cor amarelada, tem um ponto de ebulição de 310 °C a 312 °C, um ponto de fusão de 179 °C e uma massa específica de 1.35 g/cm³. É uma substância praticamente insolúvel na água, moderadamente solúvel no benzeno, tolueno, xileno, e pouco solúvel em álcool e metanol. O coeficiente de partição octanol/água (LogKow) é de 6.04 (Faust, 1994).

O benzo(a)pireno liberta-se principalmente para o ar e é removido da atmosfera por oxidação fotoquímica e por deposição para a água e solo. O tempo de semi-vida estimado para o benzo(a)pireno é de menos de 1 a 6 dias na atmosfera, de 1 a 8 horas na água, de 5 a 10 dias nos sedimentos e de 14 a 16 meses nos solos (ATSDR, 1990).

O benzo(a)pireno é moderadamente persistente no ambiente. Quando atinge a água é fortemente adsorvido à matéria orgânica e aos sedimentos. Na maioria das águas e sedimentos, resiste à degradação química e microbiológica, mas pode evaporar-se ou ser degradado pela luz solar. É

expectável que haja bio-acumulação de benzo(a)pireno nos organismos aquáticos que não o conseguem metabolizar, nomeadamente no fitoplâncton, bivalves e alguns peixes (ATSDR, 1990).

O benzo(a)pireno é uma substância cancerígena e mutagénica. A exposição a esta substância pode causar irritação e sensação de ardor da pele e dos olhos. Em caso de exposição prolongada poderão ocorrer alterações na tonalidade e espessura da pele (NJDHSS, 1998).

A.2.8 - Benzo(b)fluoranteno

O benzo(b)fluoranteno é um sólido cristalino, incolor, com a fórmula química $C_{20}H_{12}$, de elevado peso molecular (252.32 g/mole) e um ponto de ebulição de 168 °C (Lide, 1991). É um PAH com cinco anéis aromáticos, praticamente insolúvel na água e pouco solúvel no benzeno e a acetona (IARC, 1983). O coeficiente de partição octanol/água é de 6.124 e a constante da lei de Henry de 1.22×10^{-5} (ATSDR, 1990).

Encontra-se nos combustíveis fósseis e é um dos produtos das combustões incompletas de hidrocarbonetos e outros compostos de carbono. Pode ser encontrado no fumo dos cigarros, no ar atmosférico das cidades, no fumo proveniente de veículos motorizados e de emissões provenientes da queima de carvão e de óleos.

Estimativas indicam que 97% desta substância é libertada para a atmosfera e apenas 3% é libertada para a água e para o solo, aproximadamente em partes iguais. Na água o benzo(b)fluoranteno adsorve-se aos sedimentos e às partículas e o processo de volatilização é lento. A biodegradação também é lenta, com um tempo de semi-vida de 360 dias a 3 anos (Howard, et.al., 1991).

O benzo(b)fluoranteno é uma substância potencialmente cancerígena que deve ser manuseada com cuidado, tendo sido demonstrado que a exposição crónica de animais a este composto pode provocar cancro dos pulmões, da pele e do fígado. Esta substância pode ser inalada ou absorvida através da pele, e o contacto pode causar irritação da pele e dos olhos (NJDHSS, 2001).

A.2.9 - Benzo(k)fluoranteno

O benzo(k)fluoranteno é um sólido cristalino, com a fórmula química $C_{20}H_{12}$, um peso molecular de 252.32 g/mole, um ponto de fusão de 217 °C e um ponto de ebulição de 480 °C (Lide, 1991). É insolúvel na água e solúvel em ácido acético, benzeno e etanol. Tem uma pressão de vapor de 9.59×10^{-11} mm Hg a 25°C, um coeficiente de partição octanol/água de 6.04 a 6.44 e uma constante da lei de Henry de 3.87×10^{-5} (ATSDR, 1990).

Encontra-se nos combustíveis fósseis e é um dos produtos de combustões incompletas. Encontra-se no fumo dos cigarros, dos motores a gasolina e da queima de carvão, nos óleos de motor, no crude, nos solos e nas águas superficiais e subterrâneas localizadas perto de locais de deposição de substâncias perigosas (ATSDR, 1990).

Uma das características do benzo(k)fluoranteno é a de ter um coeficiente de partição carbono/água (Log K_{oc}) elevado (5.74), o que significa que tem uma forte tendência para se adsorver ao carbono inorgânico e, conseqüentemente, para se encontrar ligado à fase particulada. Assim, na atmosfera é

facilmente removido por deposição seca ou húmida e nas águas superficiais tem tendência para se acumular nos sedimentos (ATSDR, 1995).

Relativamente aos efeitos sobre a saúde pública, o contacto com este composto pode causar irritação da pele e dos olhos. Testes biológicos com animais demonstraram que existe risco cancerígeno potencial para os humanos (NJDHSS, 2002).

A.2.10 - Indeno(1,2,3-cd)perileno

O indeno(1,2,3-cd)perileno é um sólido cristalino cuja fórmula química é C₂₂H₁₂, tem um peso molecular de 276.3 g/mole, um ponto de fusão de 163.6 °C e um ponto de ebulição de 530 °C (ATSDR, 1990). É insolúvel na água mas solúvel em solventes orgânicos. Tem uma pressão de vapor de 1x10⁻¹⁰ mm Hg a 20 °C, um coeficiente de partição octanol/água de 6.584, e uma constante da lei de Henry de 6.95x10⁻⁸ (ATSDR, 1990).

Este composto encontra-se nos combustíveis fósseis, no fumo dos cigarros, nas emissões de veículos motorizados, nas emissões de queima de carvão, nos óleos lubrificantes, nos óleos de motores usados (IARC, 1983), no solo e na águas e em locais de deposição de resíduos (ATSDR, 1990).

O indeno(1,2,3-cd)perileno é pouco solúvel na água, volatiliza-se pouco a partir das águas superficiais e é pouco biodegradável (Pichard *et. al.*, 2005).

Não foram estudados efeitos agudos da exposição ao indeno(1,2,3-cd)perileno. É um composto potencialmente cancerígeno, uma vez que, através de testes biológicos, foi demonstrado que causa cancro da pele e dos pulmões em animais (NJDHSS, 2000).

A.2.11 - Benzo(g,h,i)perileno

O benzo(g,h,i)perileno é um PAH com seis anéis aromáticos. É um sólido cristalino com a fórmula química C₂₂H₁₂, um peso molecular de 276.3 g/mole, um ponto de fusão de 278.3 °C, uma pressão de vapor de 1.01x10⁻¹⁰ mm Hg a 25 °C e um coeficiente de partição octanol/água de 7.04 a 7.10. É praticamente insolúvel na água, mas solúvel no benzeno e na acetona (EPA, 1987).

Não existe produção comercial deste composto, mas este ocorre naturalmente no crude e é um dos produtos da combustão incompleta de hidrocarbonetos e outros compostos de carbono, podendo encontrar-se na fuligem do carvão (EPA, 1987). Foi identificado no fumo do tabaco e de óleos utilizados na alimentação (IARC, 1983), em solos, águas subterrâneas e superficiais perto de locais de deposição de resíduos (ATSDR, 1990).

Na água, o benzo(g,h,i)perileno está preferencialmente associada à fase particulada da água e aos sedimentos. A volatilização a partir das águas superficiais é pouco significativa. Na atmosfera o benzo(g,h,i)perileno está presente unicamente sob a forma particulada (HSDB, 2001).

Como foi demonstrado por diversos estudos, o benzo(g,h,i)perileno é biodegradado por determinados microorganismos, principalmente nos solos e nos sedimentos, e em menor extensão, na água. As taxas de biodegradação observadas variam entre 15 a 90 % dependendo das condições do meio, e do tipo de microorganismos presentes nas diferentes matrizes estudadas (Pichard *et. al.*, 2005).

A.2.12 - Pireno

O pireno é um PAH sólido, com 4 anéis moleculares de elevado peso molecular (366.0 g/mole). Os PAH mais pesados como o pireno, com 4,5 e 6 anéis são mais persistentes que os mais leves, com 2 e 3 anéis. Este composto, cuja fórmula química é C₁₆H₁₀, tem baixa solubilidade na água, um ponto de fusão de 156 °C, um ponto de ebulição de 393 °C, uma pressão de vapor de água compreendida entre 2.47x10⁻⁶ mm Hg a 6.60x10⁻⁶ mm Hg (a 25 °C), um coeficiente de partição octanol/água de 4.45 a 6.70 e uma constante da Lei de Henry de 1.23x10⁻⁶ atm.m³/mole (EPA, 1997).

O pireno é utilizado para fazer tintas, plásticos e pesticidas. Também é utilizado na produção de outro PAH, o benzo(a)pireno.

Quando atinge as águas superficiais, tem tendência para se adsorver fortemente aos sedimentos e à matéria particulada. A bioconcentração deste composto é ligeira, e a hidrólise nula. Pode estar sujeito a biodegração e a fotólise nas camadas superficiais das massas de água pode ser importante (EPA, 1997).

Apesar da vasta literatura existente sobre os efeitos carcinogénicos dos PAH, os dados sobre a toxicidade do pireno são limitados. Não existem dados disponíveis e conclusivos que relacionem a toxicidade do pireno com a saúde humana (EPA, 1997).



**INSTITUTO
DA ÁGUA. I.P.**

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, MAR, AMBIENTE E ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO