Apêndice 1 O modelo QWASI

O modelo "Quantitative Water Air Sediment Interaction (QWASI)" descreve o destino de uma substância química em um ambiente tipo lago ou baía, formado pelos compartimentos água, sedimento e ar. O QWASI faz seu balanço de massa com 17 processos listados na tabela A1.1. O modelo QWASI está disponível em www.environmentalmodels.com.

Para encontrar as concentrações do contaminante no sedimento e na água, utiliza-se o critério de equilíbrio que relaciona separadamente as concentrações das substâncias em cada compartimento que forma o ambiente. No desenvolvimento de equações que inter-relacionam as concentrações de equilíbrio podem ser usadas duas aproximações:

1.- A lei de Nernst.- Ela postula que a razão entre as concentrações nos compartimentos que formam um ambiente, C_1 e C_2 , é relativamente constante e igual ao coeficiente de partição ou de distribuição como mostra a Figura A1.1.

2.- A introdução de uma grandeza intermediaria como critério de equilíbrio.podendo se relacionar separadamente com as concentrações da substância em cada meio.



Figura A1.1 Determinação experimental do coeficiente de partição

O Potencial químico, a fugacidade e a atividade são critérios de equilíbrio convenientes, sendo a fugacidade a preferida para a maioria das substâncias orgânicas por causa da simplicidade das equações que a relacionam com a concentração como critério de equilíbrio entre os compartimentos.

Quando uma substância migra de uma fase para outra, a mudança de fase envolve entrada ou saída de energia. Assim, essa mudança pode compensar a perda ou ganho e entropia. O critério de equilíbrio para sistemas com temperatura e pressão constantes é a minimização da função energia livre de Gibbs (G). O sistema busca, assim, o mínimo valor de G, obtida quando a derivada de G com relação ao número de moles da substância é igual em ambas fases. Esta derivada é denominada de potencial químico.

Quando um soluto como o HPA atinge o equilíbrio em fases, como ar, água e sedimento, seu potencial químico é igual em todas estas fases. Quando um sistema não está em equilíbrio sempre haverá difusão no sentido do maior para o menor potencial químico. Desse modo, pode-se usar o potencial químico como critério de equilíbrio na difusão, do mesmo modo que se usa a temperatura em cálculos de transferência de calor. O potencial químico varia logaritmicamente com a concentração.

O conceito de fugacidade representada pelo símbolo f, foi introduzido por LEWIS em 1901. A fugacidade mede a tendência de fuga de uma molécula numa fase. A fugacidade é logaritmicamente relacionada com o potencial químico sendo em conseqüência relacionada linearmente com a concentração. Podem ser estabelecidos valores absolutos de fugacidade porque a baixa pressão parcial em condições ideais fez com que a fugacidade e a pressão parcial fiquem iguais. Assim, a fugacidade pode substituir o potencial químico como critério de equilíbrio. Se a fugacidade de um composto é a mesma em duas fases se diz que as fases estão em equilíbrio.

MACKAY (1983), (1989a), (1989b), (1989c), (1991), (1992), (1998), (2000) utilizou a fugacidade *f* para estimar a tendência da partição das moléculas dentro de vários compartimentos ambientais definindo a concentração como:

$$C = Z \cdot f \tag{A1.1}$$

onde: Z é denominada capacidade de fugacidade (mol/m³.Pa), f a fugacidade (Pa), C é a concentração (mol/m³).

A capacidade de fugacidade (Z) depende da natureza da substância, do compartimento e da temperatura.

Um parâmetro importante no modelo QWASI é o coeficiente de partição, que permite calcular as concentrações do contaminante no sedimento e na água.

Considerando um sub-índice *A* relacionado ao ar, o sub-índice *W* para a água, escreve-se o coeficiente de partição entre as fases ar e água como K_{WA} . Se as fases estão em equilíbrio a fugacidade em cada fase são iguais. Conhecendo a capacidade de fugacidade (Z) de uma fase podemos determinar o Z da outra fase.

$$K_{21} = \frac{C_W}{C_A} = \frac{Z_W f}{Z_A f} = \frac{Z_W}{Z_A} \qquad \qquad Z_W = Z_A K_{WA} \qquad (A1.2)$$

Em condições ambientais ideais a concentração é relacionada com a pressão parcial através da equação dos gases ideais podendo-se igualar a fugacidade à pressão parcial

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{f}{RT} = fZ_A \qquad \qquad Z_A = \frac{1}{RT}$$
(A1.3)

onde: *n* é o número de moles, *V* é o volume, *P* pressão parcial, *R* constante dos gases, T temperatura. Z_A em condições ambientais ideais tem um valor de $4,1\cdot10^{-4}$ mol/m³.Pa, para toda substância que não se associa na fase vapor.

Para substâncias químicas muito diluídas, como um gás, líquidos, ou sólidos em condições ambientais, em água; aplica-se a Lei de Henry. A Lei de Henry relaciona a pressão parcial com a fração molar de uma substância química A em um determinado meio como o gás:

$$P_A = H_A C_A \tag{A1.4}$$

onde H_A é a constante da lei de Henry para as espécies A. Normalmente, P_A é a pressão parcial de substância química A na fase de gás (ar) medido em atmosferas e C_A é a fração molar da substância química A em solução.

Então na relação entre $f \in C$ que fornece o valor Z em condições de diluição infinita utiliza-se a constante da lei de Henry, da eq. A1.1 obtém-se:

$$Z_w = \frac{C}{f} = \frac{C}{P} = \frac{1}{H} \quad \text{logo} \quad P = HC \quad \text{ou} \quad f = HC \quad (A1.5)$$

estas equações são aplicadas se as substâncias estiverem realmente na forma dissolvida e em concentrações menores à saturação. Observa-se que Z_w é igual ao inverso da constante da lei de Henry (*H*). Para calcular *H* as medidas de pressão de vapor (*Pv*) e solubilidade (*S*) devem ser relativas sempre á mesma fase (pertencer ao mesmo compartimento).

O coeficiente de partição adimensional sedimento-água K_{sw} esta relacionado com a densidade do sedimento ρ_s (kg/L) a través de um parâmetro K_p (L/Kg)

$$K_{SW} = \rho_S K_P \tag{A1.6}$$

logo Z_s é determinado usando o coeficiente de partição K_{SW} e Z_w .

$$K_{SW} = \frac{Z_S}{Z_W} \to Z_S = Z_W K_{SW} = \frac{\rho_S K_P}{H}$$
(A1.7)

O parâmetro K_p está relacionado com o coeficiente de partição octanolágua e a fração de carbono orgânico no sedimento.

O coeficiente partição octanol-água é um parâmetro importante e freqüentemente usado na descrição do comportamento de uma substância no ambiente. O octanol foi selecionado por representar adequadamente o lipídeo contido na biota. Por causa da mesma proporção entre carbono e oxigênio, o octanol representa satisfatoriamente o material orgânico contido em solos e

sedimentos. Está prontamente disponível na forma pura e é modestamente solúvel em água (0.580 g/l). Já a água é bastante solúvel em octanol (41 g/l). Kow é definido em termos das concentrações de um soluto em água e em octanol. Kow é a medida da hidrofobicidade, isto é a tendência da substância "odiar" a água e pode ser visto como uma relação de solubilidade em octanol e água.

Muitas substâncias orgânicas tendem a sorver primeiramente o carbono orgânico presente nos solos. Estudos realizados por Karickhoff mostrou que o carbono orgânico era inteiramente responsável por quase toda capacidade de sorção de sedimentos e que o coeficiente de partição o carbono orgânico (Koc) era relacionado através de uma relação simples a Koc= 0,41. Kow.

No modelo QWASI, os fluxos originados por um processo ϕ , com magnitude $mol \cdot h^{-1}$. Os fluxos ou taxas podem ser expressa como o produto da fugacidade e o parâmetro de transporte ou transformação D (mol/Pa.h

$$\phi = D \cdot f \tag{A1.8}$$

o processo de emissão pode ser definido diretamente, os valores de D são definidos dependendo da natureza do processo ver tabela A1.1.

A Figura A1.2 mostra vários processos de transformação e transporte que são quantificados no modelo QWASI

Balanço de massa

Observando a Figura A1.1 e da Tabela A1.1, a equação de balanço de massa pode ser escrita da seguinte forma

Para o sedimento

$$V_s \cdot ZB_s \cdot \frac{df_s}{dt} = f_w (DD + DT) - f_s (DR + DT + DS + DB)$$
(A1.9)

Para a água

$$V_W \cdot ZB_W \cdot \frac{df_W}{dt} = f_A(DV + DQ + DC + DM) - f_S(DR + DT) + f_I(DI + DX) + dt$$

$$EW - f_W(DV + DW + DD + DJ + DY + DT)$$
(A1.10)

onde ZB_s e ZB_w são os valores do Z na compartimento água e no compartimento sedimento, o compartimento água esta composto de água mais sólidos.

 f_s , f_w , f_A é a fugacidade no sedimento, na água e no ar.

A solução para o estado estacionário esta dada por

 $f_W =$

$$\frac{EW + f_A(DV + DQ + DC + DM) + f_S(DI + DX)}{(DV + DW + DJ + DY + DT) - (DR + DT)(DD + DT)/(DR + DT + DS + DB)}$$

$$f_S = f_W \frac{DD + DT}{DR + DT + DS + DB}$$
(A1.12)

Os valores das concentrações do contaminante no sedimento sólido C_{SS} , no compartimento sedimento C_{ST} , dissolvida na água, C_W e no compartimento água C_{WT} são obtidas de:

$$C_{SS} = f_S Z_S \qquad e \qquad C_{ST} = f_S ZB_S \qquad (A1.13)$$

$$C_W = f_W Z_W \qquad e \qquad C_{WT} = f_W Z B_W \qquad (A1.14)$$

O uso da fugacidade como critério de equilíbrio não se da para substâncias químicas não voláteis, como metais ou substâncias iônicas, isto é devido que a fugacidade para a água e sedimento é calculada com a pressão parcial, nos metais este parâmetro es desprezível.

PROCESSOS	D	TAXA (MOL/HORA)
Absorção ar – água	DV	$KV \cdot A_w \cdot CA/KA_w \operatorname{ou}(KV \cdot A_w \cdot Z_w)f_A \operatorname{ou} DV \cdot f_A$
Deposição úmida	DC	$GC \cdot CQ$ ou $(GC \cdot ZQ)f_A$ ou DCf_A
Deposição seca (pó)	DQ	$GQ \cdot CQ$ ou $(GQ \cdot ZQ)f_A$ ou $DQ \cdot f_A$
Dissolução da chuva	DM	$GM \cdot CA / K \cdot A$ ou $(GM \cdot Z_w) f_A$ ou $DM \cdot f_A$
Ressuspensão do sedimento	DR	$GR \cdot C_s$ ou $(GR \cdot Z_s)f_s$ ou $DR \cdot f_s$
Difusão sedimento - água	DT	$KT \cdot A_S \cdot C_S / K_{SW}$ ou $(KT \cdot A_S \cdot Z_W) f_{WS}$ ou $DT \cdot f_S$
Vazão da entrada de água	DI	$GI \cdot CI$ ou $(GI \cdot Z_W)f_I$ ou $DI \cdot f_I$
Parts. que entram com a água	DX	GX, CX ou $(GX \cdot ZP) \cdot f_I$ ou $DX \cdot f_I$
Emissão direta		E_W
Volatilização	DV	$KV \cdot A_W \cdot C_W$ ou $(KV \cdot A_W \cdot Z_W)f_W$ ou $DV \cdot f_W$
Transf. do quím. na água	DW	$V_W \cdot C_W \cdot K_W$ ou $(V_W \cdot Z_W \cdot K_W) f_W$ ou $DW \cdot f_W$
Deposição do sedimento	DD	$GD \cdot CP$ ou $(GD \cdot ZP)f_W$ ou $DD \cdot f_W$
Vazão da saída de água	DJ	$GJ \cdot C_W$ ou $(GJ \cdot Z_W)f_W$ ou $DJ \cdot f_W$
Partículas que saí com a água	DY	$GY \cdot CP$ ou $(GY \cdot ZP) \cdot f_W$ ou $DY \cdot f_W$
Difusão água – sedimento	DT	$KT \cdot A_S \cdot C_W$ ou $(KT \cdot A_S \cdot Z_W)f_S$ ou $DT \cdot f_W$
Transformação no sedimento	DS	$V_S \cdot C_S \cdot K_S$ ou $(V_S \cdot Z_S \cdot K_S) f_S$ ou $DS \cdot f_S$
Soterramento sedimentar	DB	$GB \cdot C_s$ ou $(GB \cdot Z_s)f_s$ ou $DB \cdot f_s$

Tabela A1.1 Definição dos valores de transformação e transporte D

Nomenclatura e explanação:

Os grupos em parênteses são os valores de D. Exemplo: DB= $(GB \cdot Z_s)$

A taxa é o produto de D e f. Ex. a taxa por soterramento = $DB \cdot f_s$

G é o valor do fluxo em uma fase (m^3/h) ,

C é o valor da concentração (mol/m³), a letra do sub - índice esta relacionada; S com sedimento, W água, A ar, Q aerossóis, P água partículas, I vazão da entrada de água, X partículas que entram com a água, J vazão da saída de água e Y partículas que saí com a água,

 f_W, f_S, f_A e f_I são fugacidades do: água, sedimento, ar e do fluxo de entrada de água.

Z são valores da capacidade de fugacidade (mol/mPa), $K_S e K_W$ são a constante da taxa de transformação do sedimento e água (h'). K_{SW} , i.e., Z_S/Z_W , é o coeficiente de partição sedimento - água (adimensional). K_{AW} , i.e., Z_A/Z_W , é o coeficiente de partição ar - água (adimensional). K_T é o coeficiente de transferência de massa sedimento – água, e Kv sobre a superfície de água, coeficiente de transferência de massa ar - água (m/h). $A_W e A_S$ são as áreas entre o ar - água e água - sedimento (m²). $V_W e V_S$ são os volumes de água e sedimento (m³).



Figura A1.2 - Processos de transporte considerados no modelo QWASI

Apêndice 2 O mexilhão perna-perna

Os mexilhões Perna-perna (*Linnaeus, 1758*) são moluscos bivalves conhecidos como mariscos, mariscos pretos, mariscos de pedra e ostras pobres. Encontram-se amplamente distribuídos no Oceano Atlântico, tendo ocorrência registrada em algumas áreas do Mar Mediterrâneo (Andrade, 1983). Os mexilhões possuem duas valvas (concha) de formato variável, desde alargada até quase triangular e de cores variáveis entre amarelo, marrom e verde. Esta espécie compreende organismos que podem alcançar até 170 mm de comprimento.

Os mexilhões são organismos filtradores tendendo a concentrar poluentes, microorganismos (bateria e fungos) em 100 vezes superior ao encontrado na água (Kosawa, 1991). Para a obtenção de seus alimentos, dependem do batimento dos cílios brânquias, criando correntes de água do mar no interior do animal, e de um sistema de seleção de partículas que serão encaminhadas ao tubo digestivo.

O enriquecimento da água através da poluição orgânica pode ser fatal á população de mexilhão. Áreas onde a contagem de coliformes fecal exceda 10⁴NMP/100ml são impróprias ao desenvolvimento deste organismo. (Kosawa, 1991)

Os mexilhões vivem sobre uma grande diversidade de substratos, como rochas, conchas morta, areia compactada e sobre concretos armados de cais de portos. Na Baía de Guanabara as populações de mexilhão encontram-se na praia de Adão e Eva praia Boa Viagem, praia Itaipu, Marina de Gloria, parcel dos Burros, praia Vermelha.

O mexilhão como organismo indicador

Os organismos indicadores são caracterizados por apresentar a capacidade de acumular em seus tecidos uma variedade de poluente presentes no meio e/ou em seu alimento (Golderg, 1975).

Os bioindicadores possuem as seguintes características

 são organismos comumente encontrados na maior parte dos ambientes marinhos e estuarinos, e possuem amplia distribuição geográfica;

- são facilmente identificados e seu habitat é de fácil acesso;

- são abundantes em condições naturais e presentes durantes todo o ano, o que proporciona condições de amostragens repetitivas;

- são organismos normalmente sésseis ou de mobilidade restrita, o que faz com que a sua exposição aos poluentes seja extensa e localizada;

 - são amimais que apresentam elevadas taxas de bioacumulação de um grande número de substâncias tóxicas, presentes em níveis muito baixos em água e no material particulado em suspensão;

- possuem uma grande capacidade de responder rapidamente às mudanças de concentração dos poluentes na água;

Os moluscos bivalves possuem estas características e são os mais utilizados como bio-incadores.

Hansen et al. (1978)estudando a bioacumulação de alguns hidrocarbonetos nos tecidos de moluscos bivalves, registraram que hidrocarbonetos aromáticos são mais rapidamente acumulados, porém sua eliminação também ocorre num intervalo de tempo menor do que no caso dos hidrocarbonetos alifáticos. Para três compostos aromáticos (touleno, naftaleno e fenantreno), foram encontradas fatores de bioacumulação dadas na tabela A2.1.

Tabela A2.1 - Valores de BAF em moluscos bivalves segundo Hansen et al. (1978).

Contaminante	BAF
Touleno	4
Naftaleno	30
Fenantreno	70

Em um estudo mais recente feito por LIMA (2001) sobre a bioconcentração de HPAs em mexilhões perna-perna extraídos da Baía de Guanabara obteve os seguintes valores, dada na tabela A2.2

Tabela A2.2 - Valores de BCF encontrados em mexilhões perna-perna por LIMA (2001)

Contaminante	BCF
Fenantreno	60 - 66
Fluoranteno	1200 - 1500

Apêndice 3 A entropia e a função de Bregman

Conceitos Básicos – O método dos multiplicadores de Lagrange

Seja um sistema formado por p número total de incógnitas e K o número de equações, dependendo da relação entre p e K em nosso sistema obtemos:

- se K > p pode-se estender o valor de p até que coincida com o de K.
 isso permitirá que nosso novo sistema tenha solução.
- ii) Se K = p, nosso sistema é consistente a solução é única
- iii) Se K < p, esta situação leva a um sistema indeterminado que fornecerá um conjunto infinito de soluções. Em outras palavras, pode-se dizer que não há dados suficientes para resolver o problema na solução desejada.

No item iii) é necessário outro tipo de análise, na qual não mais se procura a unicidade da solução para a formulação inicial, mas a melhor solução. A melhor solução tem um significado abstrato, pois nós não temos muitas referências de quais são os valores ótimos de nossas incógnitas.

Assim inúmeros métodos foram criados, cada um usando um critério que para o seu autor leva à um melhor solução entre aquelas compatíveis com os dados experimentais. Todos esses métodos usam a minimização (ou maximização) de um funcional como critério.

Deste modo, é formulado o seguinte problema de programação convexa, considerando as seguintes definições:

<u>Definição 1 conjunto convexo:</u>: Um subconjunto A de um espaço vetorial V é dito convexo se, para todo $x, y \in A$ temos. Ver Figura A3.1.

$$\lambda x + (1 - \lambda) y \in A, \qquad \forall \lambda \in]0, 1[. \tag{A3.1}$$

<u>Definição 2 função convexa</u>: Uma função , $F : A \subset V \rightarrow R$ é dita convexa se A é convexo e para todo $x, y \in A$, vale a desigualdade

$$F(\lambda x + +(1-\lambda)y) \le \lambda F(x) + (1-\lambda)F(y) \qquad \forall \lambda \in]0.,1[.$$
(A3.2)

Uma função convexa tem um mínimo e a derivada da função convexa no ponto mínimo é zero (Figura A3.2).

Problemas deste tipo: Seja F(x, y) a função convexa, e N(x, y) uma reta, procura-se encontrar o ponto (x e y) que minimiza a função F(x, y), tal que $x, y \in N(x, y)$. Ver Fig. A3.3. Estes são problemas que podem ser resolvidos utilizando o método de os multiplicadores de Lagrange. Segundo este método, F(x, y) e N(x, y) ajudados de uma nova incógnita, λ , vão a formar uma nova função, $L(x, y, \lambda)$. Para obter os valores de x e y, precisa-se minimizar a nova função $L(x, y, \lambda)$. Então derivando $L(x, y, \lambda)$ com respeito a seus 3 incógnitas e igualando as derivadas a zero, pode-se encontrar os valores x, y, λ . Os λ são denominados multiplicadores de Lagrange, eles fazem possível que sistemas com maior número de incógnitas que de equações sejam resolvidas. Para um melhor entendimento apresentamos um exemplo que nos ajudará a visualizar (Strang, 1986):

Exemplo:

Seja a função convexa $F(x, y) = \frac{1}{2}(x^2 + y^2)$ e a reta N: 2x - y = 5Se pede encontrar o mínimo valor da F(x, y) considerando (x, y) pertence à reta N

Solução 1

Resolvendo: 2x - y = 5 para y, logo substituindo em F(x, y) para minimizar-lo

$$y = 2x - 5; \implies F(x, y) = \frac{1}{2}(x^2 + (2x - 5)^2); \implies F'(x, y) = x + 2(2x - 5) = 0$$

ficando $x = 2 \implies y = 2x - 5 = -1$

Solução 2

Construímos uma nova função L

$$L = F(x, y) + \lambda (2x - y - 5) = \frac{1}{2}(x^2 + y^2) + \lambda (2x - y - 5)$$
(A3.3)

Agora a função F(x, y) será minimizado dentro de L, para encontrar seu mínimo valor deriva-se e iguala-se a zero:







Figura A3.2 - Função convexa



Figura A3.3 Função convexa F(x, y) e a reta N(x, y)

$$\frac{\partial L}{\partial x} = 0 \qquad x + 0y + 2\lambda = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial y} = 0 \qquad 0x + y + \lambda = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0 \qquad 2x - y + 0\lambda = 5 \qquad (A3.4)$$

$$\log x = -2\lambda, \quad y = \lambda, \quad -5\lambda = 5 \implies \lambda = -1, \quad x = 2 \quad e \quad y = -1$$

Observamos que a solução 1 remove a incógnita e a substitui em F(x, y) e logo minimiza a função, considerando um sistema maior de incógnitas este método emitiria uma solução dependendo da escolha das primeiras variáveis a remover. A solução 2 evita esse problema ao tratar a todas as incógnitas de igual forma o que garanta que sejam obtidos os melhores resultados para nosso problema. Note que a derivada com respeito a λ é a função F(x, y) original.

O método de máxima entropia e a funcional de Bregman

Shannon (1948) introduziu a medida da incerteza denominada entropia para uma distribuição de probabilidade discreta:

 $P = (p_1, p_2, ..., p_n), p_i \ge 0, \text{ é dado por}$

$$H(P) = -\sum_{i=1}^{N} p_i \log p_i$$
 (A3.5)

Shannon provou a unicidade de sua medida a partir de um grupo de postulados. Mudando os postulados adequadamente fizeram-se generalizações destas medidas que são as bases do método de máxima entropia generalizada.

Reny (1961) deu a seguinte medida da entropia generalizada para uma distribuição

$$P = (p_1, p_2, ..., p_n), \quad \sum_{i=1}^n p_i \le 1,$$

$$H_1(P) = -\frac{\sum_{i=1}^n p_i \log p_i}{\sum_{i=1}^n p_i}$$
(A3.6)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 9916756/CA

$$H_{\alpha}(P) = \frac{1}{(1-\alpha)} \frac{\log(\sum_{i=1}^{n} p_{i}^{\alpha})}{\sum_{i=1}^{n} p_{i}}, \qquad \alpha \neq 1, \qquad \alpha > 0$$
(A3.7)

a Eqs. (A3.6) e (A3.7) são chamadas como entropia generalizada de valor principal de ordem 1 e α respectivamente.

Havrda & Charvát (1967), depois Daróczy (1970) e de trabalhos sobre mecânica estatística não extensiva Tsallis (1999), Landsberg (1999), Platino & Platino (1999), deram a seguinte entropia generalizada tipo B e é conhecida também como entropia generalizada não extensiva.

$$H_B(P) = \frac{\sum_{i=1}^{n} (p_i^B - p_i)}{(B-1)} \qquad B \neq 1, \qquad B > 0 \qquad \sum_{i=1}^{n} p_i = 1 \qquad (A3.8)$$

Sharma & Mittal (1973), Sharma & Taneja (1977) e Taneja (1977) definiram a entropia generalizada de ordem α e tipo *B*, da seguinte maneira

$$H_{B,\alpha}(P) = \frac{1}{(\alpha - B)} \sum_{i=1}^{n} (p_i^{\alpha} - p_i^{\beta}), \qquad \alpha \neq B, \qquad \alpha, B > 0$$
(A3.9)

Fazendo uma troca de variáveis de $\alpha - B = q$ na Eq. (A3.9), obtemos:

$$\eta_{B,q}(P) = \sum_{i=1}^{p} p_i^{\ B} \frac{p_i^{\ q} - 1}{q} \qquad \text{com} \qquad \eta_{B,q}(p_i) = p_i^{\ B} \frac{p_i^{\ q} - 1}{q} \qquad (A3.10)$$

onde $\eta_{B,q}$ é denominada a função de Bregman, considerando: $\eta_{B,q} : P \subset \mathfrak{R}^N$, e que existe um conjunto $p_i \subset P$ convexo; não vazio.

Segundo os valores de B e q a funcional de Bregman é conhecia com os seguintes nomes

- 1) Se B=1 e q $\rightarrow 0$ $\eta_{1,0}(p_i) = p_i \ln p_i$ como entropia clássica de Sharon
- 2) Se B=1 $q \neq 0$ $\eta_{1,q}(p_i) = p_i \frac{p_i^q 1}{q}$ entropia generalizada q-discrepância
- 3) Se q $\rightarrow 0 B \neq 1$ $\eta_{B,0}(p_i) = p_i^{B} \ln p_i$ entropia generalizada q-discrepância
- 4) Se $q \neq 0$ e $B \neq 1$ $\eta_{B,q}(p_i) = p_i^B \frac{p_i^q 1}{q}$ momentos de q-discrepância

 $\eta_{B,q}$ foi desenvolvida para gerar uma expressão geral de regularização, empregando o conceito da *distância de Bregman* (Bregman, 1967)

$$D_{B,q}(\eta_{B,q}(f),\eta_{B,q}(f^0)) = \eta_{B,q}(f) - \eta_{B,q}(f^0) - \left\langle \nabla \eta_{B,q}(f^0), f - f_0 \right\rangle$$
(A3.11)

De outro lado temos que a função de Bregman $\eta_{B,q}$ é estritamente convexa e o valor de $\eta_{B,q}$ avaliado $\overline{Z}o$ pode ser aproximado pela série de Taylor:

$$\eta_{B,q}(\overline{Z}o) = \eta_{B,q}(\overline{Z}) - \dot{\eta}_{B,q}(\overline{Z}) \cdot (\overline{Z} - \overline{Z}o) + \int_{Z}^{Zo} (t - \overline{Z}o) \ddot{\eta}_{B,q}(t) dt$$
(A3.12)

note que a semelhança que existe entre a distância de Bregman e o "resto de Taylor" de 1° ordem que é um valor positivo. A distância de Bregman é associada à entropia que agora será escrita como S

Para B=1 a distância de Bregman fica:

$$D(\eta_{B,q}(f),\eta_{B,q}(f_0)) = \sum_{i} f_i \frac{f_i^q - (f_{0i})^q}{q} - (f_{0i})^q (f_i - f_{0i})$$
(A3.13)

Definindo $f_i = z_i$ como o valor esperado de Z, e $f_{oi} = z_{oi}$ como uma referência (*aprior*), então:

$$S = D_{1,q}(Z, Zo) = \sum_{i=1}^{nxn} \{ z_i \left[\frac{(z_i)^q - (z_{oi})^q}{q} \right] - (z_{oi})^q (z_i - z_{oi}) \}$$
(A3.14)

1) Se $B=l e q \rightarrow 0$ tem-se a Entropia-Cruzada:

$$S = D_{1,q}(\eta_{1,q}(\vec{Z}), \eta_{1,q}(\vec{Z}o))) = \sum_{i=1}^{nxn} \{ z_i \left[\frac{(z_i)^q - (z_{oi})^q}{q} \right] - (z_{oi})^q (z_i - z_{oi}) \}$$

que, após aplicada a aproximação $\lim_{q \to 0} \frac{(z)^q - 1}{q} = \ln(z)$, obtém-se:

$$S = D(\eta_{1,0}(\vec{Z}), \eta_{1,0}(\vec{Z}o)) = \sum_{i=1}^{nxn} \{z_i[\ln(z_i) - \ln(z_{oi})] - z_i + z_{oi}\} =$$

$$\sum_{i=1}^{nxn} \{z_i[\ln\frac{z_i}{z_{oi}}] - z_i + z_{oi}\} =$$

$$-\sum_{i=1}^{nxn} \{z_i - z_{oi} - z_i[\ln\frac{z_i}{z_{oi}}]\}$$

$$\Rightarrow \qquad S = -\sum_{i=1}^{nxn} \{z_i - z_{oi} - z_i[\ln\frac{z_i}{z_{oi}}]\}$$

2) Se q=1 e B=1, tem-se a Mínima energia:

$$S = D(\eta_{1,1}(\hat{z}), \eta_{1,1}(\bar{z})) = \sum_{i=1}^{nxn} \{ z_i [\frac{z_i - z_{oi}}{1}] - (z_i)^1 (z_i - z_{oi}) \}$$
$$\sum_{i=1}^{nxn} \{ (z_i - z_{oi}) (z_i - z_{oi}) \}$$
$$\implies \qquad S = \sum_{i=1}^{nxn} \{ (z_i - z_{oi})^2 \}$$

Considerações sob os dados experimentais da Baía de Guanabara

A área, volume e a vazão da saída de água da Baía de Guanabara foram obtidas dos estudos feitos por Amador (1996), Hamacher (1996), Lima (1996) e Azevedo (1998).

A Tabela A4.1 apresenta os resultados das determinações de teor da água em diferentes pontos de coleta medidos por Lima (1996). Desta tabela obteve-se que a porcentagem de água, (em peso), no sedimento superficial tem um valor de 69%. Considerando a densidade da água é igual a 1kg/l, tem-se que:

Em 1000 kg de sedimento superficial há 691 kg de água e 308 kg de partículas. Se a densidade da partícula é 2500 kg $/m^3$ temos que o volume que ocupa as partículas é 0,1232 m³. Logo a fração volumétrica de sólidos no sedimento superficial é:

Fração do sedimento superficial = $0,1232 \text{ m}^3/(0,691+0,1232) \text{ m}^3 = 0,1708$

Da mesma tabela tem-se que a porcentagem de água, (em peso), no sedimento profundo é igual a 55.6%, logo a fração volumétrica de sólidos no sedimento profundo, calcula-se de:

Se em 1000 kg de sedimento, há 556 kg de água e 443 kg de sólidos, que ocupa 0,1772 m³. Logo a fração volumétrica de sólidos no sedimento profundo é:

Fração do sedimento profundo = $0,1772m^3 / (0,556 + 0,1772)m^3 = 0,24168$

Os valores de teor de água em sedimentos superficiais úmidos obtidos por Hamacher (1996) estão apresentados na Tabela A4.2. Desta tabela a porcentagem de água (em peso), em sedimentos superficiais úmidos é igual a 73,35%. Logo, Em 1000 kg de sedimento úmido, há 733,5 kg de água e 266,5 kg de partículas,

ocupando um volume igual a 0,1066 m³. Logo:

Fração volumétrica de sedimento superficiais úmidos= $0,1066 \text{ m}^3$ /(0,7335+0,1066) m³= 0,12688 m³/m³

Pontos	Teor de água	(% em peso)	
	Sed. superficial	Sed. profundo	
De coleta	0-5cm de profundidade.	5-10 cm de profundidade.	
А	85,4	77,07	
В	73,63	69,86	
С	72,02	68,43	
D	69,61	66,53	
Е	77,18	71,65	
F	22,69	22,77	
G	81,06	66,22	
Н	71,38	71,03	
MÉDIA	69,12125	55,64	

Tabela A4.1 – Valores obtidos para as análises de teor de água (% em peso) por Lima (1996) p. 48.

Tabela A4.2 – Teor de água em sedimentos superficiais úmidos obtidos por Hamacher (1996) p.54

Pontos de coleta	Teor de água
1	72,03
2	70,18
3	77,15
4	77,92
5	73,55
6	72,45
7	70,22
MÉDIA	73,35

Os valores de velocidade de sedimentação (VS) obtidos nas estações de coleta por Lima (1996) estão listados na Tabela A4.3. Sendo a média de VS igual a:

VS= 0,0116 m/ano.

Esta tabela também apresenta a velocidades para sedimentos profundos (VSP), profundidades maiores de 15 cm, sendo a média igual a:

VSP= 0,0083 m/ano

A vazão da água entrando é calculada a partir de um balanço de massa, considerando:

vazão da água total entrando (água +sólidos) = vazão de saída da água total (água + sólidos) + quantidade retinida pela sedimentação (por ano).

Tem-se:

Vazão de saída = $6.12 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$

Fração de sólido no sedimento (FSS)= 0,1708;

Área de sedimento da Baía (AS) = $3,52 \times 10^8$ m

Vazão da água entrante retinida pela sedimentação (CVPW) = FSS* AS * VS

Vazão da água entrante retinida pela sedimentação (o massa de água sedimentada por ano)= $0,1708*3,52x10^8*0,0116=0,69741056 x10^6 m^3/ano$

Vazão da água entrando = $6,12E+06 + 0,69741056 = 6,817 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$

Tabela A4.3.-.Valores de velocidades de sedimentação (Lima (1996), p. 41)

Pontos de	Faixa profunda	Velocidade sedimentação	Coeficiente de
Coleta	cm	cm/ano	correlação
	0 -15	2,2+- 0,4	0,86
А	15 - 30	0,57 +- 0,08	0,959
	30 - 45	0,24 +- 0,01	0,997
В	0 - 43	1,3 +- 0,1	0,947
	43 - 53	0,12 +- 0,03	0,95
С	0-39	0,86 +- 0,02	0,994
	39 - 54	0,19 +- 0,03	0,949
	0 - 15	2,2 +- 0,2	0,977
F	15 - 33	0,65 +- 0,03	0,993
	33 - 45	0,17 +- 0,01	0,993

A Tabela A4.4 apresenta as concentrações de partículas suspensas na coluna de água (CVPW), a média de CVPW é igual a:

CVPW = 49.8 mg/l

O valor de suspensão das partículas na vazão da água entrando (CVPX) defini-se como

CVPX= massa de partículas que ingressa na baía ao ano/ fluxo de entrada da água da baia anual, e

CVPX= CVPW + CVPS

onde

CVPS = massa de partículas sedimentadas ao ano/ fluxo de entrada d`água calculada de

 $CVPS = (0,69741056 \times 10^{6} \text{m}^{3}/\text{ano} \times 2500000 \text{gr/m}^{3})/6,817 \times 10^{6} \text{m}^{3}/\text{ano} = 25,602 \text{mg/l}$ finalmente

CVPX= 49,8 + 25,602 = 75,402 mg/l

A Tabela A4.5 apresentam as concentrações do material em suspensão obtida por Hamacher (1996). Desta tabela o valor da média da concentração de partículas é similar à média obtida para CVPX.

O valor da taxa de deposição de sedimento (GDN) pode ser obtido da velocidade de sedimentação na capa superficial e no sedimento sólido (Azevedo, 1998, pg.71)

GDN= VS* FSS* DENP= 0,0116m/ano*0.1708*2500000/365=13,57 g/m²d

O valor da taxa de ressuspensão de sólidos GRN é obtido de

GRN = VS*FRS*DENP

logo

 $GRN = 0.0116*0.12688 \text{ m}^3/\text{m}^3*2500000/365d=10.08 \text{g/m}^2\text{d}$

O valor da taxa de soterramento sólido (GBN) é obtido de

GBN = ST*FSP*DENP=

logo

 $GBN = 0,0083*0,24168 \text{ m}^3/\text{m}^3*2500000/365d = 13,73g/\text{m}^2\text{d}$

Neste trabalho considerou-se como valor referencial da concentração de aerossóis o mesmo valor do lago Ontário $CVFQ = 0,000003 \text{ ug/m}^3$

O percentual de carbono orgânico em sedimentos superficiais obtidos em trabalhos anteriores mostra-se na Tabela A4.6 (Lima, 1996, p. 50). O valor médio obtido desta tabela foi utilizado como valor referencial para ORGR e ORGS ORGR =4,916 ORGS =4,916.

Pontos	Material	em
de coleta	suspensão	(mg/l)
	Agosto	Dezembro
1	32,7	35,1
2	41,8	34,1
3	50	-
4	41,8	38
5	61,9	32,9
6	41,2	29
7	108,8	66,5
8	87,8	61,9
9	57,4	33,5
10	44,6	38,1
MÉDIAS	56,8	42,8

Tabela A4.4 - Concentração do material em suspensão. Azevedo (1998), p. 71

O.C carbono orgânico

Pontos de coleta	Concentração do material em suspensão (mg/l)
1	95
2	71,33
3	111,4
4	42,63
5	63,29
6	105,29
7	43
MÉDIA	75,99

Tabela A4.5 - Concentração do material em suspensão (Hamacher, 1996, p. 49)

A porcentagem de matéria orgânica particulada suspensa na amostra na água em pontos de coleta medidos por Azevedo (1998) apresenta-se na Tabela A4.7. Desta tabela o valor médio foi utilizado como valor referencial para ORGP e ORGI.

ORGP = 29,5 ORGI = 29,5

REFERÊNCIA		Pontos	de	coleta	
	В	С	Е	F	Н
Freixa (1995)	1,23	6,66	5,2	5,37	6,77
Hamacher (1996)	5,6	3,3	5,98	6,95	7,53
Lima (1996) (1996-2)	3,62	3,83	4,66	1,22	5,88
MÉDIA	3,48	4,59	5,28	4,51	6,72

Tabela A4.6 - Valores de carbono orgânico em (%) para sedimentos superficiais da Baía de Guanabara (Lima, 1996, p. 50)

Tabela A4.7 – Percentual de matéria orgânica no material em suspensão, nas amostras de água obtidas por Azevedo, 1998, p.71.

Pontos	Percentual	de matéria orgânica
de coleta	Agosto	Dezembro
1	29,9	17,2
2	13,1	15,7
3	34,6	-
4	30,1	20,2
5	29,6	21,5
6	42	27,1
7	30,1	33,7
8	42,1	36.4
9	40,2	16,7
10	36,2	28
MÉDIA	32,8	26,2

Este trabalho considerou a descarga direta de contaminantes como a fonte principal de contaminação na Baía. Os valores das concentrações dos poluentes no ar foram obtidos do trabalho feito por Fernandez et al. (2001).

Apêndice 5 Outros resultados

Neste apêndice apresentam-se os resultados obtidos para o caso 1 do problema inverso, usando os dados de Hamacher (1996) e Azevedo (1998), e os dados de Hamacher (1996) com a média obtida de Azevedo (1998) e Lima (2001). Na Tabela A5.1 são mostrados os dados usados. Notar que, no capitulo 7 só apresento-se os resultados obtidos entre Hamacher (1996) e Lima (2001).

A Tabela A5.2 apresentam os resultados obtidos com o método de máxima entropia generalizada para B=1 e q =-1 usando os dados da dupla Hamacher (1996) e Azevedo (1998). Desta tabela usando os valores das incógnitas Z_{15} e Z_{16} , calcula-se os BAF dos HPAs estudados, estes valores são apresentadas na Tabela A5.3.

Na Tabela A5.4 apresentam-se os resultados obtidos com os dados de Hamacher (1996) e Azevedo (1998) para B=1 e q =-1. Com os valores de Z_{16} e Z_{17} calcula-se os BAF, estes valores são mostrados na Tabela A5.5.

A Tabela A5.6 apresenta os resultados obtidos com os dados Hamacher (1996) e a média obtida de Azevedo (1998) e Lima (2001), para B=1 e q =-1. Na Tabela A5.7 apresenta-se os BAF obtidos com os valores Z_{16} e Z_{17} desta tabela.

Substância	Conc. no sed.	Concentração	no	mexilhão
	Hamacher	Lima (2001)	Azevedo (1998)	Média*
Antraceno	152,43	6,64	34,09	20,3632
Fenantreno	164,86	8,50	30,24	19,3707
Pireno	261,71	24,13	20,94	22,5325
Fluoranteno	292,86	15,01	65,11	40,0607
Criseno	270,14	9,75	25,36	17,5532

Tabela A5.1 Concentração dos HPAs no sedimento e no mexilhão em ng/g

Média* = média dos dados de Azevedo (1996) e Lima (2001)

Z_1	Taxa de descarga direta do antraceno	kg/ano	9032,634
Z_2	Taxa de descarga direta do fenantreno	kg/ano	8002,371
Z_3	Taxa de descarga direta do pireno	kg/ano	3883,735
Z_4	Taxa de descarga direta do fluoranteno	kg/ano	11054,401
Z_5	Taxa de descarga direta do criseno	kg/ano	4062,759
Z_6	Coef. transf de massa sedágua do antraceno	m/h	0,000133
Z_7	Coef. transf de massa sedágua do fenantreno	m/h	0,0000010
Z_8	Coef. transf de massa sedágua do pireno	m/h	0,000659
Z9	Coef. transf de massa sedágua do fluoranteno	m/h	0,024078
Z_{10}	Coef. transf de massa sedágua do criseno	m/h	0,020301
Z_{11}	Altura do sedimento ativo	m	0,003000
Z_{12}	Fração de OC nos sólidos do sedimento	-	0,040851
Z_{13}	Fração de OC nas part. que entram com a água	-	0,293880
Z_{14}	Fração de OC em partículas da água	-	0,350000
Z_{15}	Coeficiente E da eq. (5.21)	-	0,085738
Z_{16}	Coeficiente G da eq. (5.21)	-	2,148902

Tabela A5.2 Resultados obtidos com os dados de Hamacher (1996)-Azevedo (2001), para B=1 e q=-1.

Tabela A5.3 - Estimação do fator de bioacumulação obtido com os dados de Hamacher (1996)-Azevedo (2001), para B=1 e q=-1.

B=1,0 q=-1,0	LOG Kow	E=0,08573 G=2,14890	BAF
		LOG BAF= E*LOG Kow+G	l/Kg
Naftaleno	3,37	2,43783	274,05492
Antraceno	4,45	2,53043	339,18317
Fenantreno	4,46	2,53129	339,85345
Pireno	5,18	2,59302	391,76245
Fluoranteno	5,22	2,59645	394,86834
Criseno	5,86	2,65132	448,04789

7.	Taxa de descarga direta do antraceno	kg/ano	10522 307
21		K5/0110	10322,507
Z_2	Taxa de descarga direta do fenantreno	kg/ano	9273,742
Z_3	Taxa de descarga direta do pireno	kg/ano	3389,377
Z_4	Taxa de descarga direta do fluoranteno	kg/ano	9374,944
Z_5	Taxa de descarga direta do criseno	kg/ano	2767,179
Z_6	Coef. transf de massa sedágua do antraceno	m/h	0,000321
Z_7	Coef. transf de massa sedágua do fenantreno	m/h	0,000136
Z_8	Coef. transf de massa sedágua do pireno	m/h	0,000153
Z9	Coef. transf de massa sedágua do fluoranteno	m/h	0,0148662
Z_{10}	Coef. transf de massa sedágua do criseno	m/h	0,004987
Z_{11}	Altura do sedimento ativo	m	0,003000
Z_{12}	Fração de OC nos sólidos do sedimento	-	0,042432
Z_{13}	Fração de OC nas part. que entram com a água	-	0,295871
Z_{14}	Fração de OC em partículas da água	-	0,349943
Z_{15}	Coeficiente E da eq. (5.21)	-	0,272570
Z_{16}	Coeficiente G da eq. (5.21)	-	1,249125

Tabela A5.4 Resultados obtidos com os dados de Hamacher (1996)-Azevedo (2001), para B= 0 e q=1

Tabela A5.5 - Estimação do fator de bioacumulação com os dados de Hamacher (1996)-Azevedo (2001), para B= 0 e q=1

B=1,0 q=-1,0	LOG Kow	E=0.27257 G=1.24912	BAF
		LOG BAF= E*LOG Kow+G	l/kg
Naftaleno	3,37	2,16769	147,12941
Antraceno	4,45	2,46207	289,78733
Fenantreno	4,46	2,46480	291,61182
Pireno	5,18	2,66105	458,20350
Fluoranteno	5,22	2,67196	469,85230
Criseno	5,86	2,84640	702,11574

Z_1	Taxa de descarga direta do antraceno	kg/ano	9023,644
Z_2	Taxa de descarga direta do fenantreno	kg/ano	8516,309
Z_3	Taxa de descarga direta do pireno	kg/ano	5016,480
Z_4	Taxa de descarga direta do fluoranteno	kg/ano	8417,887
Z_5	Taxa de descarga direta do criseno	kg/ano	2799,986
Z_6	Coef. transf de massa sedágua do antraceno	m/h	0,000097
Z_7	Coef. transf de massa sedágua do fenantreno	m/h	0,000001
Z_8	Coef. transf de massa sedágua do pireno	m/h	0,002782
Z9	Coef. transf de massa sedágua do fluoranteno	m/h	0,015135
Z_{10}	Coef. transf de massa sedágua do criseno	m/h	0,006973
Z_{11}	Altura do sedimento ativo	m	0,003003
Z_{12}	Fração de OC nos sólidos do sedimento	-	0,047942
Z ₁₃	Fração de OC nas part. que entram com a água	-	0,293826
Z_{14}	Fração de OC em partículas da água	-	0,299033
Z_{15}	Coeficiente E da eq. (5.21)	-	0,264461
Z_{16}	Coeficiente \overline{G} da eq. (5.21)	-	1,130612

Tabela A5.6 - Resultados obtidos com os dados de Hamacher (1996)- média de Azevedo (2001) – Lima (2001), para B= 1 e q =-1.

Tabela A5.7 - Estimação do fator de bioacumulação obtidos com os dados de Hamacher (1996)- média de Azevedo (2001) – Lima (2001), para B=1 e q =-1.

B=1,0 q=-1,0	LOG Kow	E=0.2644606 G=1.1306117	BAF
		LOG BAF= E*LOG Kow+G	l/Kg
Naftaleno	3,37	2,021844	105,15847
Antraceno	4,45	2,307461	202,98401
Fenantreno	4,46	2,310106	204,22384
Pireno	5,18	2,500518	316,60527
Fluoranteno	5,22	2,511096	324,41175
Criseno	5,86	2,680351	479,01754

Uma comparação da emissão obtidas com os dados de Hamacher (1996) e Lima (2001) e os dados de Hamacher (1996) e Azevedo (1998) em kg/ano; pode ser observada dos Quadros A5.1 e A5.2 que apresentam a emissões obtidas

Quadro A5.1.- Emissão obtida com os dados de Hamacher (1996) e Lima (2001) em kg/ano



Quadro A5.2 - Emissão obtida com os dados de Hamacher (1996) e Azevedo (1998) em kg/ano

