

7.

Resultados

7.1

O problema direto em regime estacionário. Validação do algoritmo

Para validar o programa desenvolvido nesta tese reproduz-se o caso-teste fornecido pelo modelo QWASI, que estima as concentrações do benzeno no Lago Ontário. Para isso precisa-se das características e propriedades do Lago e do benzeno.

A Tabela 7.1 apresenta as propriedades físico-químicas e outros parâmetros relacionados ao benzeno no Lago Ontário.

Tabela 7.1 – Propriedades físico-químicas e parâmetros do benzeno no Lago Ontário

Massa molecular	g/mol	78,11
Solubilidade na água	g/m ³	1780
Pressão de vapor	Pa	12700
Logaritmo do coeficiente de partição octanol-água	-	2,13
Tempo de degradação no sedimento	h	5000
Tempo de degradação na água	h	500
Temperatura ambiente	°C	25
Temperatura de fusão	°C	25
Emissão do benzeno	kg/ano	10
Concentração do benzeno no ar	µg/m ³	6,357
Concentração do benzeno na entrada de água	ng/m ³	0,732
Coef. de transf de massa água-sedimento	m/h	0,0004
Coeficiente de transferência de massa no ar	m/h	1
Coeficiente de transferência de massa na água	m/h	0,01

O modelo QWASI está disponível a livre acesso na página web: <http://www.environmentalmodels.com>.

A Tabela 7.2 apresenta as características gerais do Lago Ontário. Uma comparação entre as concentrações do benzeno no sedimento e na água no Lago Ontário determinados pelo programa QWASI e por esta tese é apresentada na Tabela 7.3.

Tabela 7.2 – Características do Lago Ontário

Área superficial da água	m ²	1,95x10 ¹⁰
Volume do corpo d'água	m ³	1,67x10 ¹²
Altura do sedimento ativo	m	0,005
Vazão da entrada da água	m ³ /h	2,40x10 ⁷
Vazão da saída da água	m ³ /h	2,44x10 ⁷
Taxa de deposição de sólidos	g/ m ² .dia	1,4
Taxa de ressuspensão de sólidos	g/ m ² .dia	0,581
Taxa de soterramento de sólidos	g/ m ² .dia	0,589
Concentração de partículas na água	mg/l	0,5
Concentração de partículas no fluxo de entrada da água	mg/l	24
Concentração de partículas aerossóis no ar	µg/ m ³	30
Fração volumétrica de partículas no sedimento ativo	m ³ / m ³	0,15
Densidade das partículas na água	kg/ m ³	2400
Densidade das partículas no sedimento.	kg/ m ³	2400
Densidade dos aerossóis no ar	kg/ m ³	1500
Fração de OC em partículas suspensas na água	—	0,2
Fração de OC nos sólidos do sedimento	—	0,0359
Fração de OC nos sólidos do sedimento ressuspenso	—	0,0359
Fração de OC nas partículas que entram com a água	—	0,2
Taxa de chuva	m/ano	0,84
Velocidade de deposição de aerossóis	m/h	7,2
Coefficiente de limpeza do ar	—	200000

OC =carbono orgânico

Tabela 7.3 – Comparação entre as concentrações do benzeno no Lago Ontário

		QWASI	P. DIRETO
Concentração de benzeno na água	ng/l	0,0611	0,06110
Concentração de benzeno no sedimento	ng/l	0,09548	0,09548

7.2.

O Problema inverso

7.2.1

Resultado 1 – Caso-teste com dados exatos a partir das concentrações do contaminante na água e no sedimento.

Para validar o método de máxima entropia generalizada na solução do problema inverso, apresenta-se um caso teste onde os valores a serem estimados são conhecidos de modo que possam serem comparados com os obtidos pelo método de máxima entropia generalizada.

7.2.1.1

Obtenção dos valores B e q a serem utilizados no método de máxima entropia generalizada

Da seção 6.3, tem-se que a solução do problema inverso é obtida através da minimização da lagrangeana, eqs. (6.26) e (6.27). De acordo com a observação feita na mesma seção, minimizar a lagrangeana é similar a encontrar o mínimo valor da distância de Bregman restrita à função erro. Quanto mais perto de zero for a distância de Bregman, o critério de máxima entropia de melhor escolha nos resultados será garantido. A distância de Bregman depende de dois parâmetros, B e q , então cada par B e q determina uma distância de Bregman com um valor mínimo característico.

A questão feita na seção 6.3, sobre que valores de B e q seriam ótimos para construir a lagrangeana é respondida em 3 passos:

PASSO 1. Gerar dados experimentais sintéticos q_{med}^k :

A partir do problema direto encontra-se as concentrações do antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno no sedimento e na água, em um ambiente com características similares ao Lago Ontário, (dadas pela Tabela 7.1). As propriedades físico - químicas dos contaminantes estão apresentadas na Tabela 3.2, outros parâmetros dos contaminantes em relação ao ambiente estão dados na Tabela 7.4. As concentrações no sedimento e na água obtidas serão os dados experimentais de interesse e são apresentadas na Tabela 7.5. Essas concentrações são relacionadas com um q_{med}^k com $k=1,...,10$.

PASSO 2. Construção da função erro:

Considera-se as eqs. (6.1) e (6.2) que descrevem a concentração no sedimento e na água como uma função que $q_{cal}^k(\vec{Z})$, onde $\vec{Z}$ é o vetor formado por 15 incógnitas apresentadas na Tabela 7.6. Define-se a função erro como: $F_k(\vec{Z}) = q_{med}^k - q_{cal}^k(\vec{Z})$ onde k esta relacionado com a paridade entre q_{med}^k e $q_{cal}^k(\vec{Z})$. A Tabela 7.6 também apresenta o intervalo onde foram procurados os valores da $\vec{Z}$.

Tabela 7.4 – Parâmetros dos HPAs em um ambiente similar ao Lago Ontário.

		antraceno	fenantreno	pireno	fluoranteno	criseno
Emissão	kg/ano	150	200	100	250	100
Conc. no ar	ng/m ³	0,037	0,037	0,037	0,037	0,037
Conc. na água entrando	µg/m ³	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Coef. de transf. massa sed-água	m/h	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	0,02	0,001
Coef. de transf. massa no ar	m/h	1	1	1	1	1
Coef. de transf. massa na água	m/h	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabela 7.5 – Concentração dos HPAs no sedimento e na água

		antraceno	fenantreno	pireno	fluoranteno	criseno
Conc. no sedimento	ng/g	0,00533	0,00726	0,122	0,103	1,707
Conc. na água	ng/l	0,00827	0,01094	0,017	0,041	0,065

Tabela 7.6 – Incógnitas a serem estimada no caso-teste

$\vec{Z}$	INCÓGNITAS		Valor mínimo	Valor máximo
Z_1	Taxa de descarga direta do antraceno	mol/h	0,01	6
Z_2	Taxa de descarga direta do fenantreno	mol/h	0,01	6
Z_3	Taxa de descarga direta do pireno	mol/h	0,01	6
Z_4	Taxa de descarga direta do fluoranteno	mol/h	0,01	6
Z_5	Taxa de descarga direta do criseno	mol/h	0,01	6
Z_6	Coef. transf. de massa sed-água do antraceno	m/h	10^{-6}	0,2
Z_7	Coef. transf. de massa sed-água do fenantreno	m/h	10^{-6}	0,2
Z_8	Coef. transf. de massa sed-água do pireno	m/h	10^{-6}	0,2
Z_9	Coef. transf. de massa sed-água do fluoranteno	m/h	10^{-6}	0,2
Z_{10}	Coef. transf. de massa sed-água do criseno	m/h	10^{-6}	0,2
Z_{11}	Altura do sedimento ativo	m	0,003	0,1
Z_{12}	Fração de OC nos sólidos do sedimento	-	0,03	0,04
Z_{13}	Fração de OC que entram com a água	-	0,015	0,25
Z_{14}	Fração de OC nas parts. suspensas na águas	-	0,015	0,25
Z_{15}	Fração de OC nos sólidos do sed. ressuspenso	-	0,03	0,04

OC =carbono orgânico

PASSO 3. Encontrar o valor mínimo de:

$$D_{B,q}(\vec{Z}, \vec{Z}_o) = \sum_{i=1}^p z_i^B \frac{z_i^q - 1}{q} - \frac{z_{oi}^B z_i^q - 1}{q} - (B \cdot z_{oi}^{B-1} (\frac{z_{oi}^q - 1}{q}) + z_{oi}^{B+q-1}) (z_i - z_{oi})$$

se $F_k(\vec{Z}) = 0$, sujeita a $F_k(\vec{Z}) = q_{med}^k - q_{cal}^k(\vec{Z})$, $k = 1, \dots, 10$.

considerando o passo 1 e 2 e um vetor a priori $\vec{Z}_0$, onde o vetor $\vec{Z}_0$ é formado pelos valores mínimos apresentados na Tabela 7.6, o passo 3 é resolvido pelo método dos multiplicadores de Lagrange (ver exemplo do Apêndice 3).

Os valores mínimos de $D_{B,q}$, estimados para diferentes B e q, são apresentados na Figura 7.1 para $q = -2$ e B variando no intervalo $[2,0; 3,2]$, na Figura 7.2 para $q = -1$ e B no intervalo $[1,0; 2,2]$, na Figura 7.3 para $q = 0$ e B no intervalo $[0,076; 1,3]$ e na Figura 7.4 para $q = 1$ e B no intervalo $[0; 1,2]$ e a Figura 7.5 $q = 2$ e B no intervalo $[0; 1,2]$.

A distância de Bregman é sempre positiva (ver Apêndice 3). Observa-se nas Figuras 7.1 - 7.5, que para determinados q e B a função $D_{B,q}$ torna-se negativa deixando de ser distância de Bregman.

A Figura 7.6 apresenta os momentos B *versus* q calculados que tornam próximos zero o valor mínimo da distância de Bregman. Para este caso observa-se que estes pares formam duas curvas azul e vermelho. Os valores B e q plotados nesta figura são apresentados na Tabela 7.7. Estes B e q podem ser considerados como ótimos de acordo com o primeiro parágrafo desta seção.

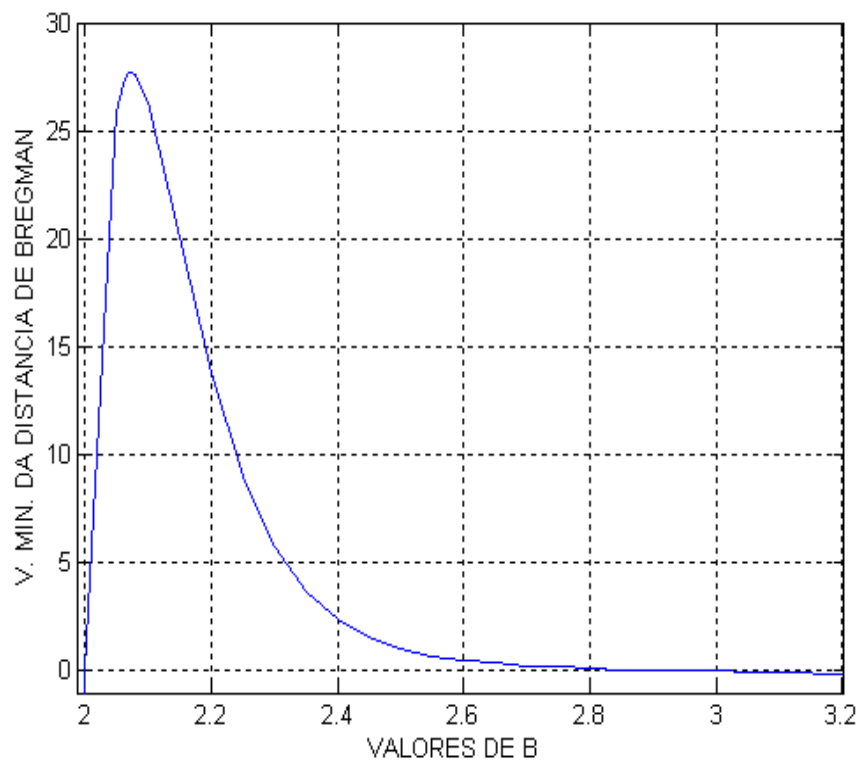


Figura 7.1 - Valores mínimos de $D_{B,q}$ *versus* B para $q = -2$

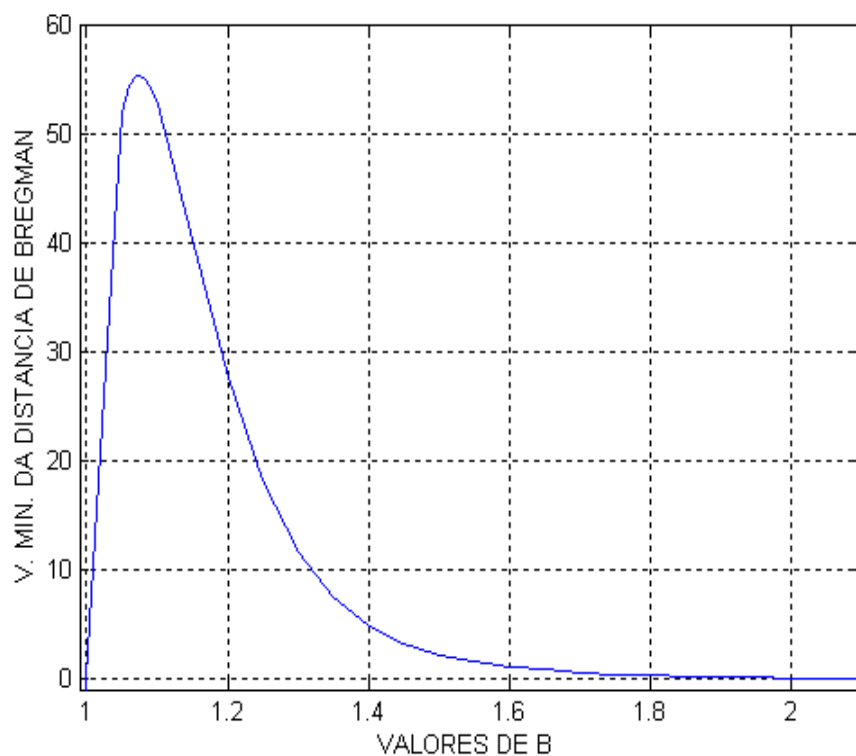


Figura 7.2 - Valores mínimos de D_{Bq} versus B para $q = -1$

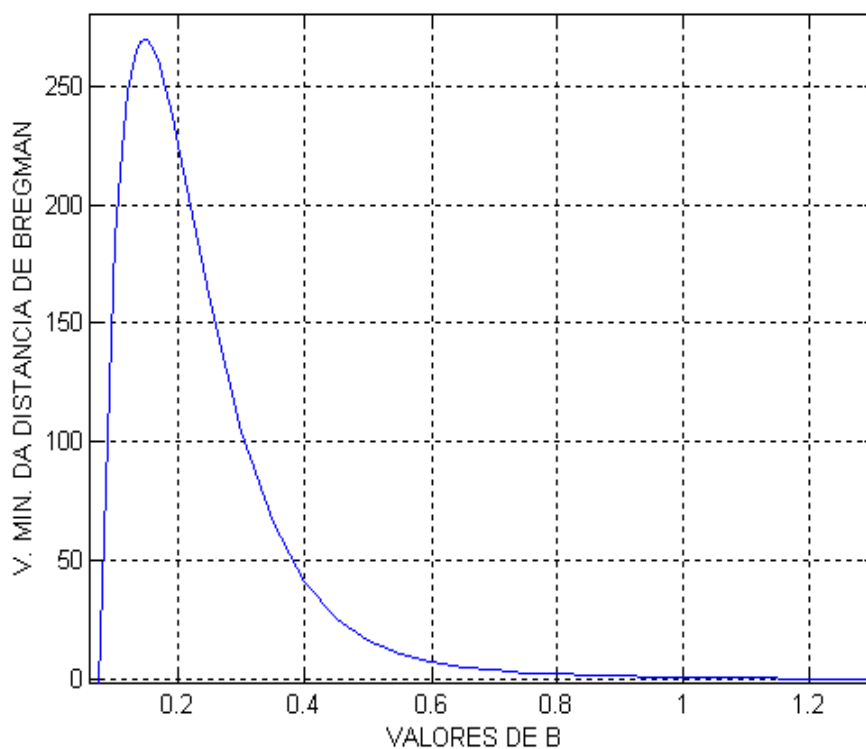


Figura 7.3 - Valores mínimos de D_{Bq} versus B para $q = 0$

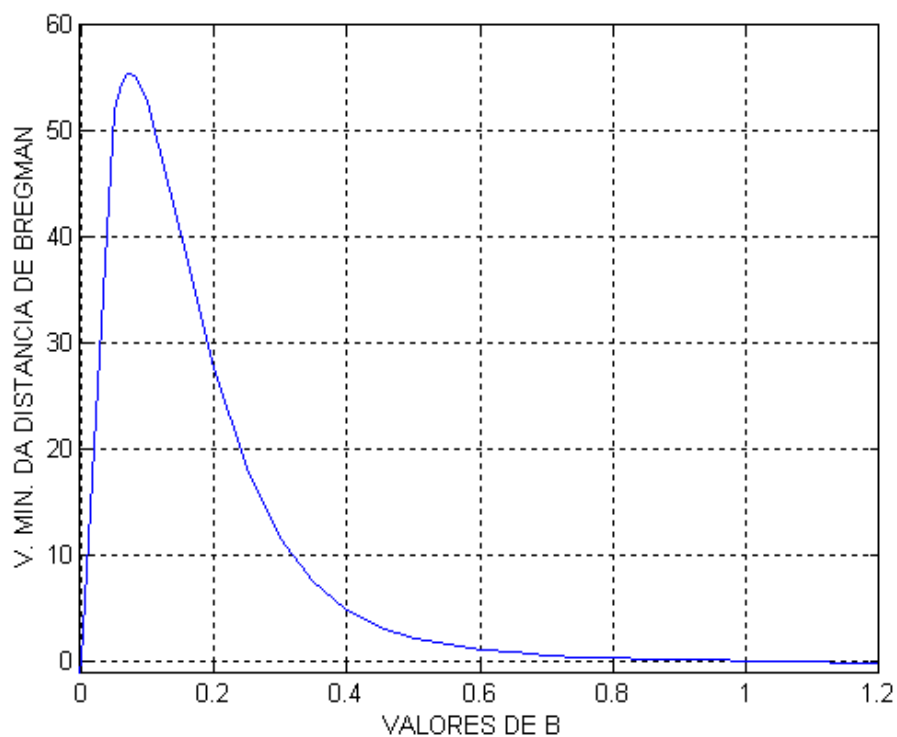


Figura 7.4 - Valores mínimos de D_{Bq} versus B para $q = 1$

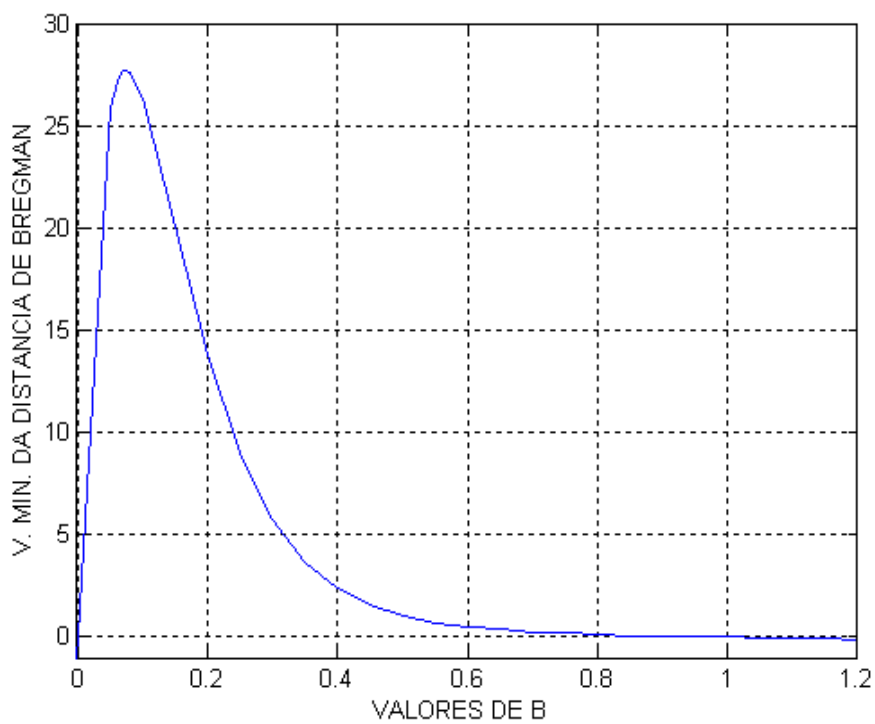


Figura 7.5 - Valores mínimos de D_{Bq} versus B para $q = 2$

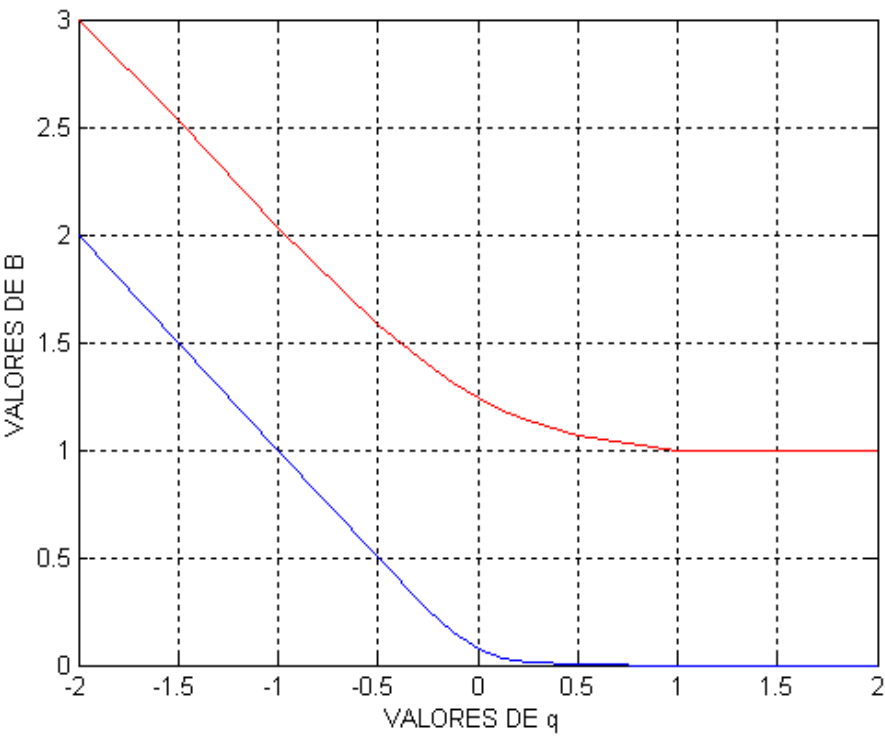


Figura 7.6 – Valores de B *versus* q que levam a zero os valores mínimos de D_{Bq}

Tabela 7.7 - Valores ótimos de B para diferentes q

Linha azul		Linha vermelha	
q	B	Q	B
-2,00	2,0010	-2,000	3,007
-1,00	1,0000	-1,000	2,0467
-0,50	0,5160	-0,949	2
-0,49	0,5000	-0,500	1,617
-0,25	0,2985	-0,250	1,436
0,00	0,1330	0,000	1,288
0,25	0,0487	0,250	1,1845
0,50	0,0171	0,500	1,111
1,00	0,0000	1,000	1,0051
2,00	0,0000	1,500	1,005
		2,000	1,0049

Em todos os casos, para estimar os mínimos valores da distância de Bregman, determinou-se satisfatoriamente todas as incógnitas que formam o vetor incógnito. Na Tabela 7.8. são apresentados os valores estimados para diferentes pares de B e q.

Na Tabela 7.8 observa-se que o melhor resultado obteve-se com $B=1$ e $q=-1$, e que o valor mínimo da distância de Bregman também foi obtida com $B=1$ e $q=-1$. Sendo este o que ofereceu melhor aproximação nas estimativas das incógnitas, trabalhou-se com estes valores para as estimativas das incógnitas a partir de dados com ruído randômico.

Tabela 7.8- Valores estimados com diferentes B e q

$\bar{Z}$		Dados	Valores estimados					
			B=2	B=1	B=1	B=0.5	B=0	B=1
		Exatos	q=-1.99	q=-1	q=0	q=-0.48	q=1	q=1
Z1	kg/ano	150	150,0153	149,9789	149,9737	149,9791	149,9771	149,9737
Z2	kg/ano	200	200,0206	199,9717	199,9641	199,9696	199,9687	199,9641
Z3	kg/ano	100	100,1050	99,8534	99,8115	99,83435	99,836	99,8116
Z4	kg/ano	250	250,0923	249,8761	249,8439	249,8682	249,8642	249,844
Z5	kg/ano	100	101,4367	98,0227	97,355	97,4088	97,7052	97,3553
Z6	m/h	0,0001	0,000013	0,000104	0,000045	4,152E-5	0,000048	0,000048
Z7	m/h	0,0001	0,000013	0,000104	0,000045	4,157E-5	0,000048	0,000048
Z8	m/h	0,0001	0,000001	0,000091	0,000027	1,602E-5	0,000038	0,000036
Z9	m/h	0,02	0,001744	0,067972	0,001855	0,001808	0,002036	0,001896
Z10	m/h	0,001	0,000273	0,000918	0,00041	0,000352	0,000479	0,00046
Z11	m	0,005	0,006086	3,52E-03	0,003	0,003	3,27E-03	0,003
Z12	-	0,0359	0,03	0,036681	0,03	0,03	0,03028	0,03
Z13	-	0,2	0,15	0,150009	0,15	0,25	0,150038	0,150266
Z14	-	0,2	0,15	0,175609	0,15	0,15	0,153009	0,15
Z15	-	0,0359	0,03	0,033761	0,034649	0,04	0,030016	0,03001
V.	Min	D_{Bq}	9,0E+00	8,33E-17	6,86E-01	0,05	4,06E-11	4,22E-02

7.2.1.2

Resultados com ruído randômico

Os resultados apresentados na Tabela 7.8 depende dos dados experimentais C_{SS} e C_{mex} . É importante encontrar a relação entre o erro dos dados de entrada e a variação nas estimativas das incógnitas. Para encontrar esta relação adicionou-se ruído randômico até um máximo de 7% de seu valor inicial, gerado pelo computador, aos dados exatos obtidos pelo problema direto, e procedeu-se a estimar as incógnitas.

Para 10 casos com ruído nos dados experimentais, estimaram-se as incógnitas usando $B=1$ e $q=-1$. A Figura 7.7 apresenta a estimativa obtida para a taxa de emissão direta do antraceno para cada casos com ruído. Figuras similares à Figura 7.7 são obtidas para a taxa de emissão do fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno. Na Figura 7.8 são apresentadas as estimativas do coeficiente de transferência de massa sedimento-água do pireno. Nas Figuras 7.9-7.11, são apresentadas as estimativas da altura do sedimento ativo, fração de carbono orgânico no sedimento (O_{RGS}), fração de carbono orgânico nas partículas da coluna de água (O_{RGP}), respectivamente.

Em todas as figuras mostradas os asteriscos azuis indicam o valor estimado com ruído e a linha vermelha indica o valor obtido com os dados sem ruído (C_{SS} e C_{mex}). Além disso, em todos os casos foram utilizados os dados das Tabelas 7.1-7.5.

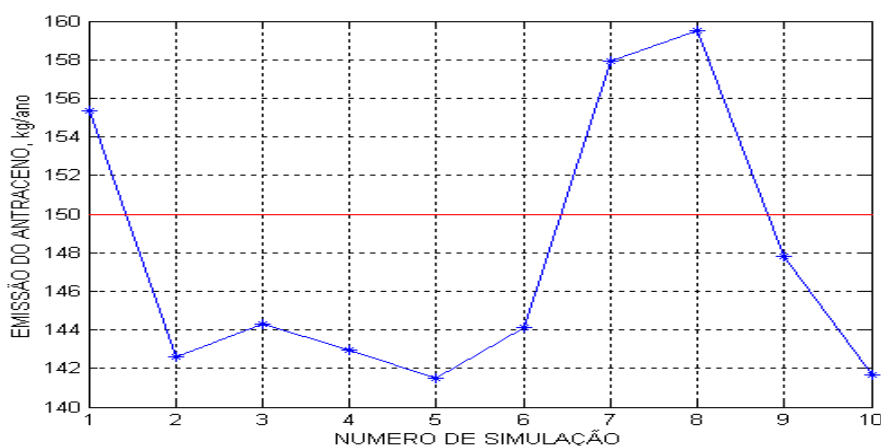


Figura 7.7 – Estimativa da taxa de emissão do antraceno com 7% ruído de ruído nos dados experimentais

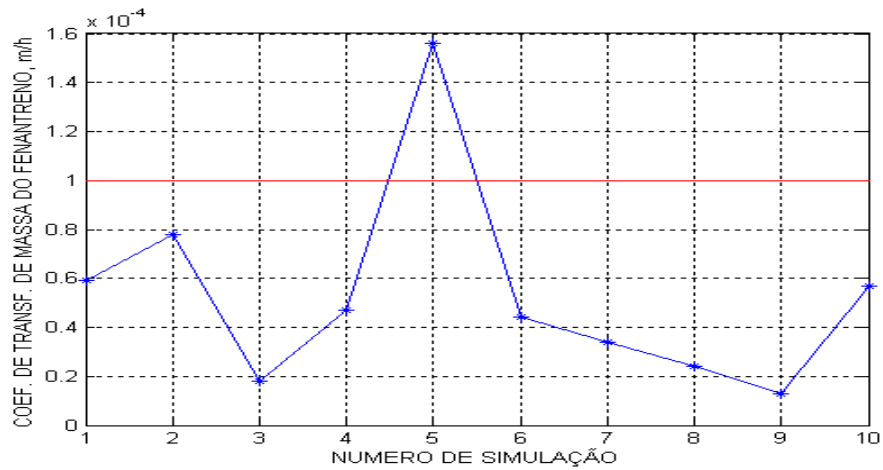


Figura 7.8 – Estimativa do K_t do fenantreno com 7% de ruído nos dados experimentais.

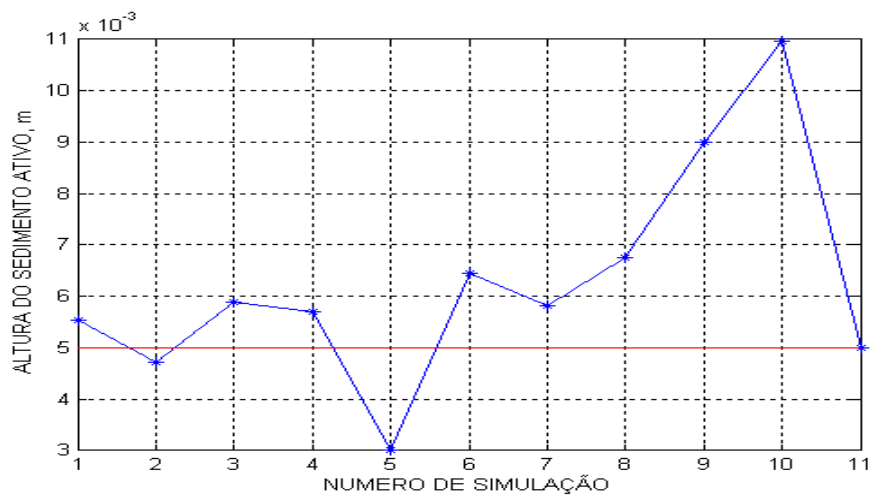


Figura 7.9 – Estimativa da altura do sedimento com 7% de ruído nos dados experimentais

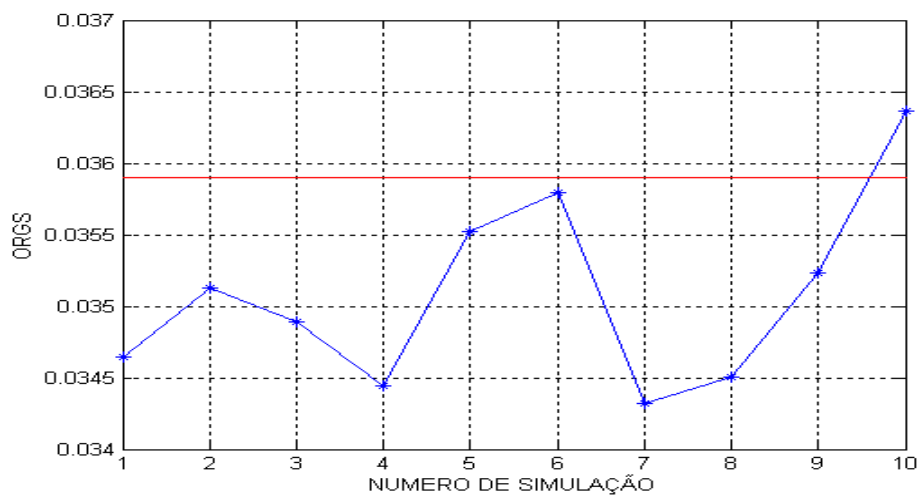


Figura 7.10 – Estimativa do O_{RGS} com 7% de ruído nos dados experimentais.

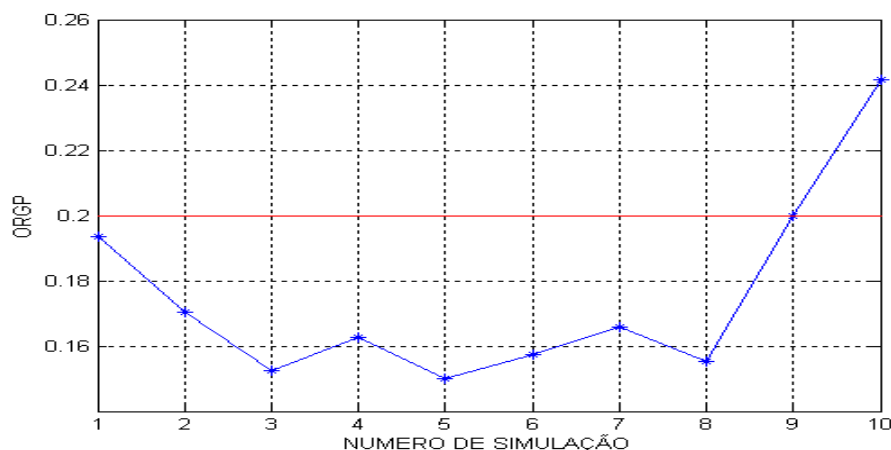


Figura 7.11 – Estimativa do O_{RGP} com 7% de ruído nos dados experimentais.

7.2.2

Resultado 2 – Problema Inverso 1

Nesta seção se vão a estimar os parâmetros incógnitos da Baía de Guanabara, apresentadas na Tabela 6.1, a partir das concentrações de alguns PHAs no mexilhão e no sedimento medidos experimentalmente.

7.2.2.1.

Os dados de entrada usados no problema inverso

Para aplicar o modelo QWASI à Baía de Guanabara, é necessário conhecer todos os parâmetros mostrados na Tabelas 7.1 e 7.2. Alguns parâmetros da Baía de Guanabara foram obtidos a partir das medidas experimentais realizadas em estudos feitos pela PUC-RIO durante os anos 1996 a 2001. Os parâmetros desconhecidos necessários para o modelo QWASI foram estimados a partir das concentrações de antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno, no mexilhão perna-perna e no sedimento.

As Tabelas 7.9 e 7.10 apresentam os parâmetros encontrados na literatura para a Baía de Guanabara. No Apêndice 4 apresenta-se uma descrição de como estes parâmetros foram obtidos. Os parâmetros escritos com asteriscos em vermelhos são aqueles que não foram encontrados na literatura e serão denominados de incógnitas. A fração de carbono orgânico no sedimento (O_{RGS})

foi considerado com o mesmo valor que a fração de carbono orgânico nos sólidos do sedimento ressuspensão (O_{RGR}).

As propriedades físico-químicas dos HPAs estudados neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.1. A Tabela 7.11 enumera todos os parâmetros incógnitos, o valor máximo e o valor mínimo do intervalo onde foi procurada cada incógnita. As incógnitas E e G estão relacionados com a bioacumulação, segundo a eq. 5.21. (vide seção 5.4). Assim, determinando-se os valores de E e G, é possível aproximar as concentrações dos contaminantes na água.

Tabela 7.9 - Características gerais da Baía de Guanabara.

Área superficial da água	m ²	3,52x10 ⁸
Volume do corpo d'água	m ³	2,70x10 ⁹
Altura do sedimento ativo*	m	
Vazão da entrada de água	m ³ /h	6810000
Vazão da saída de água	m ³ /h	6120000
Taxa de deposição de sólidos	g/m ² .dia	13,57
Taxa de ressuspensão de sólidos	g/m ² .dia	10,08
Taxa de soterramento de sólidos	g/m ² .dia	13,73
Concentração de partículas na água	mg/l	49,8
Conc. de partículas que entram com a água	mg/l	75,402
Conc. partículas aerossóis no ar	µg/m ³	30
Fração volumétrica de partículas no sedimento	m ³ /m ³	0,1708
Densidade de partículas na água	kg/m ³	2500
Densidade de partículas no sedimento.	kg/m ³	2500
Densidade dos aerossóis no ar	kg/m ³	1500
Fração de OC nas partículas suspensas na água*	-	
Fração de OC nos sólidos do sedimento*	-	
Fração de OC nos sólidos de sed. ressuspensão*	-	
Fração de OC nas parts. que entram com a água*	-	
Taxa de chuva	m/ano	1,15
Velocidade de deposição de aerossóis	m/h	7,2
Coefficiente de limpeza do ar	-	200000

OC =carbono orgânico

Tabela 7.10 – Dados sobre os contaminantes estudados na Baía de Guanabara.

		antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno, criseno, fluoreno naftaleno, BaP, BkF, BbF
Conc. na água entrando	ug/m ³	0,000
Concentração no ar	ng/m ³	0,037
Coef. de transf. de massa no ar	m/h	1
Coef. de transf. de massa na água	m/h	0,01

Tabela 7.11 - Valores máximos e mínimos onde as incógnitas foram procuradas

$\bar{Z}$	INCÓGNITAS		V. Mín.	V. Máx	V. Início
Z_1	Taxa de descarga direta do antraceno	mol/h	1,0	100	1,0
Z_2	Taxa de descarga direta do fenantreno	mol/h	1,0	100	1,0
Z_3	Taxa de descarga direta do pireno	mol/h	1,0	100	1,0
Z_4	Taxa de descarga direta do fluoranteno	mol/h	1,0	100	1,0
Z_5	Taxa de descarga direta do criseno	mol/h	1,0	100	1,0
Z_6	Coef. transf de massa sed.-água do antraceno	m/h	1×10^{-6}	0,9	1×10^{-6}
Z_7	Coef. transf de massa sed.-água do fenantreno	m/h	1×10^{-6}	0,9	1×10^{-6}
Z_8	Coef. transf de massa sed.-água do pireno	m/h	1×10^{-6}	0,9	1×10^{-6}
Z_9	Coef. transf de massa sed.-água do fluoranteno	m/h	1×10^{-6}	0,9	1×10^{-6}
Z_{10}	Coef. transf de massa sed.-água do criseno	m/h	1×10^{-6}	0,9	1×10^{-6}
Z_{11}	Altura do sedimento ativo	m	4×10^{-3}	0,05	4×10^{-3}
Z_{12}	Fraç. de OC nos sólidos do sedimento	—	0,03	0,07	0,49
Z_{13}	Fraç. de OC nas parts. que entram com a água	—	0,24	0,34	0,29
Z_{14}	Fraç. de OC nas parts. suspensas em água	—	0,24	0,34	0,29
Z_{15}	Coeficiente E da eq. (5.21)	—	0,3	0,40	0,3
Z_{16}	Coeficiente G da eq. (5.21)	—	-5,0	5,0	0,01

OC =carbono orgânico

As medidas das concentrações de HPAs no sedimento na Baía de Guanabara feitas por Lima (1996) e por Hamacher (1996), são apresentadas nas Tabelas 7.12 e 7.13, respectivamente. As medidas das concentrações de HPAs no mexilhão na Baía de Guanabara feitas por Azevedo (1998) e por Lima (2001), são apresentados na Tabela 7.14 e 7.15, respectivamente.

Tabela 7.12 - Concentrações dos HPAs no sedimento obtidas por Hamacher (1996) em ng/g

	Pontos de coleta							
	1	2	3	4	5	6	7	Média
Antraceno	0	0,00	0,00	0,000	0,000	345	722	152,4
Fenantreno	200	37	96	172	246	94	309	164,9
Pireno	0	245	341	341	45	642	218	261,7
Fluoranteno	0	181	249	249	677	617	77	292,9
Criseno	218	228	455	485	15	80	410	270,1

Tabela 7.13 - Concentrações dos HPAs no sedimento obtidas por Lima (1996) em ng/g.

	Pontos de coleta						
	A	B	C	F	G	H	Média
Antraceno	621,96	144,85	0,00	809,97	400,05	669,50	441,055
Fenantreno	364,08	222,43	97,38	541,17	504,02	524,38	375,577
Pireno	871,14	295,85	173,27	2652,30	1541,30	2068,86	1267,120
Fluoranteno	364,98	144,13	110,77	1122,87	1541,48	1120,66	734,148
Criseno	1399,83	76,00	486,26	899,85	1139,70	2046,28	1007,987
BbF	1596,57	284,38	80,56	383,88	1860,54	342,76	758,115
BkF	0,00	106,53	47,70	459,76	863,96	2933,84	735,298
BaP	1150,02	134,38	92,90	2757,83	1900,74	2236,52	1378,732
BaA	590,55	70,63	52,60	794,54	928,52	1159,54	599,397
Perileno	502,08	68,33	26,31	715,54	237,32	517,50	344,513
DbahA	1864,11	160,68	161,67	1020,78	308,81	590,72	684,462

Tabela 7.14 - Concentrações dos HPAs no mexilhão obtidas por Lima (2001) em ng/g.

	Pontos de coleta								
	1	2	3	4	5	6	7	8	Média
Naftaleno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,68	0,00	0,00	0,14
Fluoreno	1,23	1,48	0,00	1,48	3,94	1,65	1,37	1,43	1,57
Antraceno	0,00	23,11	0,00	0,00	0,00	0,00	15,67	14,31	6,64
Fenantreno	0,17	8,37	5,34	4,36	20,55	11,50	5,96	11,76	8,50
Pireno	8,42	38,71	40,14	30,27	15,82	14,30	34,86	10,48	24,13
Fluoranteno	4,02	14,82	30,58	19,06	12,20	6,91	26,26	6,24	15,01
Criseno	0,00	2,85	27,47	12,39	7,19	5,38	16,80	5,89	9,75
BbF	2,45	3,97	15,25	7,83	4,14	3,98	16,79	8,02	7,80
BkF	0,00	0,00	7,14	4,50	2,18	3,35	9,14	5,04	3,92
BaP	10,3	18,21	9,29	5,82	5,12	20,03	11,08	15,45	11,92

Tabela 7.15 - Concentrações dos HPAs no mexilhão obtidas por Azevedo (1998) em ng/g

	Pontos de coleta									
	1	1	2	2	3	3	4	5	5	
Substância	Ago.	Dez.	Ago.	Dez.	Ago	Dez.	Ago.	Ago.	Dez.	Média
Naftaleno	36,6	32,0	41,6	37,6	18,8	12,2	42,4	17,7	0,0	26,54
Fluoreno	36,4	35,3	40,3	37,1	19,4	13,0	42,1	16,6	8,1	27,59
Antraceno	38,2	35,0	50,0	46,7	27,9	18,5	45,6	22,1	11,3	32,81
Fenantreno	37,5	34,4	42,3	37,9	21,9	14,4	43,5	18,8	8,2	28,77
Pireno	15,2	24,7	33,2	26,4	15,8	13,0	30,3	13,3	7,2	19,90
Fluoranteno	59,7	60,2	128,9	123,5	84,0	60,4	41,5	51,4	0,0	67,73
Criseno	22,2	21,4	47,1	30,9	13,7	9,6	29,9	16,0	32,9	24,86
BbF	12,0	8,6	13,7	10,1	4,8	0,0	15,7	5,3	0,0	7,80
BkF	13,9	10,3	16,9	13,2	5,3	0,0	17,1	5,7	0,0	9,16
Bap	9,0	0,0	8,6	11,7	0,0	0,0	8,5	2,7	0,0	4,50

Nas Figuras 7.12 – 7.13 apresentam-se os pontos de coleta onde foram tomadas as amostras de sedimento por Hamacher (1996) e Lima (1996), respectivamente. As Figuras 7.14 – 7.15 mostram os pontos de coletas onde foram obtidas as amostras de mexilhão por Azevedo (1998) e Lima (2001), respectivamente.

Nota-se que o ponto de coleta próximo da ponte Rio-Niterói (Hamacher, 1996 estação 5), (Lima, 1996 estação H), (Azevedo, 1998 estação 4) e (Lima, 2001 estação 4) é o ponto de coleta comum nas 4 tabelas. Os quadros 7.1 – 7.4 fazem uma comparação gráfica entre os HPAs medidos na comum para cada tabela.

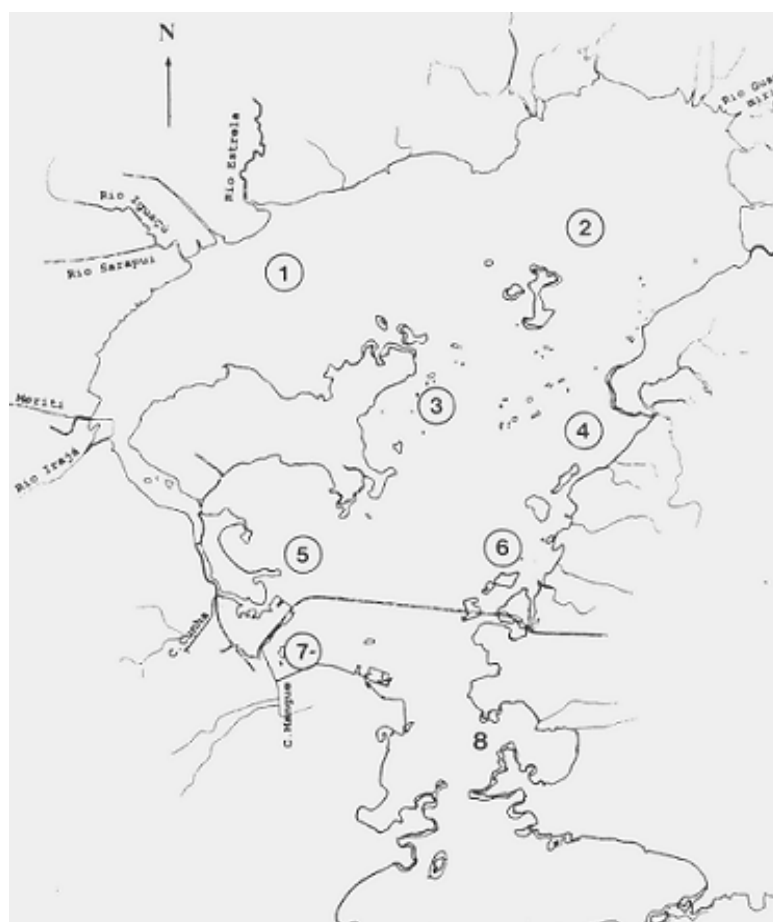


Figura 7.12 - Pontos de coleta de sedimento estabelecidos por Hamacher (1996)

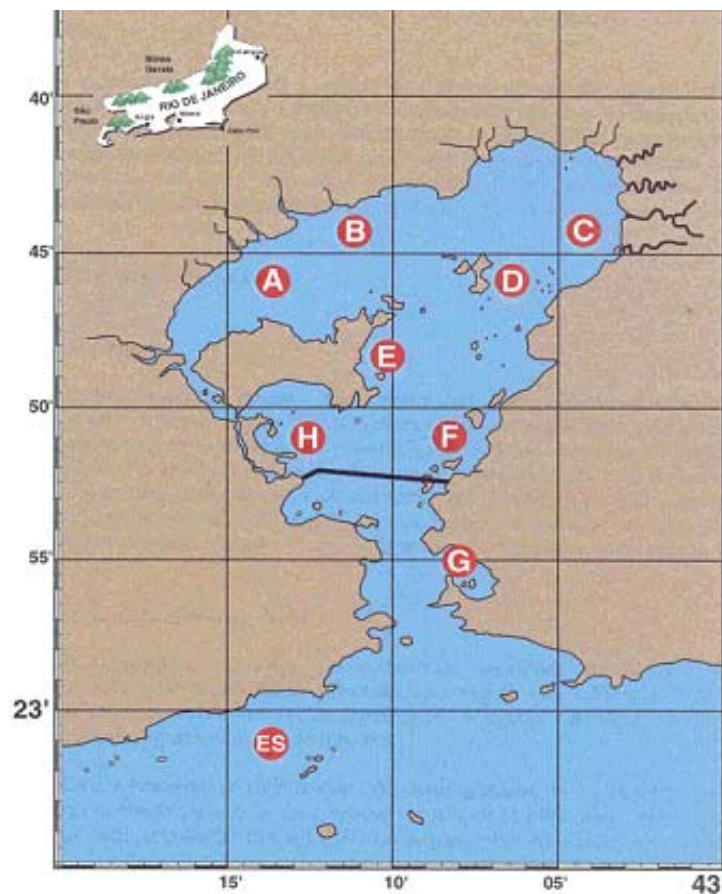


Figura 7.13 - Pontos de coleta de sedimento estabelecidos por Lima (1996)

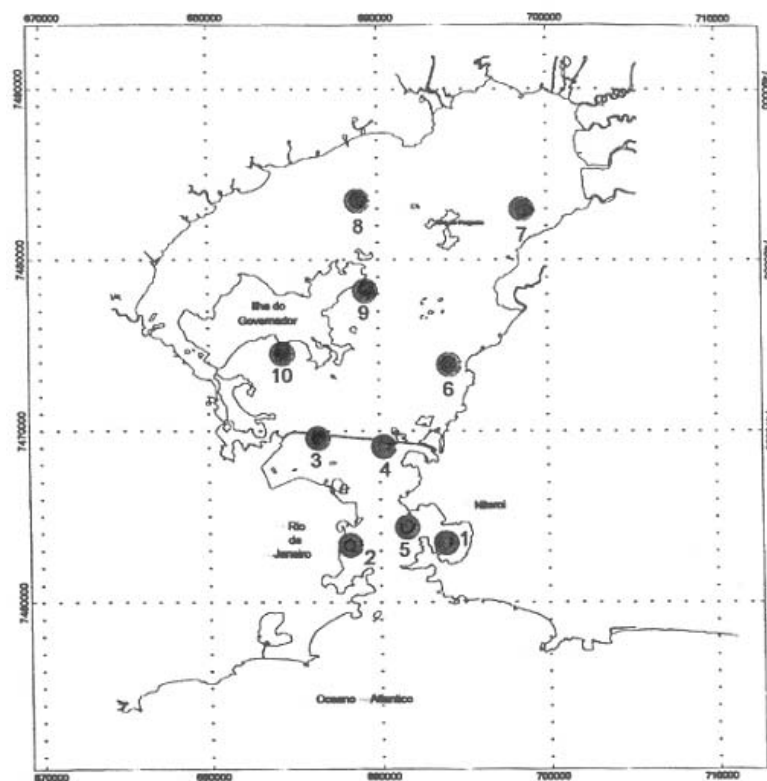


Figura 7.14 - Pontos de coleta de mexilhão considerados por Azevedo (1998)

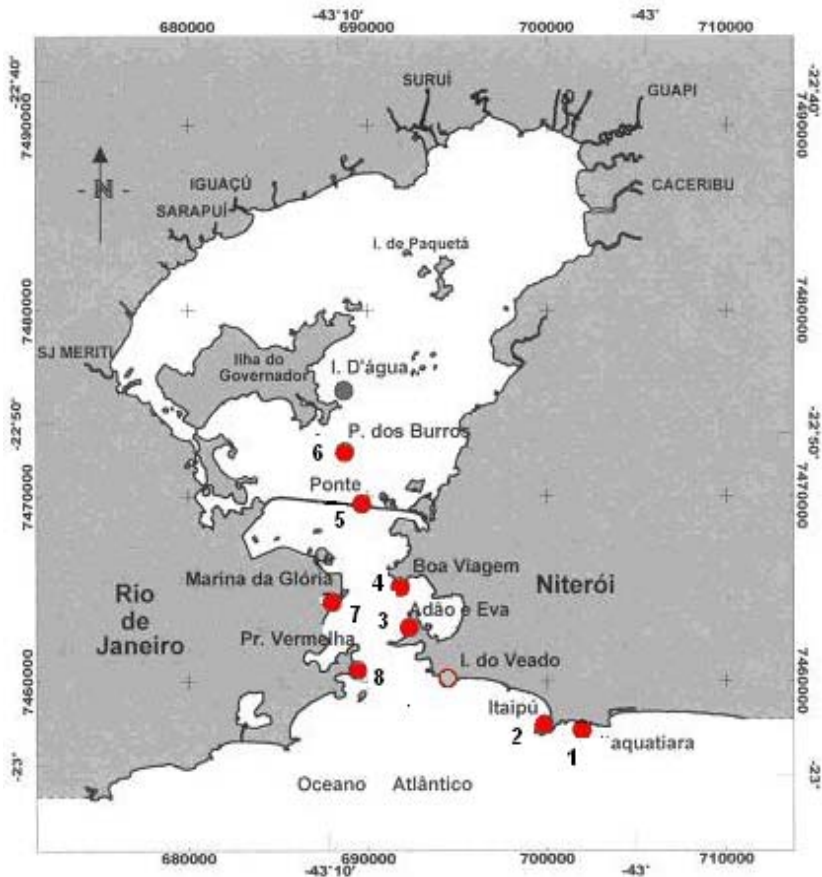
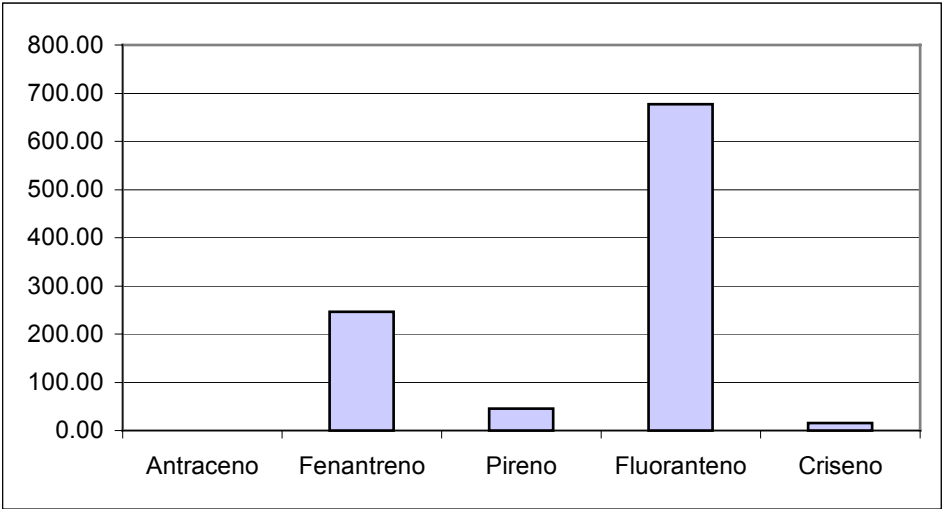
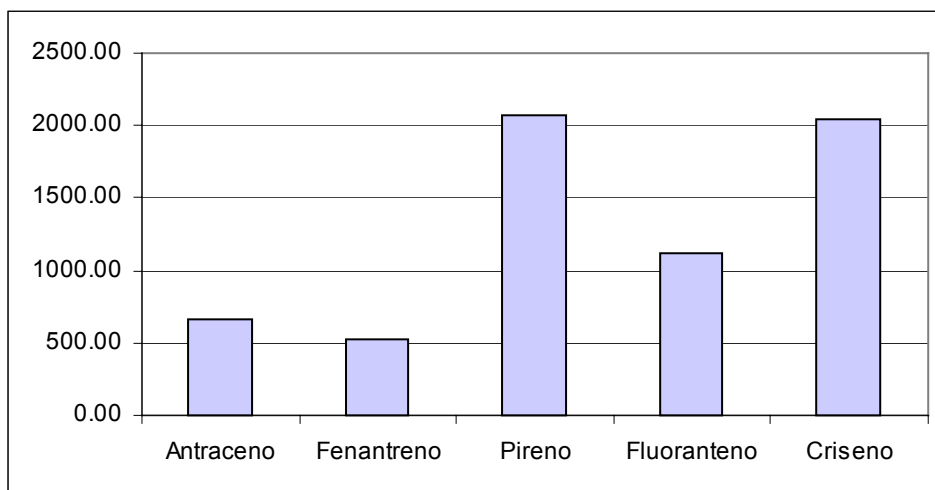


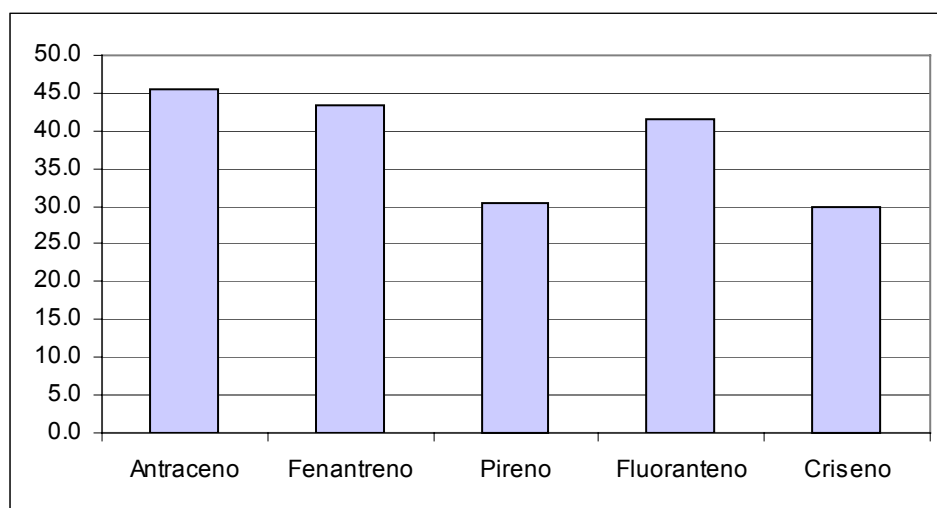
Figura 7.15 - Pontos de coleta de mexilhão considerados por Lima (2001)



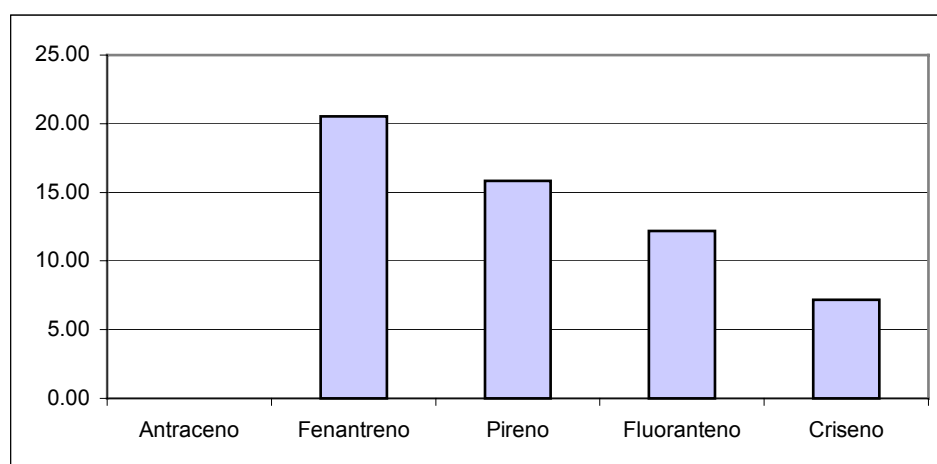
Quadro 7.1 - Medida da C_{SS} na estação 5 feita por Hamacher (1996)



Quadro 7.2 - Medida da C_{SS} na estação H feita por Lima (1996)



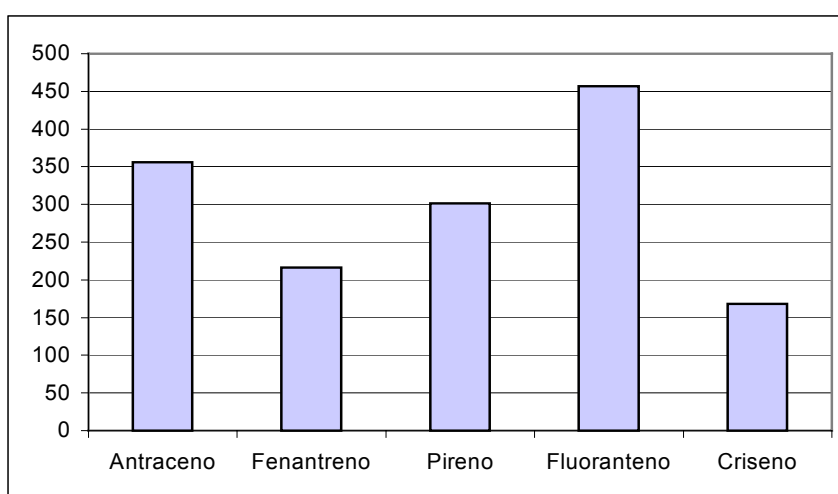
Quadro 7.3 - Medida da C_{mex} na estação 4 feita por Azevedo (1998)



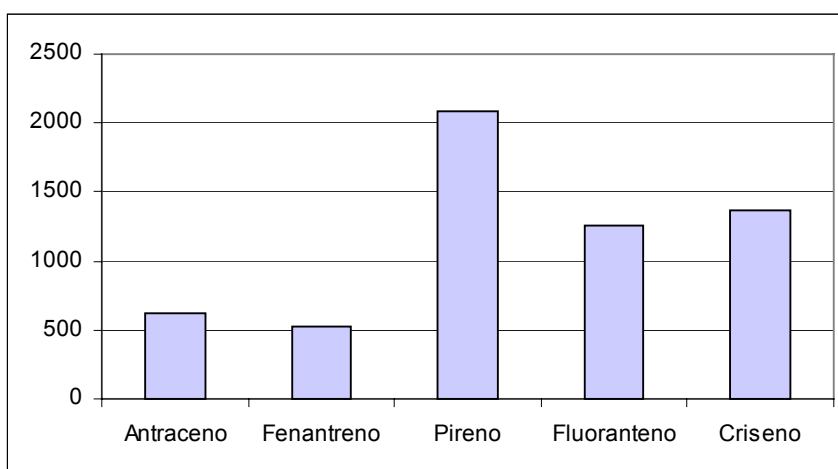
Quadro 7.4 – Medida da C_{mex} na estação 4 feita por Lima (2001)

Os resultados indicam que as concentrações dos HPAs medidas no sedimento por Hamacher (1996) e Lima (1996) não só diferem em magnitude, como também na proporção dos valores obtidos entre os contaminantes. O mesmo sucede ao se comparar os quadros feitos por Azevedo (1998) e Lima (2001). Menciona-se que todas as concentrações são dadas em ng/g.

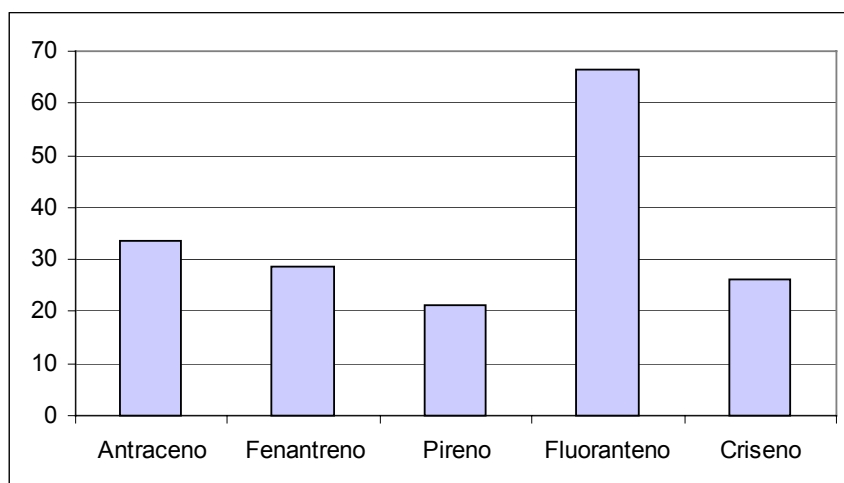
Os Quadros 7.5 - 7.9 apresentam as médias das concentrações no sedimento e no mexilhão para cada HPA nas vizinhanças da Ponte Rio-Niterói obtidas por Hamacher (1996), Lima (1996), Azevedo (1998) e Lima (2001), respectivamente.



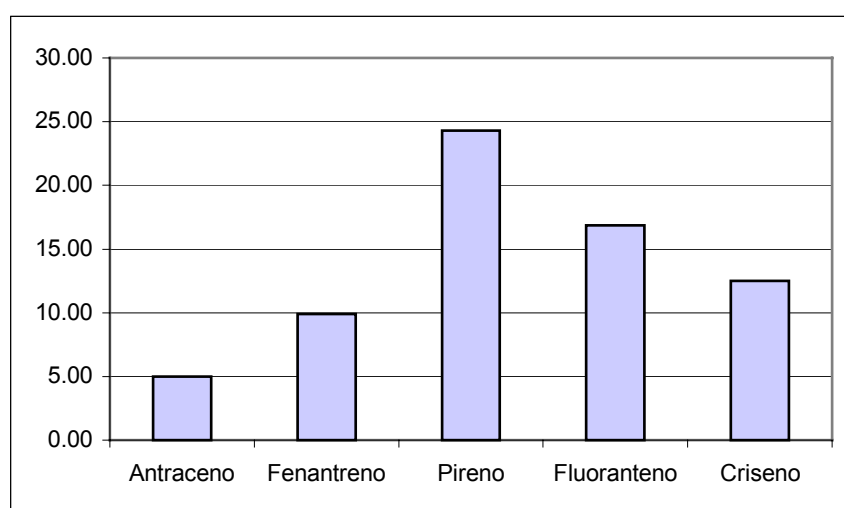
Quadro 7.5 - Médias das C_{ss} entre as estações 5, 6 e 7 obtidas por Hamacher (1996)



Quadro 7.6 – Médias das C_{ss} entre as estações E, G e H obtidas por Lima (1996)



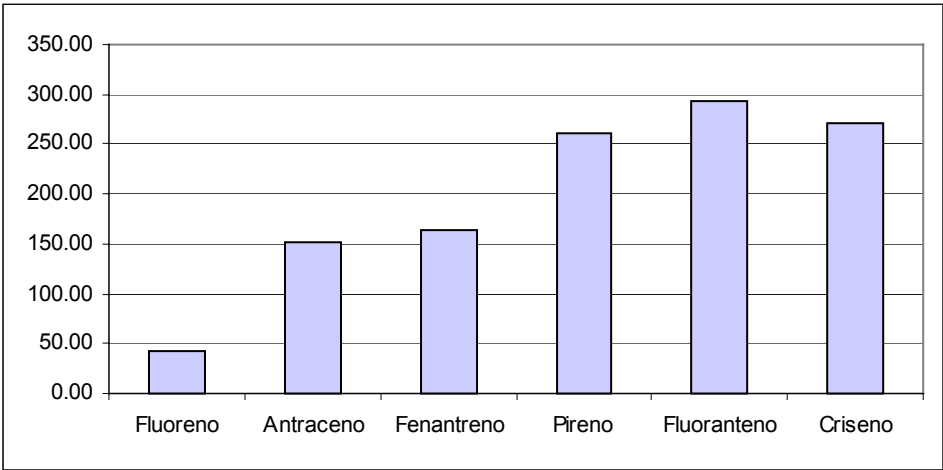
Quadro 7.7 - Média das C_{mex} entre as estações 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas por Azevedo (1998)



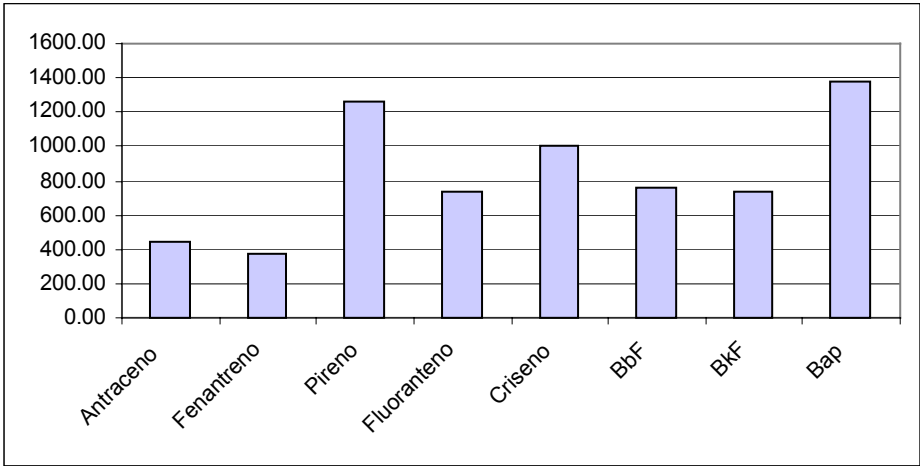
Quadro 7.8 - Médias das C_{mex} entre as estações 3, 4, 5, 6, 7 e 8 obtidas por Lima (2001)

Novamente as medidas não só discrepam em magnitudes entre elas como também na proporção dos valores obtidos entre os contaminantes.

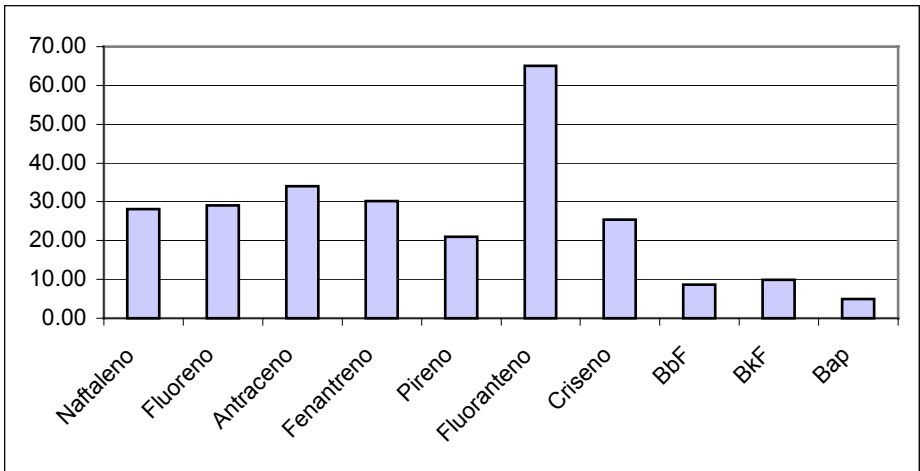
Finalmente, nos Quadros 7.9 – 7.12 compara-se as médias das medições feitas em todas as estações por Hamacher (1996), Lima (1996), Azevedo (1998) e Lima (2001), respectivamente.



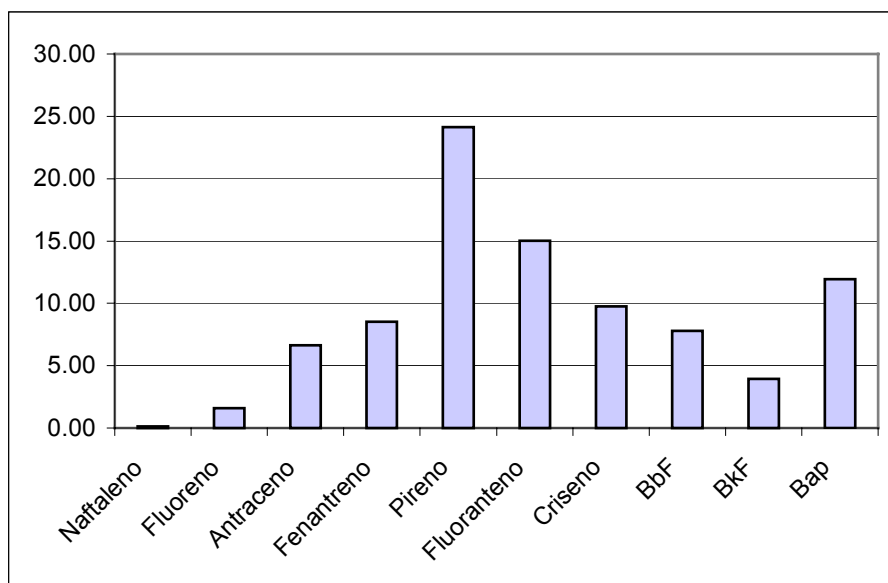
Quadro 7.9 - Médias das C_{ss} entre todas as estações feitas por Hamacher (1996)



Quadro 7.10 - Médias das C_{ss} entre todas as estações feitas por Lima (1996).



Quadro 7.11 - Médias das C_{mex} entre todas as estações feitas por Azevedo (1998).



Quadro 7.12 - Médias das C_{mex} entre todas as estações feitas por Lima (1998).

Nota-se que os Quadros 7.7 e 7.8 são similares aos Quadros 7.11 e 7.12 respectivamente. As medidas de Azevedo (1998) foram feitas na entrada da Baía até a ponte Rio–Niterói. A área onde foram feitas as coletas por Lima (2001) é maior que a área considerada por Azevedo (1996). Desse modo, é menos duvidoso considerar concentrações médias representativas de toda a Baía a os dados de Lima (2001).

Tanto os dados de Hamacher (1996) como os de Lima (1996) foram obtidos em diversos pontos dentro da Baía. Dessa forma, suas médias podem ser consideradas representativas das concentrações no sedimento para os HPAs estudados na Baía de Guanabara.

A qualidade dos resultados a serem obtidos pela solução do problema inverso depende dos dados de entrada que são usados no programa. Cada resultado é formado por um conjunto de 16 valores. O valor atribuído a cada incógnita deve estar no intervalo solução (ver Tabela 7.11). Se algum valor estiver fora deste intervalo o resultado é considerado como não satisfatório.

Existem casos em que o tempo de execução do programa tende a ser tão longo que desiste-se de esperar um resultado. Isto pode ser devido à falta de convergência no resultado ou à ineficiência do computador. O computador usado

para a execução dos programas é um PENTIUM III de 750 MHz com 750 MB de ram e seu sistema operacional é o WINDOWS XP.

Os dados das tabelas de Hamacher (1996) e Lima (1996) sobre a concentração de HPAs no sedimento divergem da mesma forma que os dados das tabelas de Azevedo (1998) e Lima (2001) sobre a concentração no mexilhão. Para implementar o problema inverso, todas as tabelas foram utilizadas mas com resultados diferentes. Com os dados de Lima (1996) não se conseguiu ter algum resultado satisfatório. Com os dados de Hamacher (1996) e Azevedo (1998), e os dados de Hamacher (1996) e Lima (2001) foram obtidos resultados para quase todos os pares de B e q utilizados neste trabalho.

Um resumo sobre a qualidade dos resultados é apresentado na Tabela 7.16. O resultado mais satisfatório e concordante com trabalhos publicados sobre bioacumulação de HPAs, (Hansen, 1978), foi obtido com os dados de Hamacher (1996) e Lima (2001). Outros resultados são apresentados no Apêndice 5.

As medidas das concentrações dos HPAs feita por Hamacher (1996) e Lima (2001), apresentadas na Tabela 7.17, foram utilizadas nesta tese para a solução do problema inverso e para obter outros resultados.

Tabela 7.16 – Resumo sobre a qualidade dos resultados obtidas com os dados de Hamacher (1996), Azevedo (1998) e Lima (2001)

		Concentração no sedimento
		Hamacher (1996)
Concentração no mexilhão Azevedo (1998)	B = 1; q = -1	resultado bom
	B = 1; q = 0	sem solução
	B = 0; q = 1	resultado bom
Concentração no mexilhão Lima (2001)	B = 1; q = -1	resultado bom
	B = 1; q = 1	resultado bom
	B = 0; q = 1	resultado bom
Conc. no mex. Média de Azevedo – Lima	B = 1; q = -1	resultado bom
	B = 1; q = 0	sem solução
	B = 0; q = 1	sem solução

Tabela 7.17 - Médias das concentrações dos contaminantes no sedimento e no mexilhão perna-perna utilizadas no problema inverso

Substância	Conc. no sedimento ng/g	Conc. no mexilhão ng/g
Antraceno	152,43	6,64
Fenantreno	164,86	8,50
Pireno	261,71	24,13
Fluoranteno	292,86	15,01
Criseno	270,14	9,75
Fluoreno	-	0,14
Naftaleno	-	1,57
BaP	-	7,8
BbF	-	3,92
BkF	-	11,92

7.2.2.2

Obtenção dos valores B e q ótimos a serem utilizados no método de máxima entropia generalizada (com dados experimentais)

Considerando que a função erro é formada com os dados medidos das concentrações de alguns HPAs no sedimento e no mexilhão na Baía de Guanabara. Se fez um procedimento similar ao feito na seção 7.2.1.1 para encontrar o mínimo valor de D_{Bq} sujeito à função erro, utilizando diversos B e q, com a finalidade de encontrar os B e q ótimos. Os valores mínimos de $D_{B,q}$, estimados para diferentes B e q, são apresentados na Figura 7.16 para $q = -2$ e B variando no intervalo $[2,0; 3,1]$, na Figura 7.17 para $q = -1$ e B no intervalo $[1,0; 2,1]$, na Figura 7.18 para $q = 0$ e B no intervalo $[0,073; 1,3]$ e na Figura 7.19 para $q = 1$ e B no intervalo $[0; 1,2]$ e a Figura 7.20 $q = 2$ e B no intervalo $[0; 0,8]$.

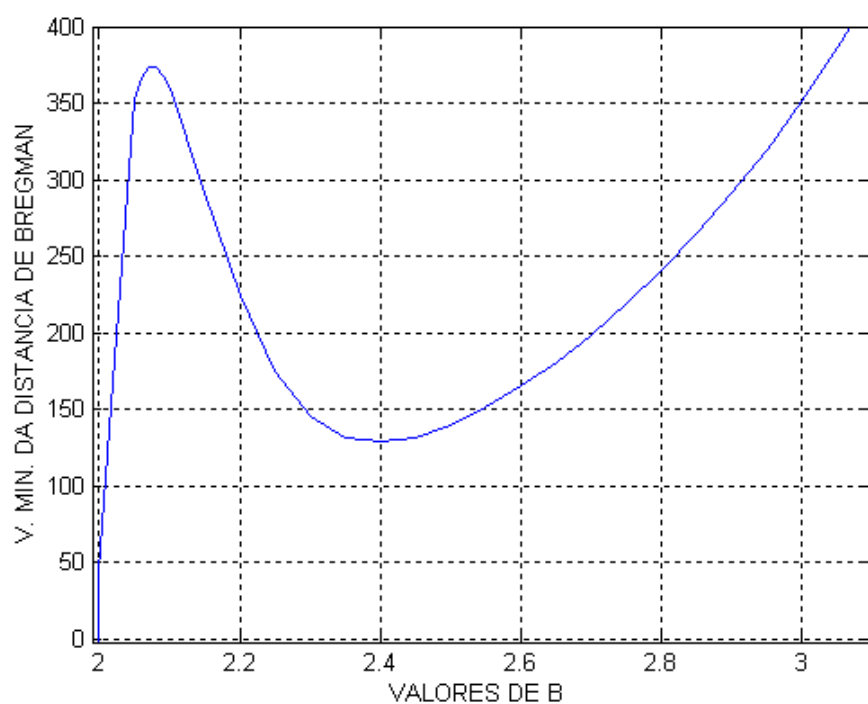


Figura 7.16 - Valores mínimos de D_{Bq} versus B para $q = -2$

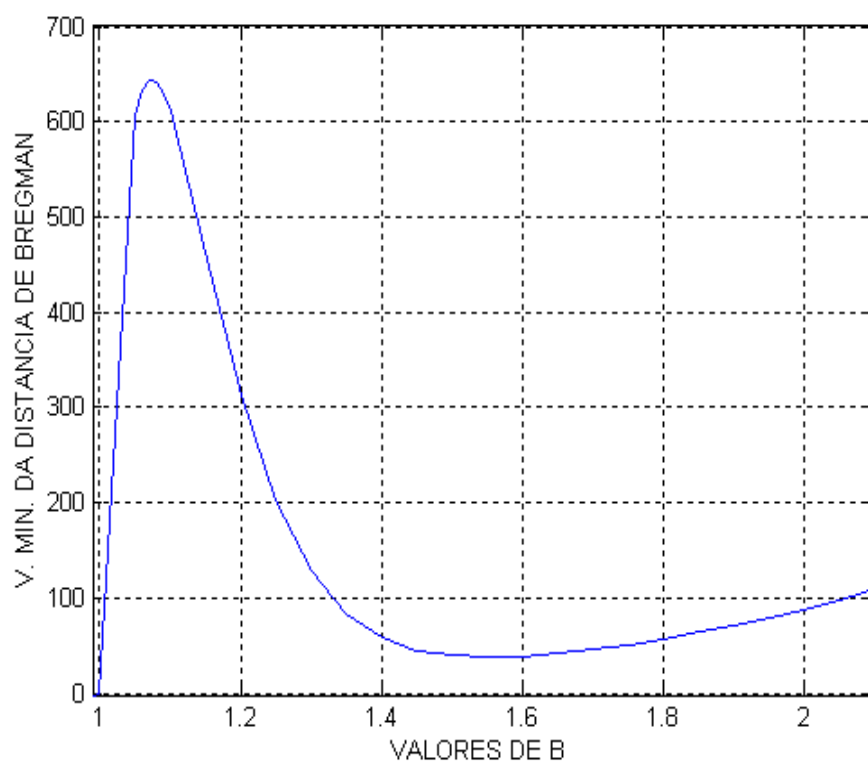


Figura 7.17 - Valores mínimos de D_{Bq} versus B para $q = -1$

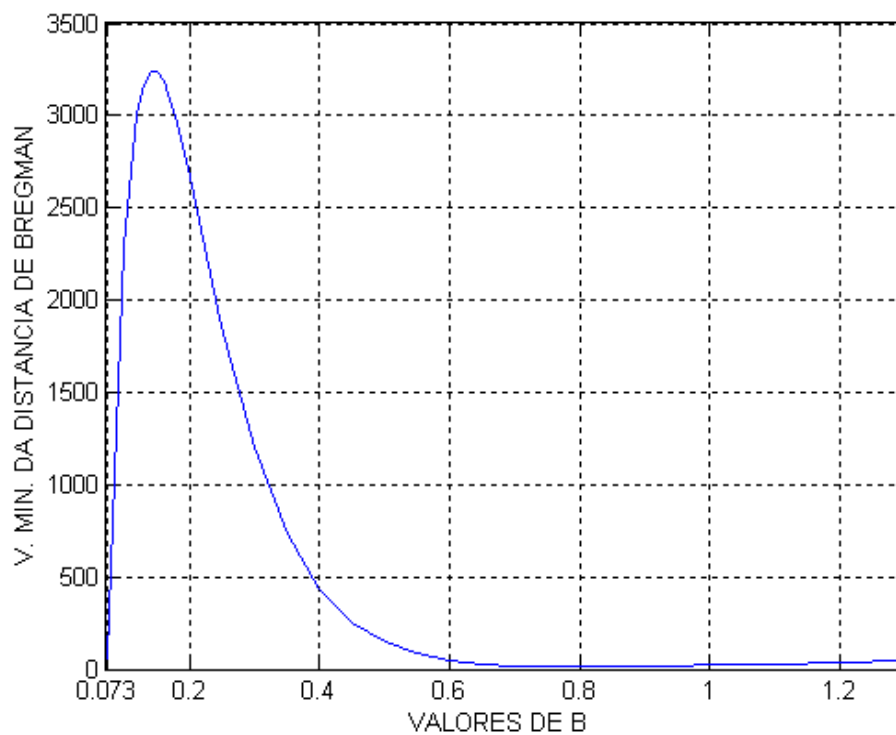


Figura 7.18 - Valores mínimos de D_{Bq} versus B para $q=0$

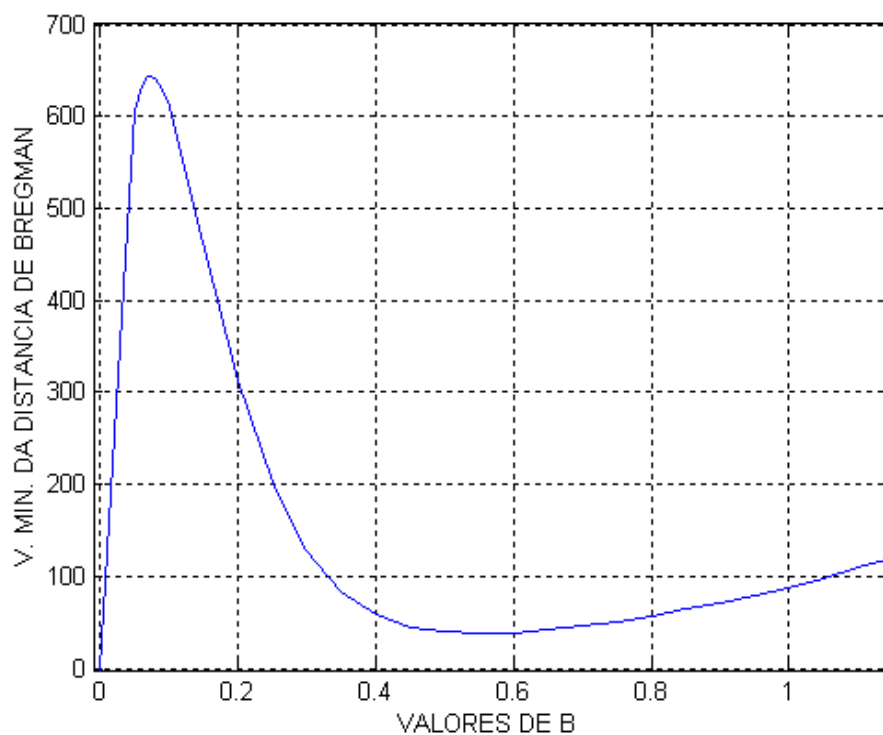


Figura 7.19 - Valores mínimos de D_{Bq} versus B para $q=1$

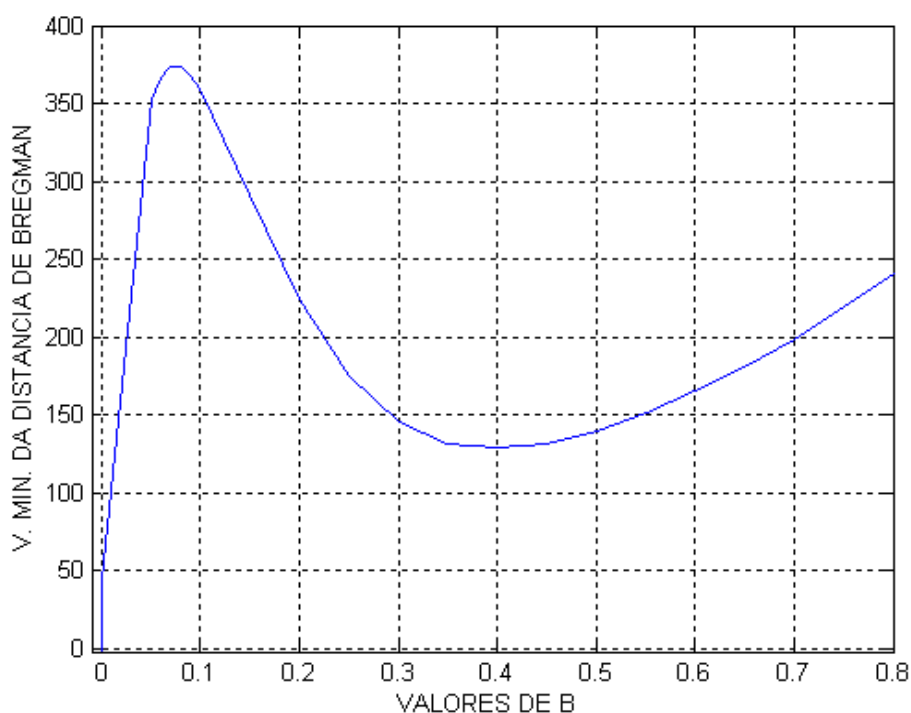


Figura 7.20 - Valores mínimos de D_{Bq} versus B para $q = 2$

Algumas características do programa que resolve o problema inverso são apresentadas na Tabela 7.18.

Os resultados dos valores estimados pelo método de máxima entropia generalizados para alguns pares B e q ótimos são apresentados na Tabela 7.19.

Da Tabela 7.19 observa-se que o valor mínimo da distância de Bregman foi obtida com $B=1$ e $q=-1$. Quando trabalhamos com dados exatos, seção 7.2.1.1 observou-se também que o mínimo valor da distância de Bregman foi obtida com $B=1$ e $q=-1$.

Tabela 7.18 – Dados característicos do programa que resolveu o problema inverso

Valor mínimo de $D_{q,B}$ com $B=1$ $q=-1$	$1,8 \times 10^{-12}$
Numero de iterações	9
Algoritmo solução da $L_{q,B}$	Método quase Newton
Tempo computacional	2 s

Tabela 7.19 - Parâmetros estimados pelo problema inverso

$\bar{Z}$			B=1	B=1	B=1	B=0
			q=-1	q=0	q=1	q=1
Z_1	Taxa de emissão do antraceno	kg/ano	9196,59	7896,89	7889,06	9174,08
Z_2	Taxa de emissão do fenantreno	kg/ano	11546,3	9908,62	9898,75	11513,4
Z_3	Taxa de emissão do pireno	kg/ano	14017,2	11911,2	11899,5	13897,8
Z_4	Taxa de emissão do fluoranteno	kg/ano	8714,37	7432,27	7425,21	8644,60
Z_5	Taxa de emissão do criseno	kg/ano	3719,55	3176,84	3174,09	3681,38
Z_6	Kt do antraceno	m/h	$7,510^{-5}$	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
Z_7	Kt do fenantreno	m/h	0,00023	$9,410^{-5}$	0,00016	0,00014
Z_8	Kt do pireno	m/h	0,08796	0,01461	0,11946	0,20509
Z_9	Kt do fluoranteno	m/h	0,00831	0,00385	0,00788	0,00827
Z_{10}	Kt do criseno	m/h	0,01260	0,00553	0,00974	0,01239
Z_{11}	Altura do sedimento ativo	m	0,00667	0,004	0,004	0,00852
Z_{12}	O_{RGS}	—	0,03687	0,03	0,04496	0,03775
Z_{13}	O_{RGI}	—	0,33999	0,34	0,34	0,30936
Z_{14}	O_{RGP}	—	0,29491	0,28988	0,28791	0,28825
Z_{15}	Coeficiente E da eq. (5.21)		0,332	0,34	0,34	0,33540
Z_{16}	Coeficiente G da eq. (5.21)		0,33415	0,36798	0,36842	0,32301
	Mínimo valor de D_{Bq}		1×10^{-12}	21,8	88,3	6×10^{-11}

7.2.2.3

Estimativa dos fatores de bioacumulação

Uma vez que as medidas da concentração no mexilhão foram obtidas a partir de amostras em seu habitat natural e não em laboratório, considerou-se a eq. (5.21) para calcular o fator de bioacumulação

$$\text{LOG. BAF} = E \cdot \text{LOG Kow} + G \quad (5.21)$$

A partir dos valores de E e G, apresentados na Tabela 7.19 e da eq. (5.21), os valores de BAF para os contaminantes antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno foram calculados e são apresentados na Tabela 7.20.

A Figura 7.21 mostra a relação linear entre LOG BAF e LOG Kow. Os pontos 1, 2, 3, 4 e 5 estão relacionados ao antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno, respectivamente. Como os valores de LOG Kow são menores que 6.5 a extrapolação na Figura 7.21 permite estimar o BAF para outros contaminantes. A Figura 7.22 apresenta a relação entre LOG BAF e LOG Kow para o naftaleno, fluoreno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno, identificados no gráfico como 6, 7, 8, 9 e 10, respectivamente. Obtendo-se o BAF e a concentração no mexilhão para os outros HPAs pode-se estimar suas concentrações na água. A Tabela 7.20 apresenta também os valores estimados da concentração desses contaminantes na água.

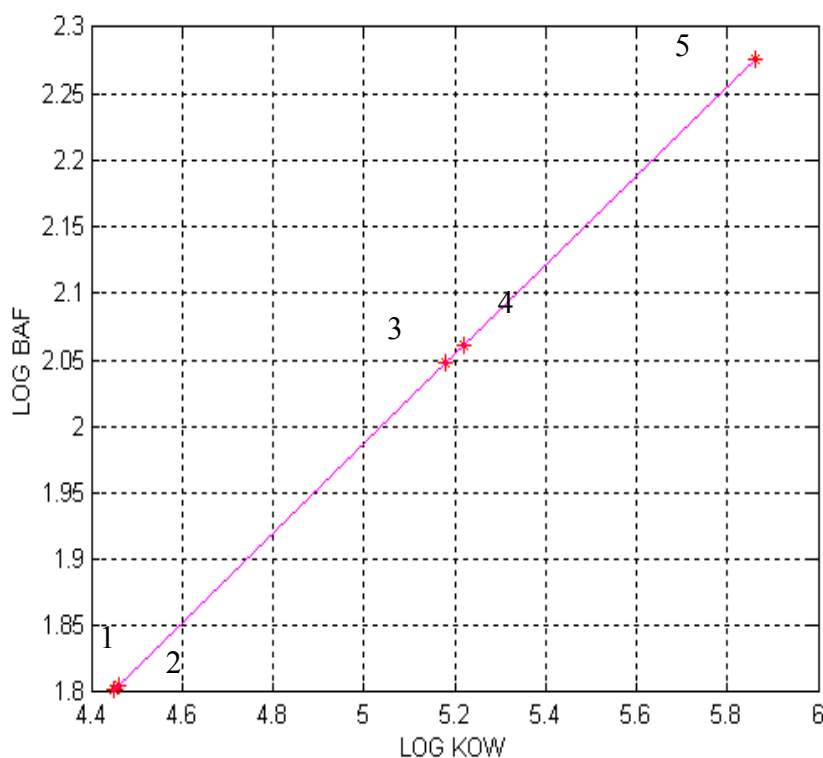


Figura 7.21 – Relação entre LOG BAF e LOG Kow (os pontos 1, 2, 3, 4 e 5 estão relacionados ao antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno, respectivamente)

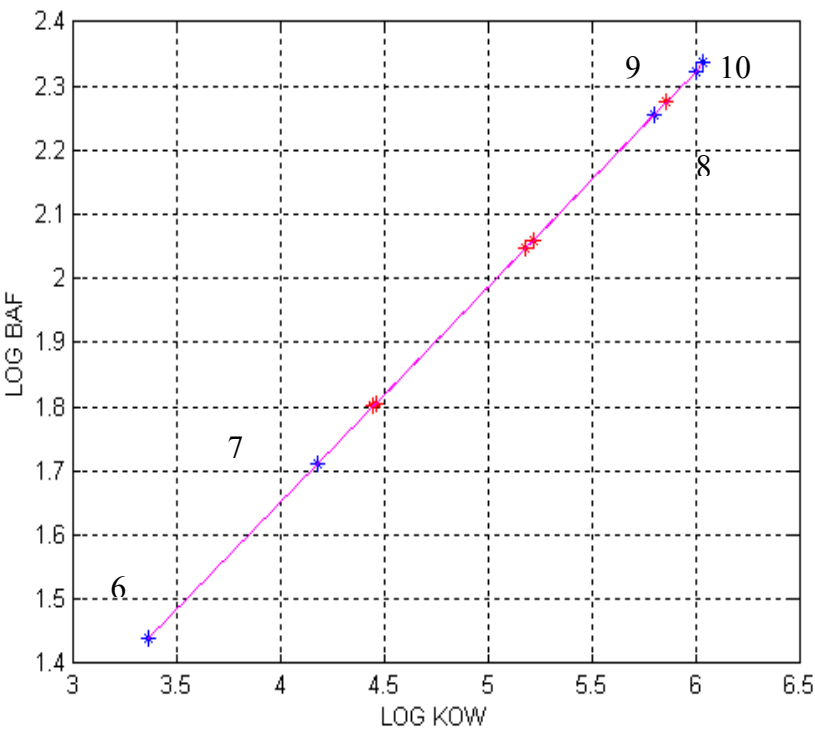


Figura 7.22 - Relação entre LOG BAF e LOG Kow (os pontos 6, 7, 8, 9 e 10 estão relacionados ao naftaleno, fluoreno, BbF, BkF e BaP, respectivamente).

Tabela 7.20 - Estimativa da concentração dos HPAs

	LOG Kow	E= 0,332427 G=0,334154	BAF l/Kg	C. mex. mg/g	C. água mg/l
		LOG BAF=E*LOG Kow+G			
Antraceno	4,45	1,8135	65,08	0,00664	0,000102
Fenantreno	4,46	1,8168	65,58	0,0085	0,000129
Pireno	5,18	2,0561	113,80	0,02413	0,000212
Fluoranteno	5,22	2,0694	124,99	0,01501	0,000120
Criseno	5,86	2,2822	191,50	0,00975	5,09E-05
Naftaleno	3,37	1,4544	28,47	0,00014	4,91E-06
Fluoreno	4,18	1,7237	52,93	0,00157	2,96E-05
BbF	5,8	2,2622	182,91	0,0078	4,26E-05
BkF	6	2,3287	213,17	0,00392	1,83E-05
BaP	6,04	2,3420	219,79	0,01192	5,42E-05

A Tabela 7.21 apresenta uma comparação dos BAF obtidos neste trabalho com os obtidos em trabalhos publicados sobre bioacumulação ou bioconcentração no mexilhão perna-perna por Lima (2001), em moluscos bivalves por Hansen et al (1978) e em *Mytilus edulis* por Rantamäki (1997).

Nota-se que os moluscos estudados por Hansen et al (1978) e Rantamäki (1997) apesar de não serem iguais ao mexilhão perna-perna são como este, moluscos bivalves.

Tabela 7.21 – Comparação dos BAF obtidos neste trabalho com os obtidos em outros trabalhos

Substância	LOG Kow	Este trabalho	Lima (2001)	Hansen et al. (1978)	Rantamäki (1997)
		Mexilhão Perna-perna	Mexilhão Perna-perna	Moluscos Bivalves	<i>Mytilus edulis</i>
Naftaleno	3,37	28,47		30	48,8
Fluoreno	4,18	52,93			
Antraceno	4,45	65,08			
Fenantreno	4,46	65,58	60-66	70	90,2
Pireno	5,18	113,80			108,6
Fluoranteno	5,22	124,99	1200-1500		106,2
Criseno	5,86	191,50			

7.2.2.4

Resultados com ruído randômico

Ao igual que na seção 7.2.1.2 para encontrar a relação entre o ruído nos dados de entrada e variação nas estimativas das incógnitas, adicionou-se ruído randômico até um máximo de 7% de seu valor inicial, gerado pelo computador, aos dados experimentais e procedeu-se a estimar as incógnitas.

Para 10 casos com ruído nos dados experimentais, estimaram-se as incógnitas apresentadas na Tabela 7.11 usando $B=1$ e $q=-1$. A Figura 7.23 apresenta a estimativa obtida para a taxa de emissão direta do antraceno para cada casos com ruído. Figuras similares à Figura 7.23 são obtidas para a taxa de

emissão do fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno. Na Figura 7.24 são apresentadas as estimativas do coeficiente de transferência de massa sedimento-água do pireno. Nas Figuras 7.25-7.30, são apresentadas as estimativas da altura do sedimento ativo, fração de carbono orgânico no sedimento (O_{RGS}), fração de carbono orgânico nas partículas da coluna de água (O_{RGP}), o parâmetro E da eq. (5.21) e o parâmetro G da eq. (5.21), respectivamente.

Em todas as figuras mostradas os asteriscos azuis indicam o valor estimado com ruído e a linha vermelha indica o valor obtido com os dados sem ruído (C_{SS} e C_{mex}).

Destas figuras observa-se que as incógnitas são sensíveis ao ruído dos dados de entrada. Com exceção do coeficiente de transferência de massa sedimento-água e altura do sedimento ativo, para os outros parâmetros a porcentagem de variação nos resultados é quase similar à porcentagem de ruído nos dados de entrada, o que indica que existe estabilidade no sistema de equações (6.24) e (6.25), resolvido pelo método de máxima entropia generalizada e confiabilidade nas estimativas destes parâmetros.

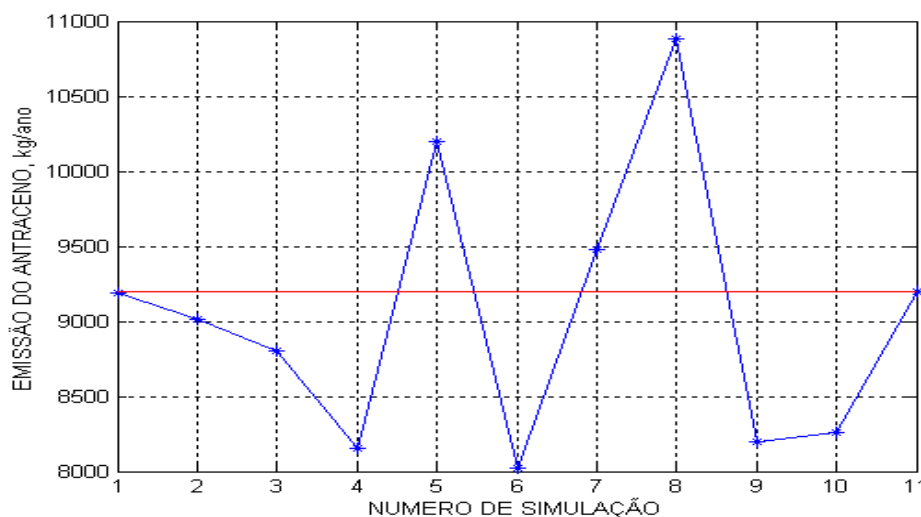


Figura 7.23 – Estimativa da taxa de emissão do antraceno com 7% de ruído nos dados experimentais.

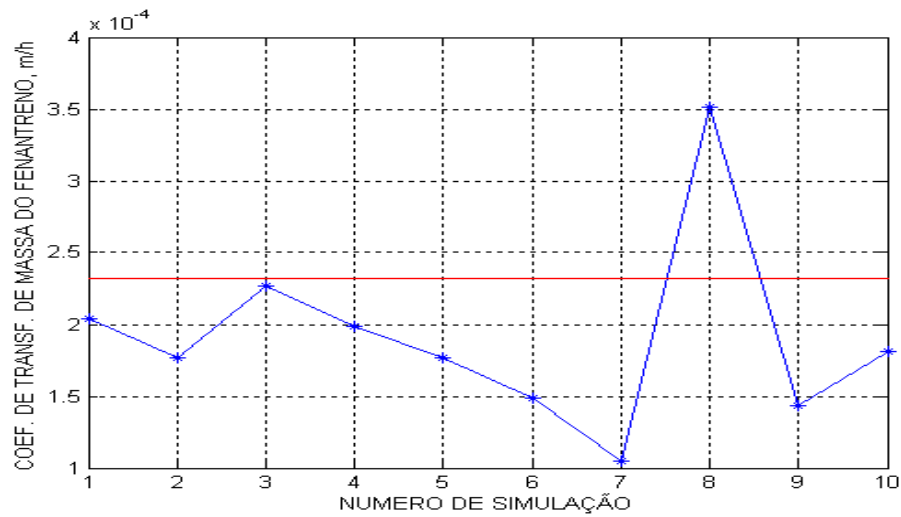


Figura 7.24 – Estimativa do K_t do fenantreno com 7% de ruído nos dados experimentais

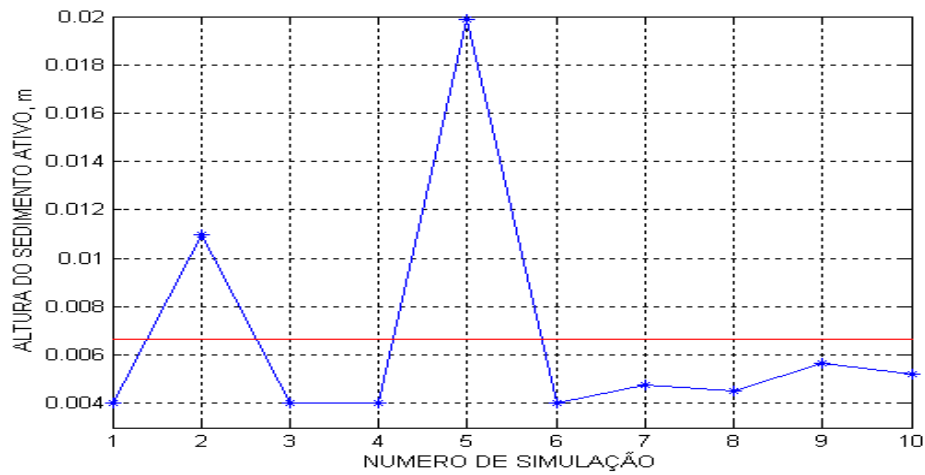


Figura 7.25 – Estimativa altura do sedimento ativo com 7% de ruído nos dados experimentais.

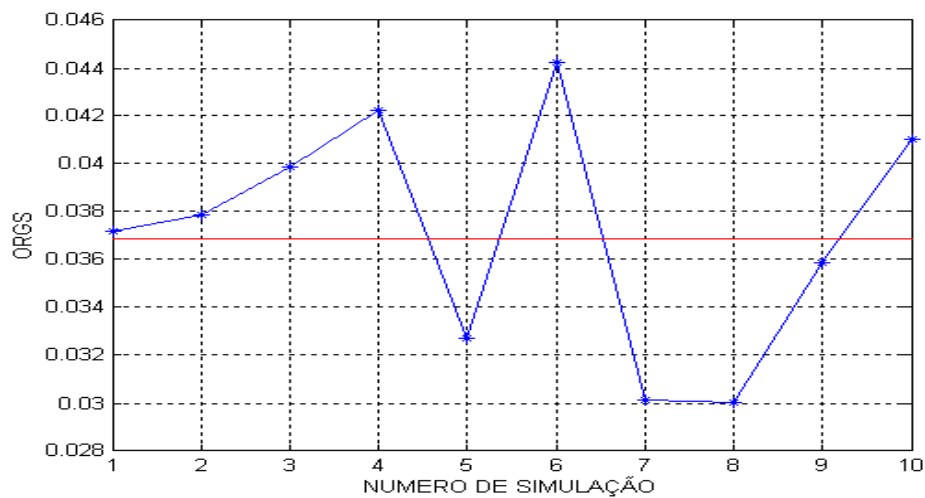


Figura 7.26 – Estimativa do O_{RGS} com 7% de ruído nos dados experimentais

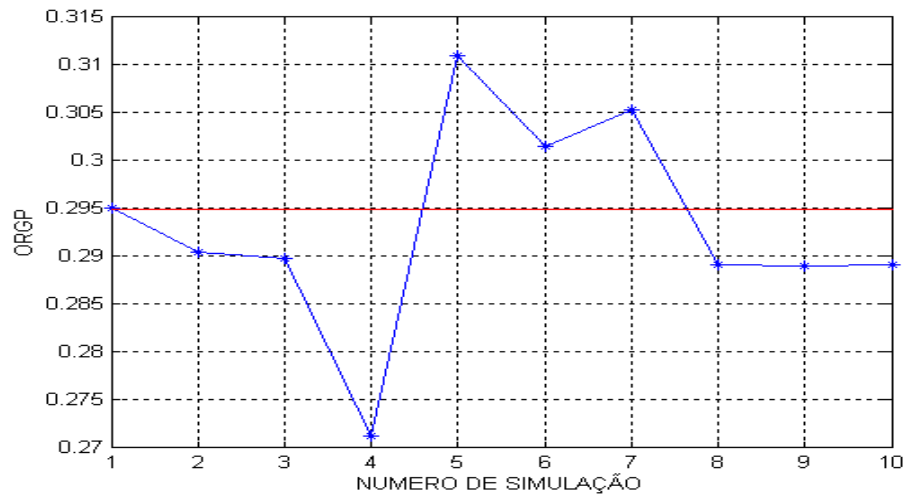


Figura 7.27 – Estimativa do O_{RGP} com 7% de ruído nos dados experimentais.

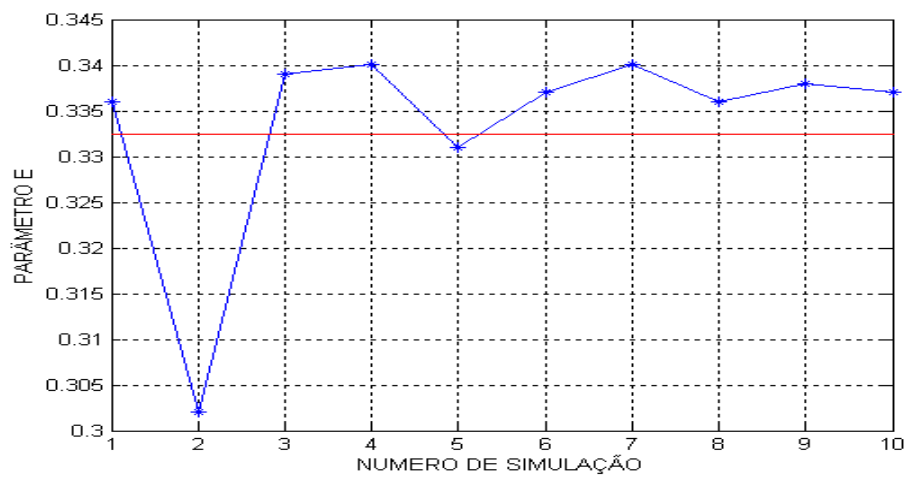


Figura 7.28 – Estimativa do parâmetro E com 7% de ruído nos dados experimentais..

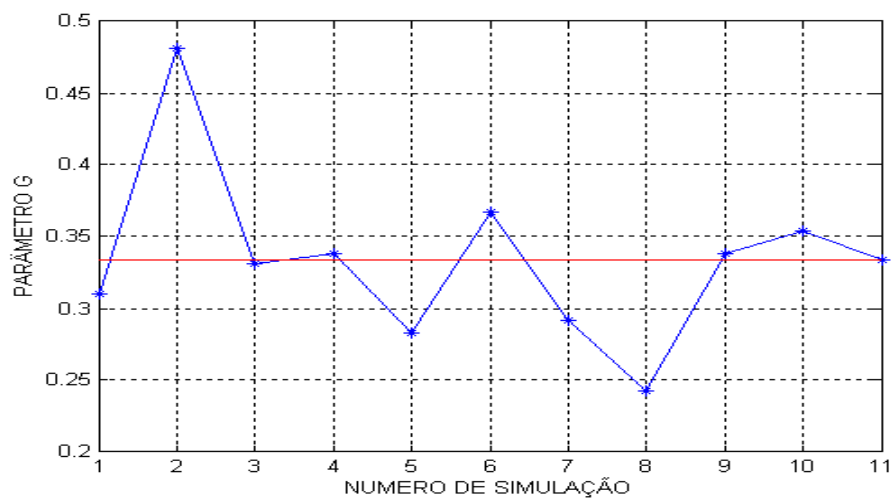


Figura 7.29 – Estimativa do parâmetro G com 7% de ruído nos dados experimentais.

7.2.3

Resultado 3 – Problema inverso 2

Na Figura 7.30 apresenta-se a variação da concentração do fenantreno no sedimento e na água *versus* sua emissão direta, para diferentes valores do coeficiente de transferência de massa sedimento-água. Note que a concentração do fenantreno no sedimento é mais sensível no intervalo $[0.1 - 0.000001]$ m/h. Figuras similares à Fig. 7.30 são obtidas para outros HPAs estudados neste trabalho.

Para resolver o problema inverso 2, assume-se que as concentrações dos HPAs no sedimento e na água são sensíveis ao coeficiente de transferência de massa para valores no intervalo $[0.000001 - 0.1]$, m/h.

Na Tabela 7.22 foi estimada a concentração do naftaleno, fluoreno, benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF) e benzo(a)pireno (BaP) na água. Usando esta tabela, o método de mínimos quadrados e o coeficiente de transferência de massa para $K_T = 0.1$ m/h e $K_T = 0.000001$ m/h, estimou-se a concentração no sedimento, o e a emissão direta de cada HPA conforme indicam na Tabela 7.22.

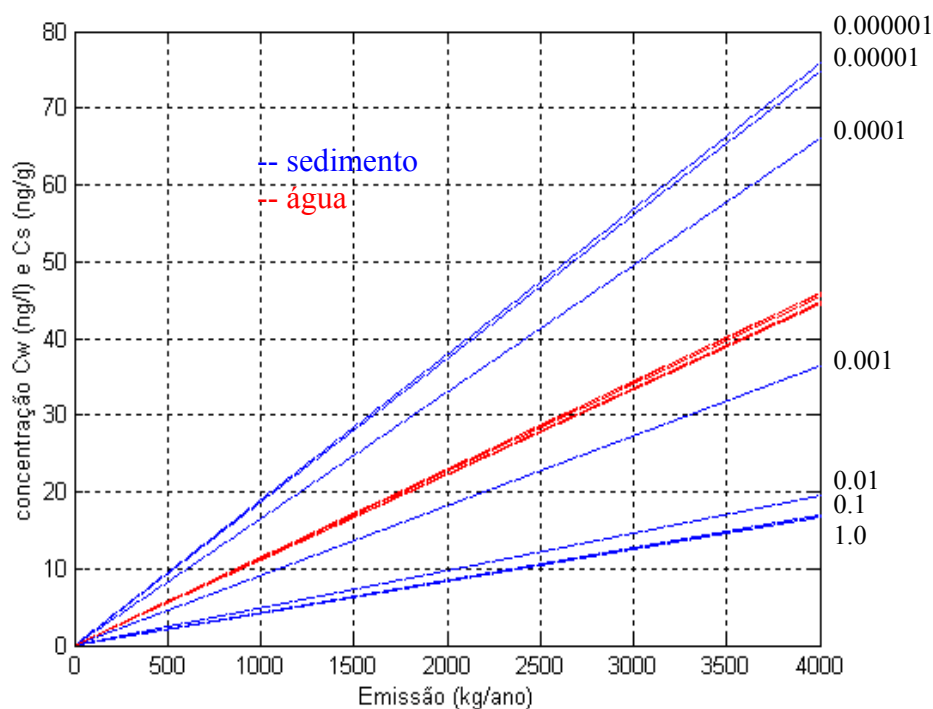


Figura 7.30 - Concentração do fenantreno na água e no sedimento *versus* sua emissão, para diferentes valores de K_t (m/h)

Tabela 7.22 - Estimativa da emissão e concentração de outros poluentes no sedimento. (baseados nos dados de Hamacher (1996)).

	Concentração na água (ng/l)	Concentração no sedimento (ng/g)		Valor max. da emissão (kg/ano)	Valor min. da emissão (kg/ano)
		$K_T = 0,000001$	$K_T = 0,1$		
Naftaleno	4,917	0,642	0,171	834,127	832,7472
Fluoreno	29,661	28,778	6,199	2734,575	2686,591
B(b)F	42,642	355,621	102,383	4273,876	3736,441
B(k)F	18,390	177,5343	54,182	1382,725	1151,479
B(a)P	54,232	529,3978	166,281	4400,581	3719,854

7.2.4.

Resultados 4. Exemplos de aplicação

Nos exemplos a seguir estimam-se as concentrações de alguns HPAs no sedimento e na água em um ambiente similar à Baía de Guanabara. No exemplo 1 utilizou-se o modelo QWASI ou o problema direto em regime estacionário para as estimativas de C_{ss} , C_w e C_{mex} . No exemplo 2 – 4 utilizou-se o problema direto em regime transiente para as estimativas de C_{ss} e C_w .

7.2.4.1.

Exemplo 1

Utilizando os dados estimados das incógnitas, Z_6 a Z_{16} , da Tabela 7.19 e o modelo multimeios QWASI ou a solução do problema direto em regime estacionário, estimou-se a variação da concentração do antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno no sedimento e na água em relação à sua emissão na Baía de Guanabara. Estas estimativas são apresentadas para o naftaleno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno nas Figuras 7.31 -7.35, respectivamente.

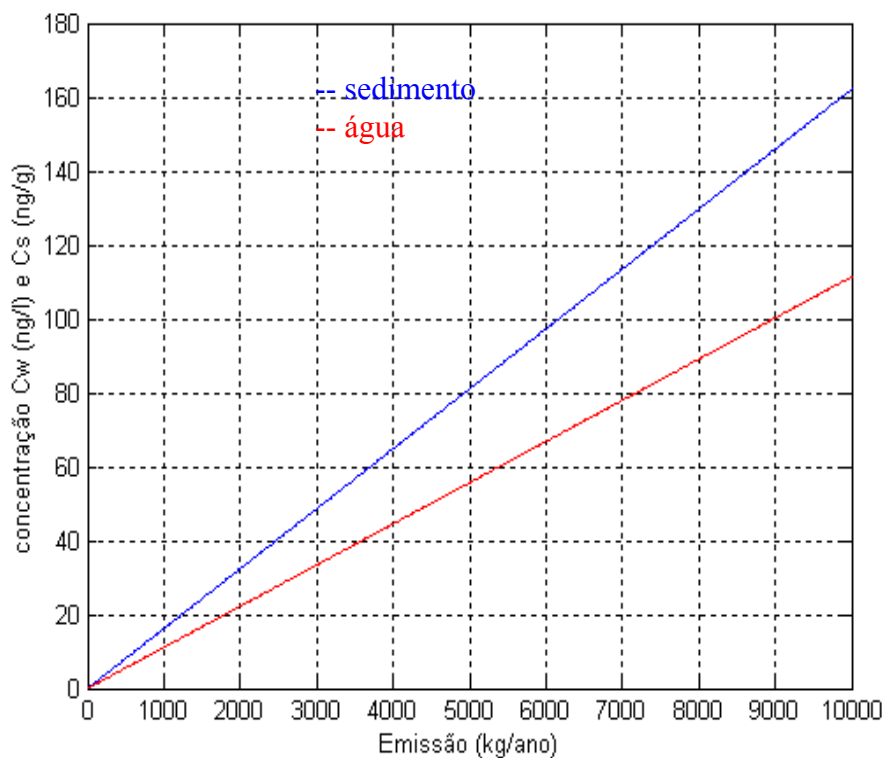


Figura 7.31 - Concentração do antraceno na água e no sedimento *versus* sua emissão

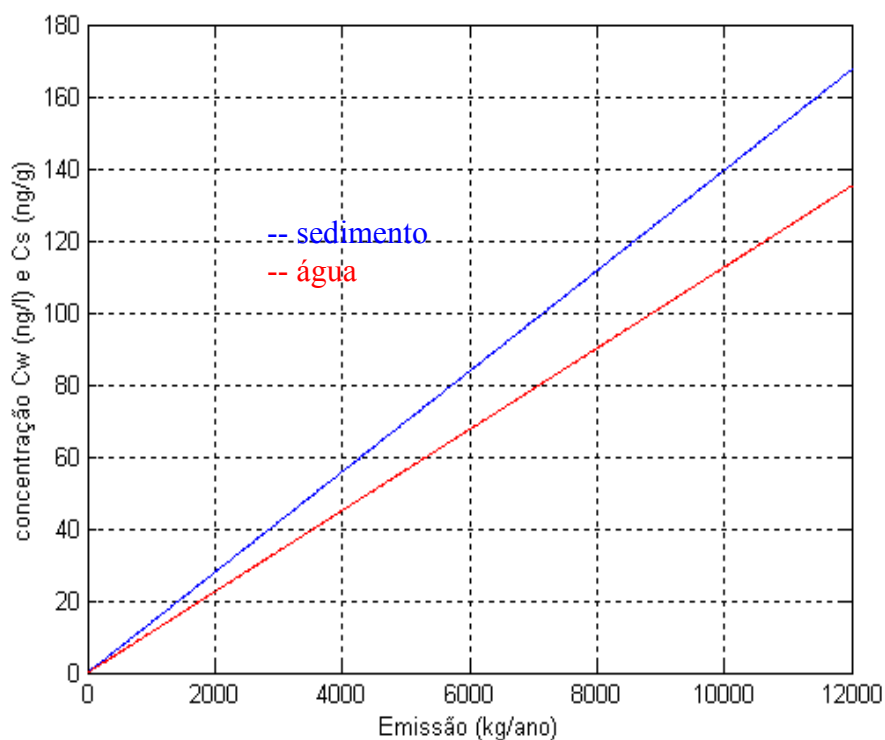
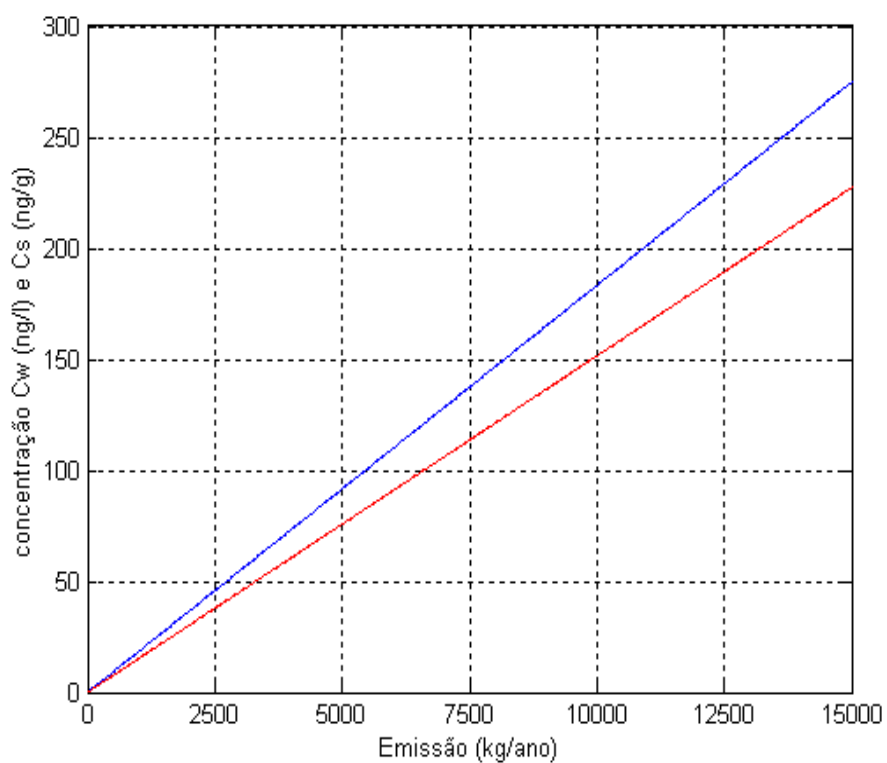
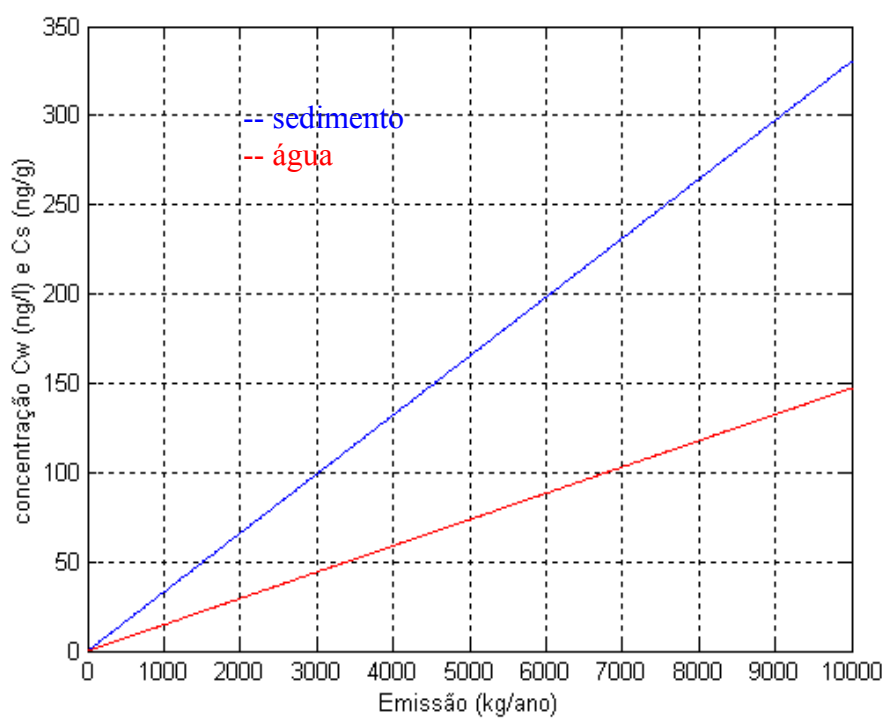


Figura 7.32 - Concentração do fenantreno na água e no sedimento *versus* sua emissão

Figura 7.33 - Concentração do pireno na água e sedimento *versus* sua emissãoFigura 7.34 - Concentração do fluoranteno na água e sedimento *versus* sua emissão

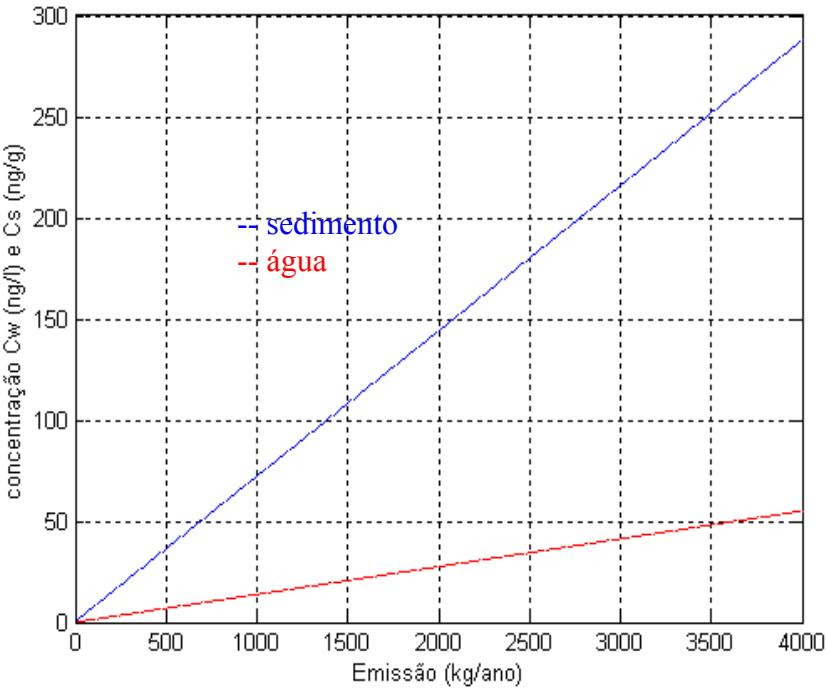


Figura 7.35 - Concentração do criseno na água e no sedimento *versus* sua emissão

Utilizando as Figuras 7.31-7.35 ou do problema direto. A Tabela 7.23 apresenta as estimativas das concentrações dos HPAs no sedimento, na água e no mexilhão para as emissões apresentadas na Tabela 7.19. Note que os valores obtidos de C_{ss} e C_{mex} coincidem com os apresentados na Tabela 7.17 e o obtido para C_w coincidem com as apresentadas na Tabela 7.20. Resumindo os valores das concentrações no sedimento e no mexilhão obtidas pelo problema direto são similares aos utilizadas como dados de entrada na solução do problema inverso.

Tabela 7.23- Concentrações de alguns HPAs no sedimento, na água e no mexilhão calculadas pelo problema direto em regime estacionário ou modelo QWASI

	Emissão	Valores		
	(kg/ano)	C _{ss} (ng/g)	C _w (ng/l)	C _{mex} (ng/g)
Antraceno	9196,59	152,43	102,0	6,64
Fenantreno	11546,3	164,86	129,6	8,50
Pireno	14017,2	261,71	212,0	24,13
Fluoranteno	8714,37	292,86	127,9	15,01
Criseno	3719,55	270,14	50,9	9,75

7.2.4.2

Exemplo 2

Neste exemplo trata-se de encontrar o tempo transitório que leva a um sistema ambiental ser considerado estacionário. Considera-se um ambiente com características similares às da Baía de Guanabara, onde foram estimadas as concentrações dos HPAs no sedimento $C_{ss}(t)$ e na água $C_w(t)$. Os valores iniciais para as concentrações dos contaminantes são $C_{ss}(0) = 0$, $C_w(0) = 0$ e suas emissões são constantes e iguais a E_o , conforme apresentada na Tabela 7.24. As concentrações foram estimadas resolvendo-se as eqs. (5.23) e (5.24), submetidas aos através do SIMULINK que é uma ferramenta do MATLAB, de acordo com a Figura 5.3. O SIMULINK resolve as equações descrito no gráfico pelo método de Runge-Kutta de ordem 4. Na seção 5.3 foi feita uma descrição do esquema apresentada na Figura 5.3.

Os valores de A_1 , A_2 , A_3 , A_4 e A_5 são calculados segundo a definição feita na seção 5.3. Os valores de k_1 e k_2 são as conversões para obter a concentrações dos HPAs na água em ng/l e no sedimento em ng/g. Os valores obtidos foram calculados com os parâmetros estimados da solução do caso 1 na seção 7.22. A Tabela 7.25 apresenta os valores calculados de A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 , k_1 e k_2 . As Figuras 7.36 – 7.40 apresentam as concentrações do antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno, respectivamente, no sedimento em função do tempo. As Figuras 7.41 – 7.45 apresentam as concentrações do antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno, respectivamente, na água em função do tempo. A Tabela 7.26 apresenta um resumo de os resultados obtidos deste exemplo.

Salienta-se que o valor da emissão usada neste exemplo é igual ao dado na Tabela 7.23. As Figuras 7.36 - 7.45 mostram também que as concentrações dos HPAs no sedimento e na água aproximam-se das concentrações calculadas pelo problema direto em estado estacionário, Tabela 7.23, para a Baía de Guanabara quando o tempo tende a infinito. Esse resultado era esperado uma vez que as equações de balanço de massa transiente quando a emissão é constante e o tempo tende a infinito são iguais aos resultados das equações em regime estacionário. Note-se da Tabela 7.26 que o criseno obteve o tempo transitório mais longo entre os HPAs.

Tabela 7.24 - Valores iniciais considerados para o exemplo 2

	Emissão direta		Valores iniciais t = 0	
	(kg/ano)	(mol/h)	Css (ng/g)	Cw (ng/l)
Antraceno	9196,59	5,891358	0,0	0,0
Fenantreno	11546,3	7,396620	0,0	0,0
Pireno	14017,2	7,909748	0,0	0,0
Fluoranteno	8714,37	4,917409	0,0	0,0
Criseno	3719,55	1,859865	0,0	0,0

Tabela 7.25 - Valores calculados para serem utilizados na solução do exemplo 2

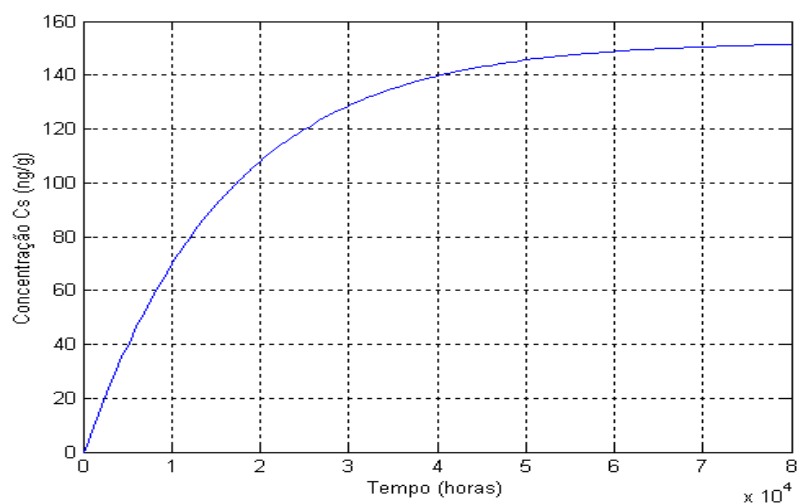
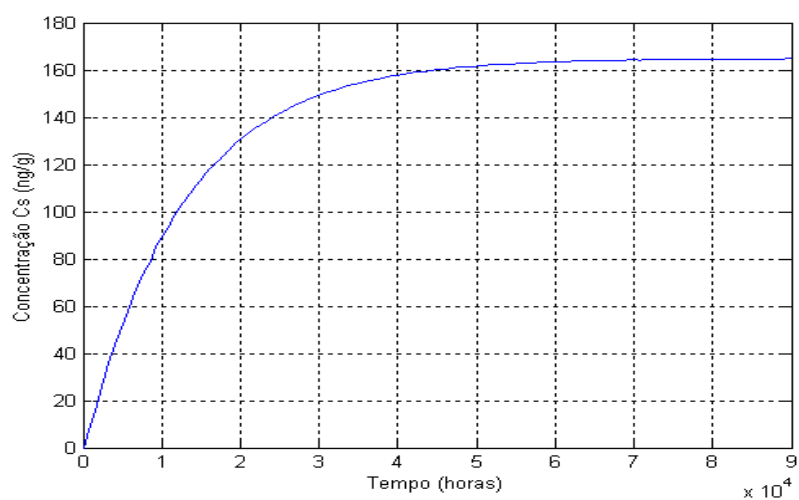
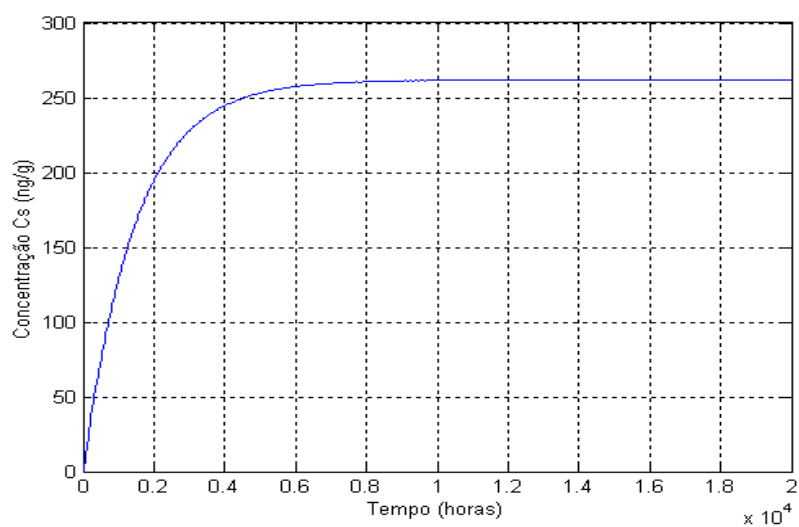
	Antraceno	Fenantreno	Pireno	Fluoranteno	Criseno
A1	5,891	7,397	7,910	4,918	1,864
A2	83,92	134,05	5471,37	525,97	221,14
A3	12678372,37	12717248,40	50095096,61	23213997,40	68070421,32
A4	808337	881814	35161520	7532671	24534767
A5	180,902	231,034	5556,985	611,575	306,747
k1	213062059,7	213874184,1	414857880,5	435365470,2	1376437106,5
k2	71280	71280	80920	80920	91320
1/Vw	$3,703 \times 10^{-10}$	$3,703 \times 10^{-10}$	$3,703 \times 10^{-10}$	$3,703 \times 10^{-10}$	$3,703 \times 10^{-10}$
1/Vs	$3,277 \times 10^{-7}$	$3,277 \times 10^{-7}$	$3,277 \times 10^{-7}$	$3,277 \times 10^{-7}$	$3,277 \times 10^{-7}$

Tabela 7.26 - Resumo dos resultados do exemplo 2

	Emissão (kg/ano)	Css (ng/g) t=10000 h	Cw (ng/l) t= 500 h	T. transitório do sed.* (h)	T. transitório da água** (h)
Antraceno	9196,59	69,8	91,3	48100	880
Fenantreno	11546,3	89,80	115,6	38000	1140
Pireno	14017,2	261,68	70,1	4830	4510
Fluoranteno	8714,37	233,5	91,3	19420	11570
Criseno	3719,55	149,0	35,0	39000	21500

* tempo em que se restaurou a concentração a concentração do HPA no sedimento

** tempo em que se restaurou a concentração a concentração do HPA na água

Figura 7.36 - Concentração do antraceno no sedimento *versus* tempoFigura 7.37 - Concentração do fenantreno no sedimento *versus* tempoFigura 7.38 - Concentração do pireno no sedimento *versus* tempo

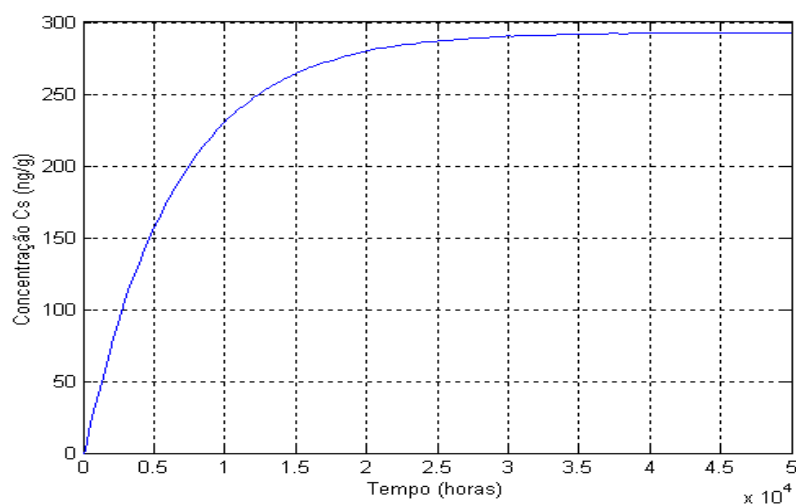


Figura 7.39 - Concentração do fluoranteno no sedimento *versus* tempo

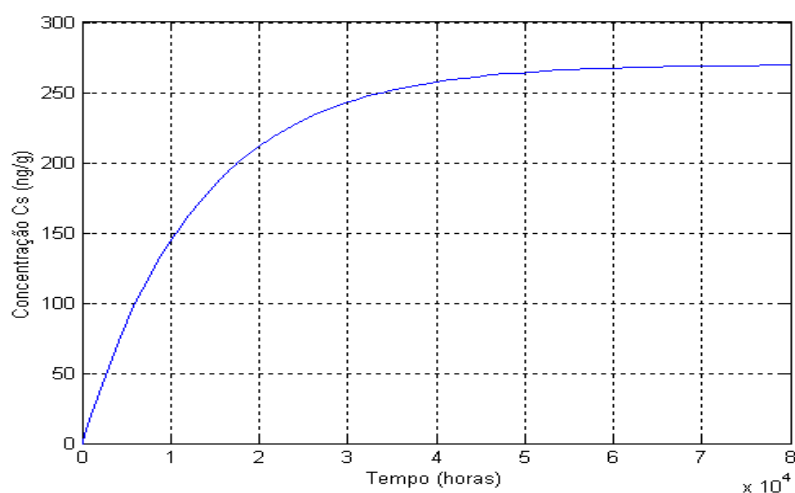


Figura 7.40 - Concentração do criseno no sedimento *versus* tempo

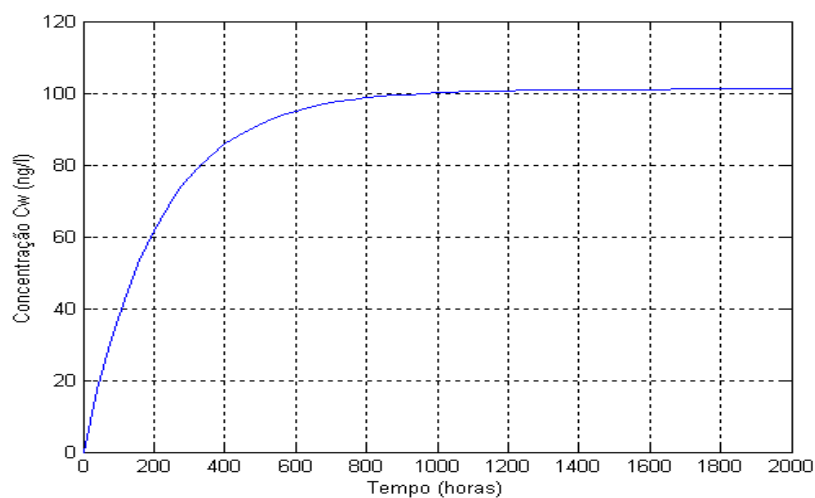


Figura 7.41 - Concentração do antraceno na água *versus* tempo

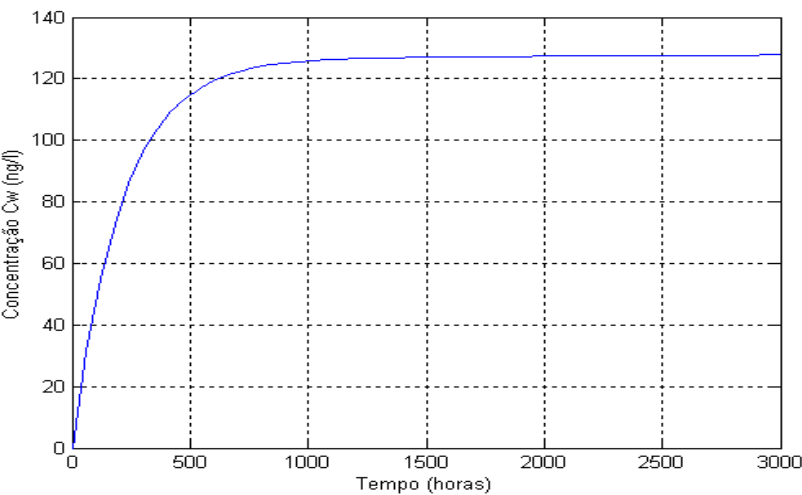


Figura 7.42 - Concentração do fenantreno na água *versus* tempo

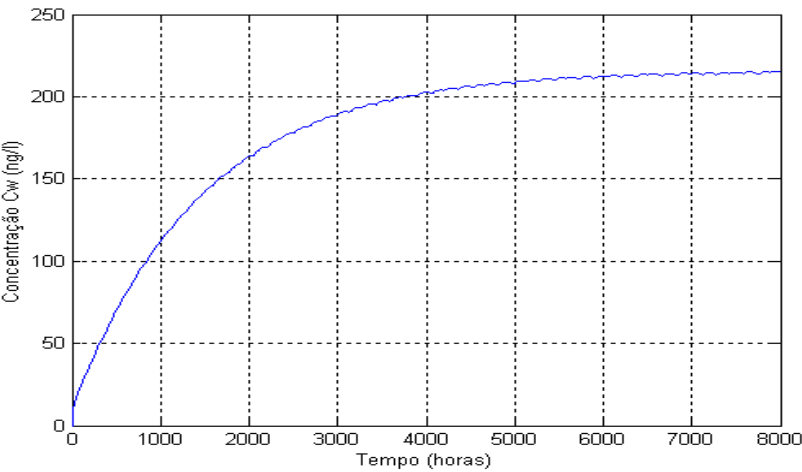


Figura 7.43. Concentração do pireno na água *versus* tempo

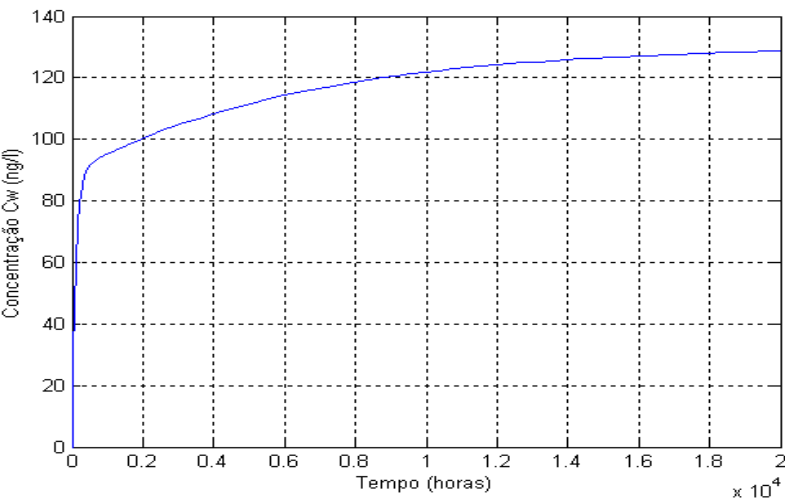


Figura 7.44 - Concentração de fluoranteno na água *versus* tempo

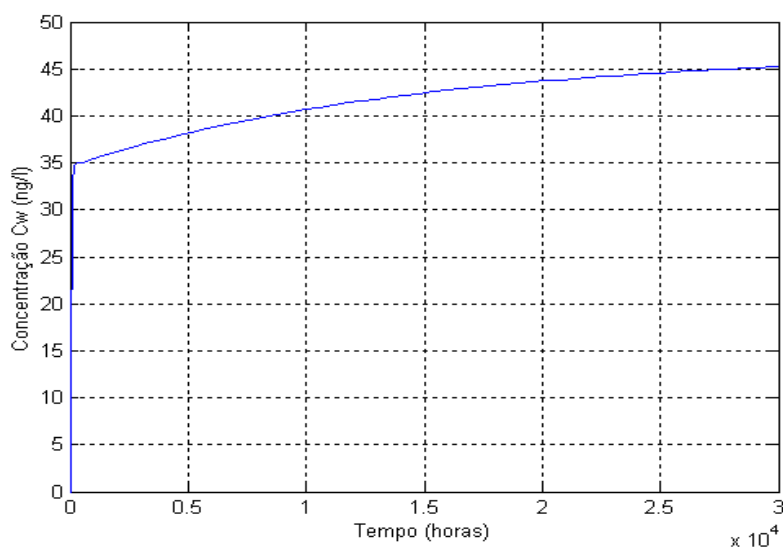


Figura 7.45 - Concentração de criseno na água *versus* tempo

7.2.4.3.

Exemplo 3

Neste exemplo, trata-se da contaminação na água e no sedimento por uma descarga excessiva de um HPA. Considere-se um ambiente similar à Baía de Guanabara, onde a emissão do HPA (antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno) é imediatamente elevada a 5 vezes seu valor inicial permanecendo então constante durante 500 horas. Após 500 horas, a emissão diminuirá à metade do seu valor inicial. As condições iniciais para cada HPA são mostradas na Tabela 7.27. A Figura 7.46 apresenta o esquema feito no SIMULINK para resolver o exemplo 2. A Tabela 7.28 apresenta os valores dos coeficientes usados na solução. As Figuras 7.47 – 7.51 mostram as concentrações do antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno e criseno, respectivamente, no sedimento e as Figuras 7.52 – 7.56 a concentração na água em função do tempo. A Tabela 7.29 apresenta um resumo destes resultados.

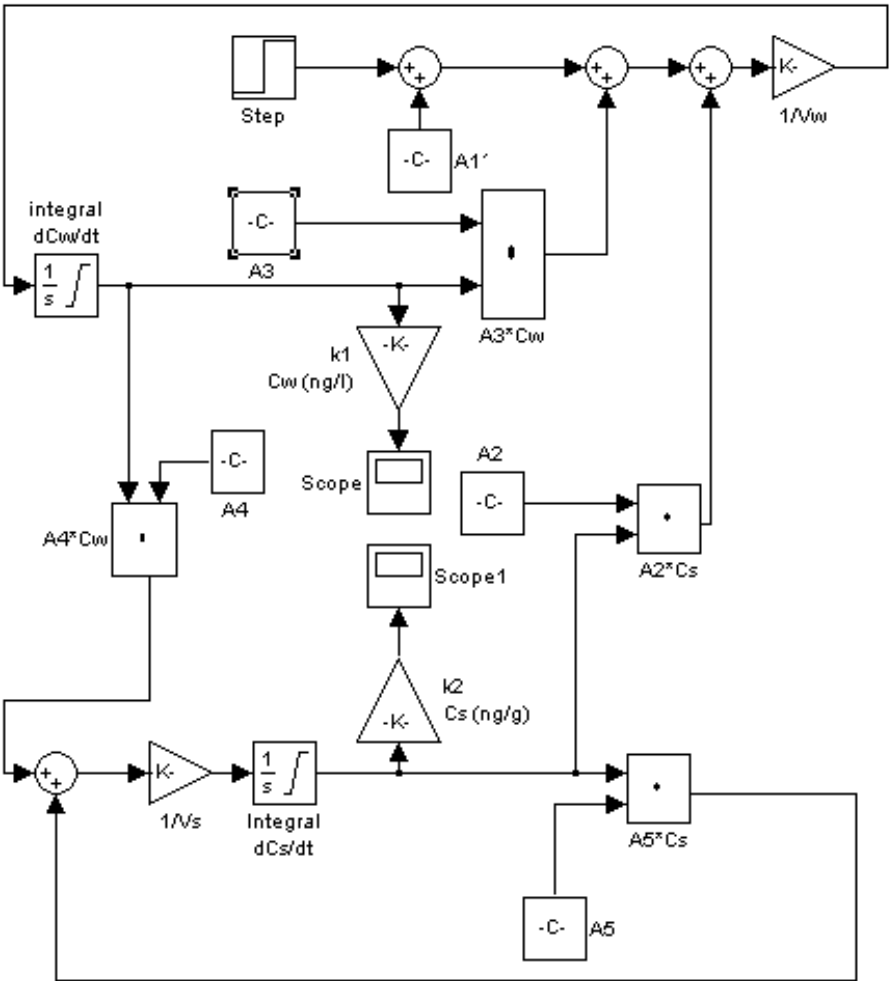


Figura 7.46 – Esquema feito no SIMULINK para o exemplo 2

Tabela 7.27 – Valores iniciais do exemplo 3

	Valores Iniciais (t=0)			t>0 ate t=500	t>500
Substância	Conc. sed. ng/g	Conc. água ng/l	Emissão Eo mol/h	Emissão kg/ano	Emissão kg/ano
Antraceno	152,403	104,706	5,891358	E1=5*Eo	E2=0,5*Eo
Fenantreno	164,799	133,004	7,396620	E1=5*Eo	E2=0,5*Eo
Pireno	261,709	216,380	7,909748	E1=5*Eo	E2=0,5*Eo
Fluoranteno	292,799	130,499	4,917409	E1=5*Eo	E2=0,5*Eo
Criseno	270,099	51,678	1,859865	E1=5*Eo	E2=0,5*Eo

Tabela 7.28 - Valores calculados para serem utilizados na solução do exemplo 3

	Antraceno	Fenantreno	Pireno	Fluoranteno	Criseno
A1	$1,1222 \times 10^{-4}$	$1,143 \times 10^{-4}$	$1,433 \times 10^{-4}$	$1,483 \times 10^{-4}$	$3,74 \times 10^{-3}$
A2	83,92	134,05	5471,37	525,97	221,14
A3	12678372,37	12717248,40	50095096,61	23213997,40	68070421,32
A4	808337	881814	35161520	7532671	24534767
A5	180,902	231,034	5556,985	611,575	306,747
k1	213062059,7	213874184,1	414857880,5	435365470,2	1376437106,5
k2	71280	71280	80920	80920	91320
1/Vw	$3,703 \times 10^{-10}$	$3,703 \times 10^{-10}$	$3,703 \times 10^{-10}$	$3,703 \times 10^{-10}$	$3,703 \times 10^{-10}$
1/Vs	$3,277 \times 10^{-7}$	$3,277 \times 10^{-7}$	$3,277 \times 10^{-7}$	$3,277 \times 10^{-7}$	$3,277 \times 10^{-7}$

Tabela 7.29 – Resumo dos resultados do exemplo 2.

Substância	Concentração no sed. (ng/g)		Incremento max. no sed.	Tempo de restauração*
	t= 0	t=500 h		
Antraceno	152,402	163	10,2%	4300 h
Fenantreno	164,799	180	13,5%	4200 h
Pireno	261,709	560	114,4%	2400 h
Fluoranteno	292,799	362	28,4%	3700 h
Criseno	270,099	307	13,9%	3900 h

Substância	Concentração na água (ng/l)		Incremento max. na água	Tempo de restauração**
	t= 0	t=500 h		
Antraceno	104,706	470,3	349,1%	810 h
Fenantreno	133,004	592,8	345,7%	940 h
Pireno	216,380	496,1	129,2%	2200 h
Fluoranteno	130,499	495,9	280,3%	770 h
Criseno	51,678	203,2	293,8%	591 h

* tempo em que se restaurou a concentração a concentração do HPA no sedimento

** tempo em que se restaurou a concentração a concentração do HPA na água

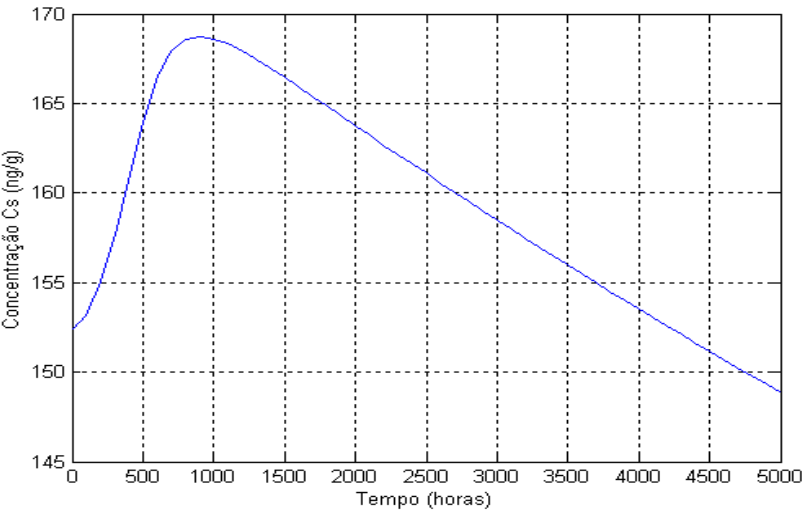


Figura 7.47 - Concentração de antraceno no sedimento *versus* tempo.

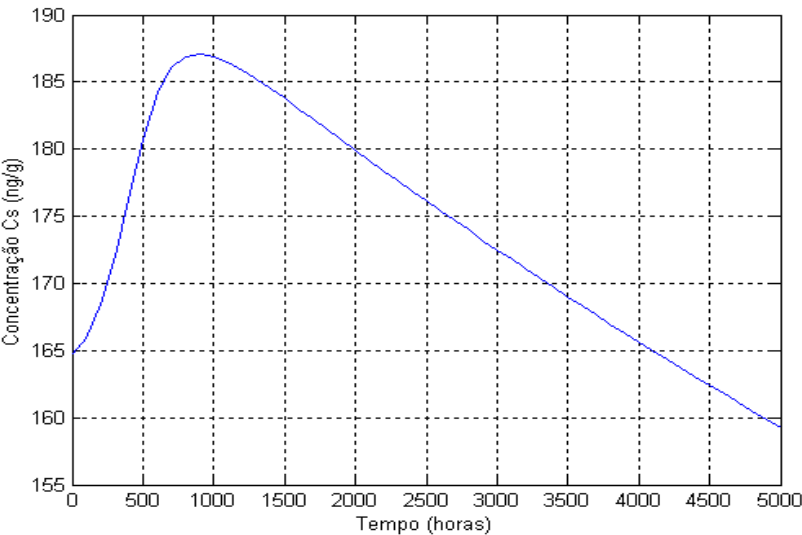


Figura 7.48 - Concentração de fenantreno no sedimento *versus* tempo

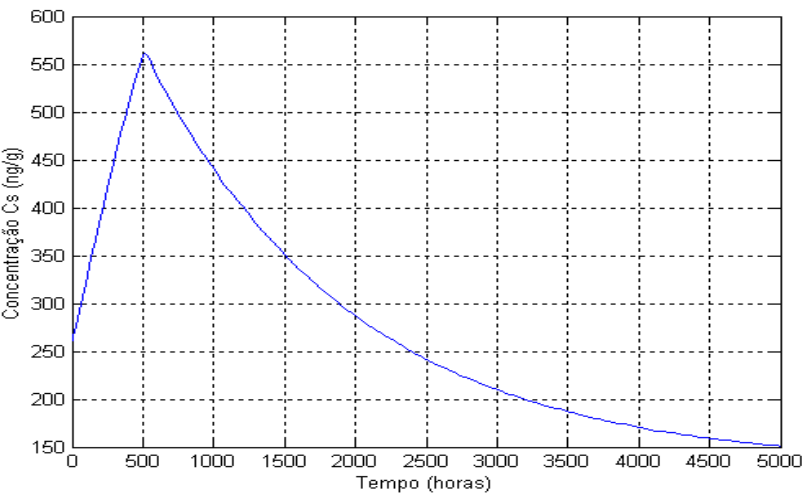


Figura 7.49 - Concentração de pireno no sedimento *versus* tempo.

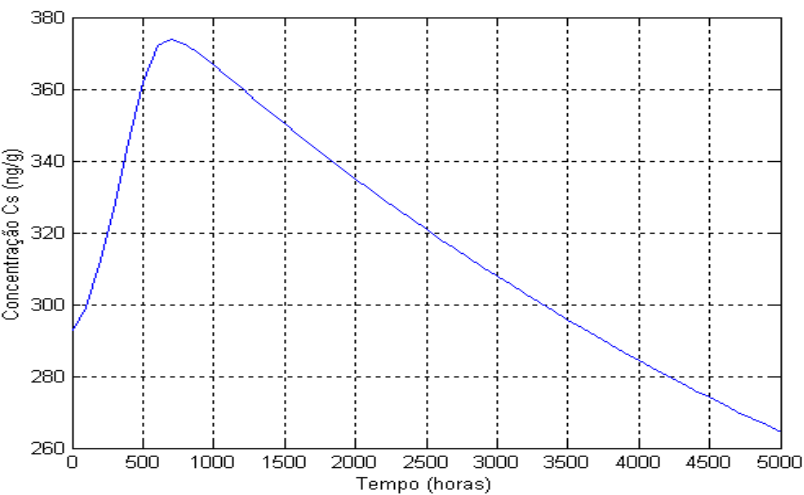


Figura 7.50 - Concentração de fluoranteno no sedimento *versus* tempo.

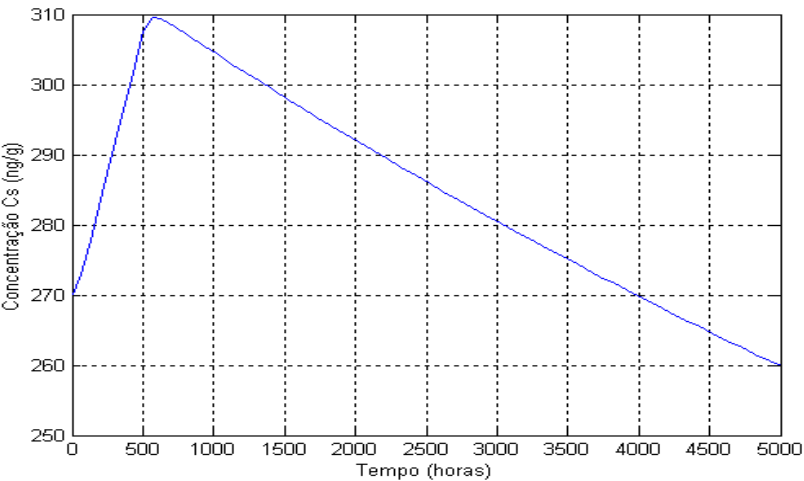


Figura 7.51 - Concentração do criseno no sedimento *versus* tempo.

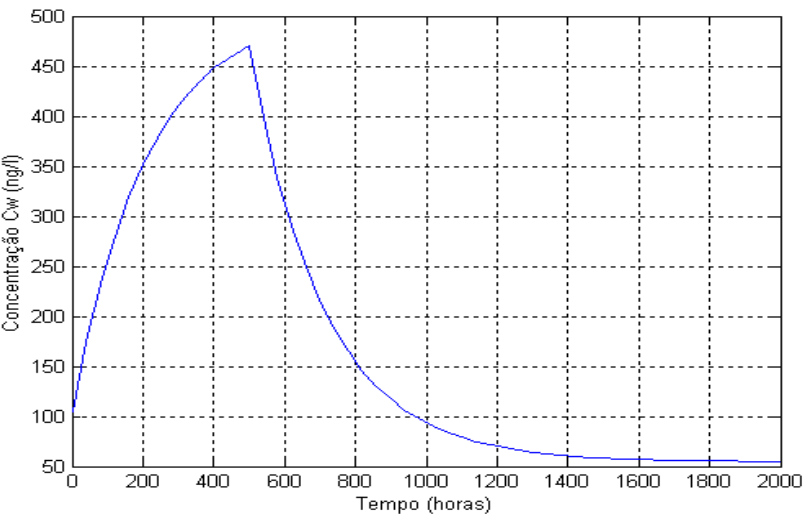


Figura 7.52 - Concentração do antraceno na água *versus* tempo.

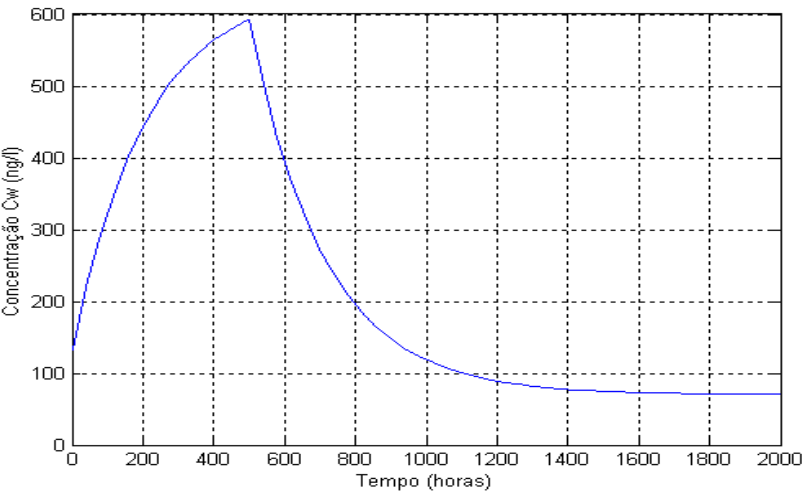


Figura 7.53 - Concentração do fenantreno na água *versus* tempo

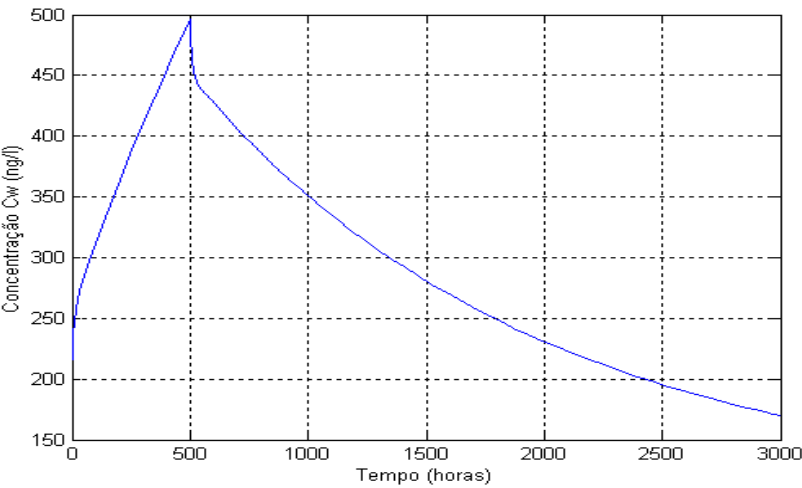


Figura 7.54 - Concentração do pireno na água *versus* tempo

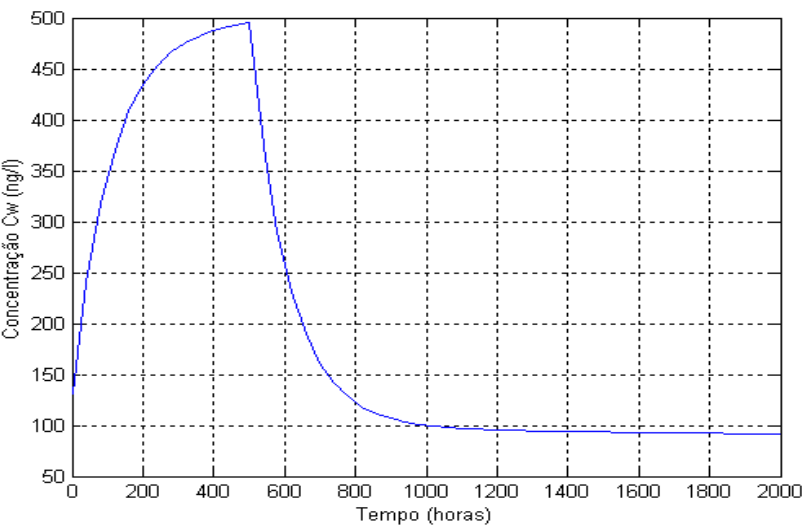


Figura 7.55 - Concentração de fluoranteno na água *versus* tempo

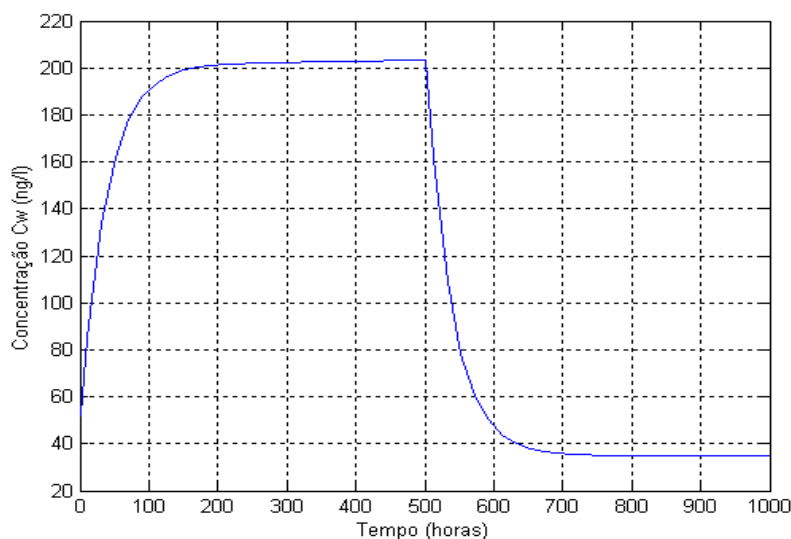


Figura 7.56 - Concentração de criseno na água *versus* tempo

Os resultados encontrados no exemplo 2 sugerem que:

As dinâmicas na distribuição do antraceno e do fenantreno na água e no sedimento são similares. Na água, suas concentrações aumentaram de forma mais rápida que as concentrações de criseno, fluoranteno e pireno. No sedimento, suas concentrações aumentam e decaem mais lentamente que as concentrações de criseno, fluoranteno e pireno;

A concentração do pireno na água se eleva e decai de forma mais lenta que os outros HPAs estudados. De modo contrário, a concentração do pireno no sedimento se eleva e decai mais rapidamente que as concentrações dos outros HPAs;

7.2.4.4..

Exemplo 4

Neste exemplo trata-se da contaminação na água por uma alta concentração de BaP no sedimento $C_{ss}(t)$ e na água $C_w(t)$. Considere-se um ambiente similar à Baía de Guanabara, uma emissão constante e igual à obtida na Tabela 7.23 e $K_T = 0,000001$. Os valores iniciais para as concentrações dos contaminantes no sedimento e na água são apresentados na Tabela 7.30.

Para resolver este exemplo, foi usado o esquema da Figura 5.3. A Tabela 7.31 apresentam os valores dos coeficientes usados na solução. As Figuras 7.57 e 7.58 mostram as concentrações do BaP no sedimento e na água em função do tempo. A Figura 7.59 mostra a variação da concentração na água nas primeiras 500 horas.

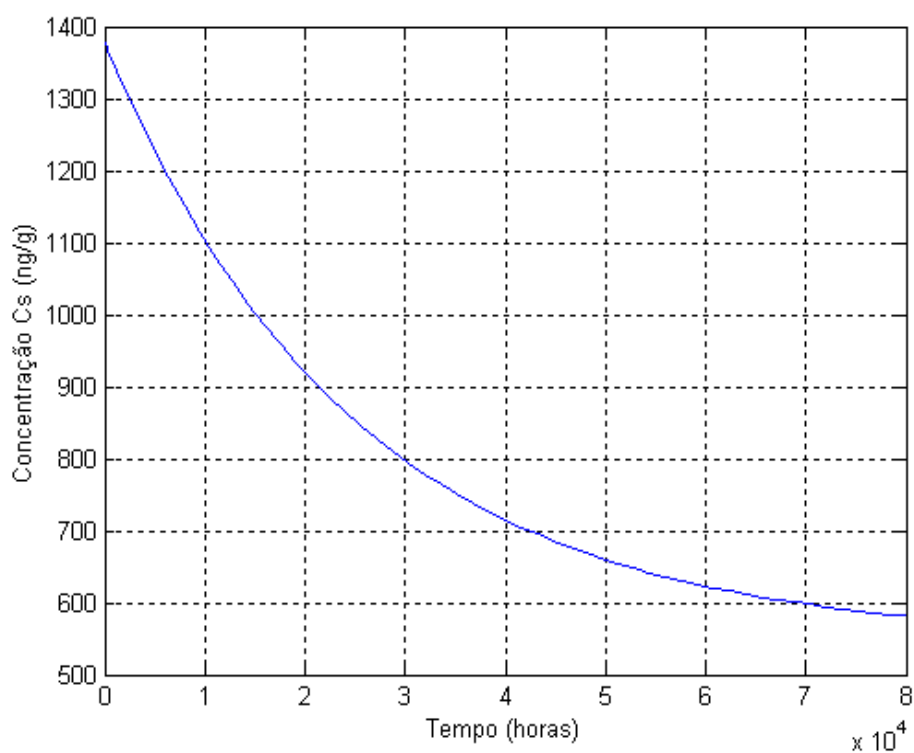
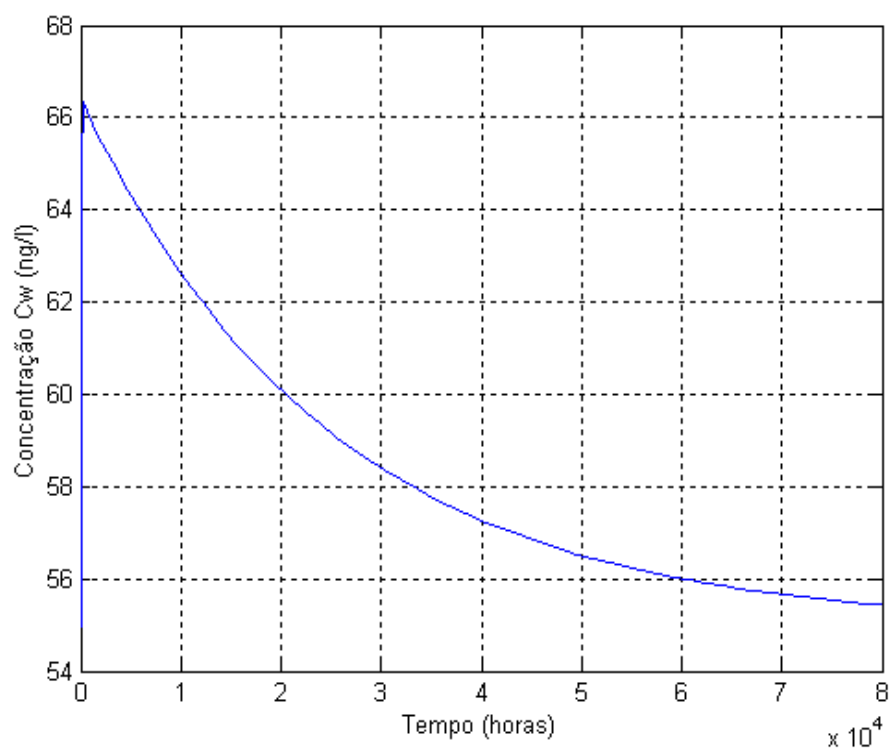
Tabela 7.30 – Valores iniciais do exemplo 4

Substância	Valores iniciais (t=0)		
	Conc. sed. (ng/g)	Conc. água (ng/l)	Emissão Eo (kg/ano)
BaP	1159	548,45	4400,581

Tabela 7.31 - Valores calculados para serem utilizados na solução do exemplo 4

A1	2,001
A2	59,14
A3	92610759,37
A4	30421212
A5	144,751
k1	100920,000
k2	2172761812,401
1/Vw	$3,70 \times 10^{-10}$
1/Vs	$3,28 \times 10^{-7}$

Notar que nas primeiras 100 horas a concentração na água incrementa-se valor em 22 % de seu valor inicial e logo decai do mesmo modo que decai a concentração no sedimento, depois de 80 mil horas, (9 anos), a concentração do BaP na água está a 2% de seu valor inicial, e a concentração no sedimento a 6% a seu valor de convergência

Figura 7.57 - Concentração do BaP no sedimento *versus* tempoFigura 7.58 - Concentração do BaP na água *versus* tempo

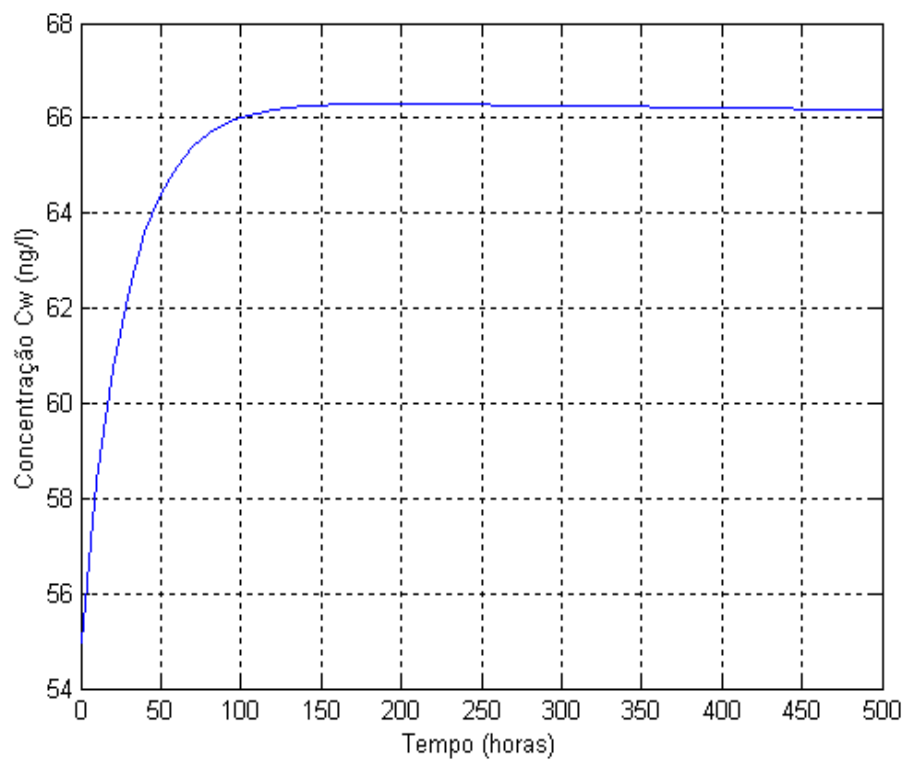


Figura 7.59 - Concentração do BaP na água *versus* tempo, nas primeiras 500 horas