

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

TRANSPORTE DE POLUENTES EM ESTUÁRIOS

**Trabalho Final de Curso
da Licenciatura em Engenharia do Ambiente**

Luís Daniel Fachada Fernandes

n.º43399

Orientador: Prof. Ramiro Neves, D^{pto}.de Eng.^aMecânica, IST

Co-Orientadores: Prof. Alexandre Bettencourt, Universidade de Évora
Eng.º Pedro Pina, D^{pto}.de Eng.^aMecânica, IST

Lisboa, Novembro de 2001

SUMÁRIO

Foi desenvolvido e acoplado ao sistema de modelos MOHID 2000, um modelo matemático de transporte de poluentes em sistemas estuarinos. O modelo simula o transporte na coluna de água das fases dissolvida e particulada do contaminante; a adsorção e desorção do poluente aos sedimentos em suspensão e/ou depositados; a deposição e erosão de sedimentos contaminados; os fluxos advectivos e difusivos de água intersticial contaminada dos sedimentos para a coluna de água; a consolidação do leito de sedimentos; a bioturbação (influência no transporte difusivo no fundo); e o transporte da fase dissolvida na água intersticial. A separação entre os processos que ocorrem na coluna de água e nos sedimentos é conseguida através de uma fina interface de sedimentos, denominada de camada fofa devido à sua elevada porosidade, que controla todos os fluxos entre os dois meios. O modelo é descrito neste trabalho, sendo os resultados obtidos relativos à fase de verificação do funcionamento do mesmo que devem ser validados com dados de campo. Dado o estado recente da implementação mais testes e desenvolvimentos são necessários.

Palavras – chave: Modelação; transporte de poluentes; estuário; arsénio

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao Professor Ramiro Neves, na qualidade de orientador, por me ter possibilitado a execução deste trabalho, pela disponibilidade e entusiasmo e sobretudo pelos conhecimentos transmitidos ao longo destes meses.

Ao Professor Alexandre Bettencourt, da Universidade de Évora, gostaria de agradecer o esclarecimento de questões que se revelaram importantes no direccionamento do trabalho e pela disponibilização de bibliografia.

Teria sido impossível a concretização deste trabalho sem a contribuição do Mestre Pedro Pina, a quem devo grande parte da aprendizagem feita, em todas as suas vertentes. Pela sua dedicação o meu obrigado.

Gostaria ainda de agradecer ao pessoal do MARETEC, em especial ao Paulo Chambel Leitão, ao Frank Braunschweig e ao Pedro Chambel Leitão, pela preciosa contribuição na recta final deste trabalho ao nível do estabelecimento e discussão de conceitos, bem como na implementação dos mesmos.

Agradeço igualmente à Sofia pelo acompanhamento próximo e crítico do trabalho e pelas discussões esclarecedoras ao longo do mesmo.

À minha família, em especial aos meus pais pelo seu apoio incondicional.

1. INTRODUÇÃO	5
1.1. ENQUADRAMENTO	5
1.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	5
1.3. OBJECTIVOS	6
1.4. DESCRIÇÃO DO TRABALHO	6
2. TRANSPORTE DE POLUENTES EM SISTEMAS ESTUARINOS	7
2.1. INTRODUÇÃO	7
2.2. DISTRIBUIÇÃO	8
2.2.1. COEFICIENTE DE PARTIÇÃO	9
2.2.2. INFLUÊNCIA DA SALINIDADE	10
2.3. TRANSPORTE DE SEDIMENTOS	11
2.3.1. CARACTERIZAÇÃO GERAL DOS SEDIMENTOS	11
2.3.2. FLOCULAÇÃO	12
2.3.3. SEDIMENTAÇÃO	12
2.3.4. DEPOSIÇÃO	13
2.3.5. EROÇÃO	13
2.4. CONSOLIDAÇÃO	14
2.5. BIOTURBAÇÃO	15
2.6. DIAGÉNESE	15
3. ARSÉNIO EM ESTUÁRIOS	17
3.1. USOS E EMISSÕES	17
3.2. BIOGEOQUÍMICA ESTUARINA DO ARSÉNIO	18
3.2.1. ESPECIAÇÃO	18
3.2.2. INTERACÇÕES COM A FASE SÓLIDA	18
4. MODELAÇÃO DO TRANSPORTE DE POLUENTES EM ESTUÁRIOS: APLICAÇÃO AO ARSÉNIO	20
4.1. INTRODUÇÃO	20
4.2. CONDIÇÕES FRONTEIRA	21
4.3. MODELO DE TRANSPORTE DE POLUENTES NA COLUNA DE ÁGUA	21
4.3.1. DISTRIBUIÇÃO ENTRE FASES	23
4.4. MODELO DE TRANSPORTE DE SEDIMENTOS	24
4.5. A INTERFACE COLUNA DE ÁGUA-SEDIMENTO	26
4.5.1. CONCEPTUALIZAÇÃO E ESTRUTURAÇÃO	26
4.5.2. EVOLUÇÃO DA INTERFACE COLUNA DE ÁGUA - SEDIMENTO	26
4.6. MODELAÇÃO DO COMPARTIMENTO SEDIMENTAR	28
4.6.1. CONSOLIDAÇÃO	29
4.7. MODELO DE TRANSPORTE NO LEITO DE SEDIMENTOS	32
4.7.1. FASE PARTICULADA	32
4.7.2. FASE DISSOLVIDA	33

4.7.3. BIOTURBAÇÃO	34
<u>5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS</u>	35
5.1. TESTES DE VERIFICAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DE PROCESSOS ISOLADOS	35
5.1.1. DISTRIBUIÇÃO ENTRE FASES	35
5.1.2. CONSOLIDAÇÃO	36
5.1.3. TRANSPORTE DE FASE DISSOLVIDA NA ÁGUA INTERSTICIAL	38
<u>6. CONCLUSÕES</u>	40
6.1. SÍNTESE DO TRABALHO	40
6.2. CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
6.3. TRABALHO FUTURO	41
<u>ANEXO 1 – DESCRIÇÃO DO MODELO</u>	I
<u>ANEXO 2 - UTILIZAÇÃO DO MODELO</u>	III
<u>ANEXO 3 – MODELO DE CONSOLIDAÇÃO</u>	IV
<u>ANEXO 4 – IMPLEMENTAÇÃO DE UM NOVO ALGORITMO PARA O CÁLCULO DA TRANSFERÊNCIA ENTRE A FASE DISSOLVIDA E PARTICULADA NOS SEDIMENTOS</u>	VI
<u>ANEXO 5 – TRATAMENTO DE RESULTADOS UTILIZANDO A LINGUAGEM VBA APLICADA AO MICROSOFT EXCEL</u>	VIII
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	A

1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO

É reconhecida a importância dos sistemas estuarinos pela sua capacidade de depuração e pelo papel crucial que desempenham ao nível da sustentabilidade ecológica, através dos complexos processos físicos e biogeoquímicos que ocorrem e que proporcionam elevadas produtividades biológicas e abrigo para muitas espécies em idade juvenil. Existe cada vez maior consciencialização dos impactos negativos sobre estes ecossistemas aquáticos provocados pela introdução de metais pesados, metalóides, pesticidas, entre outros, como também do potencial toxicológico que esta contaminação representa para os humanos. Daí que a comunidade científica tenha, ao longo das últimas décadas, virado os seus olhos para o problema crítico, em termos de qualidade da água, que representa a entrada por rota pontual ou difusa de poluentes de origem industrial, agrícola ou urbana nos estuários e os mecanismos que influenciam a sua circulação neste meio. Muitos destes sistemas encontram-se sujeitos a contaminações crónicas, devido a descargas contínuas ao longo de décadas. Este tipo de contaminação não apresenta geralmente efeitos visíveis, mas, por ser tão disseminado e por ocorrer de forma regular, pode ser mais importante numa escala global e a longo prazo do que outros eventos de poluição, mais visíveis e com mortalidades localizadas.

1.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Um requisito indispensável para a mitigação dos efeitos da poluição nos estuários prende-se com a habilidade em prever a distribuição, as taxas de transferência e o destino final dos contaminantes.

Os modelos matemáticos de transporte são ferramentas cada vez mais procuradas e utilizadas na gestão da qualidade da água, como instrumento de apoio à decisão, na medida em que são capazes de prever os impactos relativos a essas decisões, bem como de ajudar ao estabelecimento de soluções com vista à protecção ambiental. O desenvolvimento destes modelos e a sua aplicação aos estuários passa necessariamente pelo estudo destes complexos sistemas e pela definição dos parâmetros mais importantes que influenciam a dinâmica dos poluentes. Assim, quando um contaminante entra num estuário e nele circula, distribui-se pelas fases líquida, *i.e.* dissolvido, e sólida, *i.e.* associado à matéria particulada, pelo que a consideração desta partição e dos processos que a condicionam é essencial. O cálculo dos campos hidrodinâmicos é igualmente fundamental para o transporte, dependendo estes dos campos de salinidade e temperatura resultantes da mistura entre a descarga fluvial e a maré. O transporte de sedimentos coesivos, pela afinidade que grande parte dos contaminantes demonstra em relação a estes, tem necessariamente de ser simulado, por forma a determinar os caminhos da fase particulada, que, por definição, tenderá a sedimentar no fundo ou dele ser ressuspensa. Este não

poderá constituir uma fronteira estática uma vez que fluxos significativos das duas fases poderão aí ter origem. Esta possibilidade assenta na modelação do transporte dos contaminantes no leito de sedimentos, constituindo a água intersticial um parâmetro chave.

1.3. OBJECTIVOS

Este trabalho tem como principal objectivo desenvolver um modelo de transporte de poluentes em estuários, aplicado ao caso do arsénio (As) no Estuário do Tejo, tendo como base um sistema integrado de modelos que comporta os módulos hidrodinâmico, transporte de sedimentos, qualidade da água e dinâmica do fundo. O modelo possibilitará relacionar o transporte na fase líquida e na fase sólida através da formulação de um coeficiente de partição, indicador de equilíbrio entre as duas fases, e incluirá os fluxos provenientes do fundo, quer por difusão, natural ou devida à bioturbação, quer por advecção devido à consolidação dos sedimentos, incluindo igualmente o balanço deposição/erosão de sedimentos contaminados.

O estudo prévio dos processos ocorrentes em sistemas estuarinos, modelados ou não, é simultaneamente um objectivo, e um requisito para alcançar o objectivo anterior.

1.4. DESCRIÇÃO DO TRABALHO

A estrutura arquitectada para este relatório consiste num primeiro capítulo onde são descritos e caracterizados, de uma forma geral, os principais processos físicos, químicos e biológicos ocorrentes em sistemas estuarinos. Em termos de processos físicos, estes serão analisados conforme a sua relevância para o caso em estudo e de acordo com a escala a que ocorrem. Relativamente aos processos químicos e biológicos dar-se-á uma maior importância aos fenómenos que afectam a distribuição e a disponibilidade de poluentes nos estuários. O arsénio, em particular, sendo o contaminante em estudo, será oportunamente caracterizado e discutido à medida que os processos são descritos, bem como num capítulo próprio de índole descritiva deste elemento. No capítulo seguinte será descrito o modelo de transporte de poluentes, onde a estrutura, o funcionamento e os princípios considerados, serão debatidos, bem como especificados todos os processos que foram desenvolvidos neste trabalho. Os resultados obtidos são essencialmente relativos a testes de funcionamento do modelo nos aspectos desenvolvidos, sendo efectuada, oportunamente, a discussão dos mesmos. Finalmente, num último capítulo apresenta-se uma síntese dos resultados, bem como um balanço geral do trabalho, propondo-se desenvolvimentos para o futuro.

2. TRANSPORTE DE POLUENTES EM SISTEMAS ESTUARINOS

2.1. INTRODUÇÃO

Os estuários são sistemas extremamente dinâmicos, que se movem e mudam constantemente em resposta aos ventos, às marés e ao escoamento do rio, daí que a compreensão do transporte e destino de poluentes nestes sistemas, requer um conhecimento dos processos físicos, químicos e biológicos que aqui ocorrem, além das propriedades dos próprios contaminantes.

Com o estudo e integração das variáveis que controlam a distribuição, no espaço e no tempo, de poluentes num determinado sistema estuarino, é possível prever os caminhos que estes tomam (Figura 2.1).

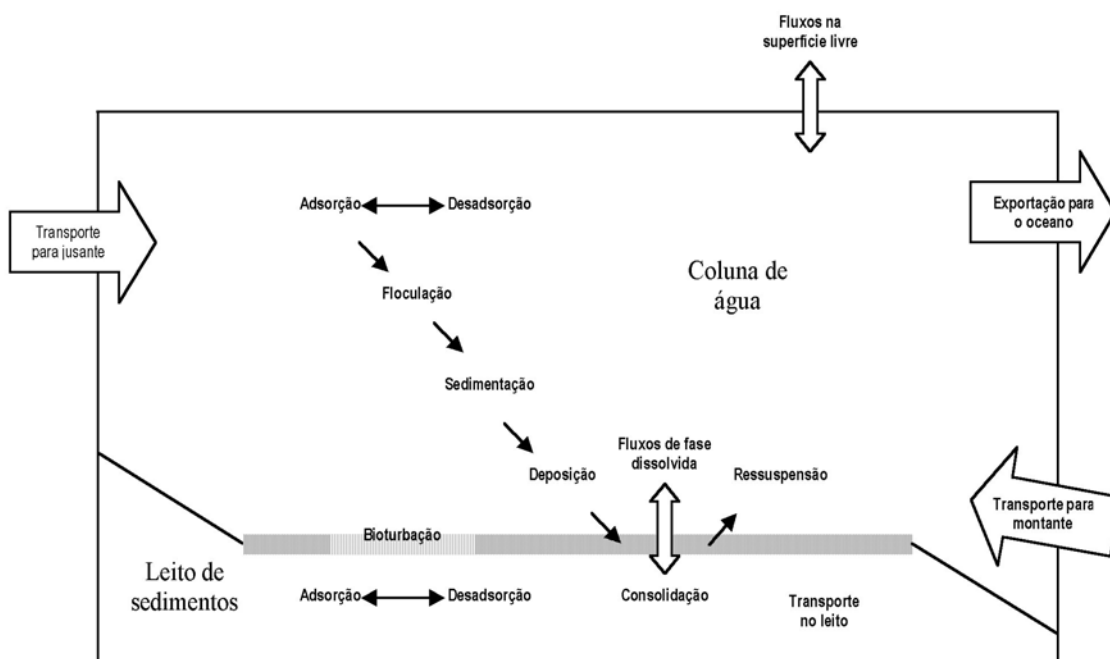


Figura 1 – Processos envolvidos no transporte de poluentes em estuários

Numa perspectiva cíclica, um poluente, entrando num estuário por rota pontual ou difusa, é controlado pela hidrodinâmica resultante do encontro do rio com o oceano sob a influência das marés, distribuindo-se por duas fases, dissolvida e particulada, de acordo com as condições ambientais. A fase particulada está associada às partículas em suspensão, podendo por isso acabar por se depositar no fundo, tendo aí o seu destino final, ou se ressuspensos os sedimentos, voltar a ser mobilizada para a coluna de água. A fase dissolvida, circula no estuário, dependendo do equilíbrio com a fase particulada, podendo receber contribuições importantes das águas intersticiais contaminadas pela concentração de poluentes no leito de sedimentos, sendo por fim exportada para o oceano.

A hidrodinâmica é a principal força motriz no transporte de substâncias químicas (poluentes, nutrientes), biológicas (fitoplâncton, zooplâncton) e geológicas (sedimentos) num estuário.

O movimento da água num estuário é influenciado pela descarga fluvial a montante e pela maré na fronteira oceânica. A água salgada, mais densa, entra no estuário em direcção a montante, 'mergulhando' por debaixo da corrente de água doce proveniente do rio. Observa-se, para estuários parcialmente ou bem misturados em termos de salinidade, como o Tejo, uma estratificação vertical, que tende a ser destruída pela turbulência gerada pela maré (Cancino e Neves, 1999b). Esta zona de mistura, denominada de turbidez máxima, encontra-se mais a jusante com o aumento do caudal fluvial e mais a montante com uma amplitude de maré superior, e é caracterizada pela elevada concentração de partículas em suspensão, muito superior às concentrações encontradas a montante e a jusante. Isto acontece pois existem condições óptimas para a floculação à medida que a descarga fluvial encontra a cunha de intrusão salina, o que aumenta o fluxo de deposição. Por outro lado, a corrente salina junto ao fundo pode ressuspender os sedimentos, injectando-os de novo na coluna de água, possivelmente desagregados, repetindo-se o processo.

2.2. DISTRIBUIÇÃO

As substâncias existentes em meios aquáticos encontram-se distribuídas em duas fases: sólida e líquida. A fase sólida depende das associações com a matéria particulada em suspensão, em particular com os sedimentos coesivos. Esta partição é um factor regulador do transporte destas substâncias, uma vez que a fase sólida é condicionada pela sedimentação, que a remove da coluna de água, estando por isso mais propensa a afectar habitats bênticos, enquanto a fase líquida, dissolvida na coluna de água está mais relacionada com os processos aí ocorrentes.

A distribuição entre a fase particulada e dissolvida é um dos mais importantes mecanismos no controlo de transporte de poluentes em estuários, podendo um elevado número de factores influenciar esta distribuição, nomeadamente a salinidade, o pH, o equilíbrio oxidação-redução e a complexação por ligandos orgânicos e inorgânicos (Stumm & Morgan, 1981).

Quando um contaminante se encontra associado à fase sólida ele pode encontrar-se adsorvido à superfície do sólido, absorvido na estrutura do sólido ou precipitado como uma estrutura molecular tridimensional na superfície do sólido (Sposito, 1984 in EPA, 1999). No entanto, a adsorção-desadsorção aparenta ser o processo chave em meios onde as condições de equilíbrio químico existem (EPA, 1999).

O processo de adsorção, correspondente à remoção de soluto de uma fase líquida para uma fase sólida, depende das características tanto do poluente como das partículas onde este é adsorvido, bem como das

condições ambientais envolventes, nomeadamente se acontece na coluna de água ou no sedimento depositado.

2.2.1. Coeficiente de partição

Em estuários, é comum assumir condições de equilíbrio entre as duas fases, e geralmente as concentrações são relativamente baixas para se considerar um modelo de isotérmica de adsorção linear. Inerente a este modelo está a consideração de que a adsorção do poluente à fase sólida é independente da concentração na fase aquosa. Aplicado a elementos traço, logo em baixas concentrações, o problema que se coloca em relação ao facto de a adsorção ser finita, por esgotamento de locais disponíveis para esta acontecer, não é crítico. Assim tem-se que,

$$(1) \quad C_p^s = k_d' C_d$$

em que C_p^s é razão entre a massa de soluto por massa de adsorvente [MM⁻¹], C_d é a concentração de soluto na solução em condições de equilíbrio [ML⁻³] e k_d' é o coeficiente de partição [L³M⁻¹]. A formulação deste coeficiente encontra-se dependente das condições de equilíbrio químico local, da especiação do poluente e das características dos sedimentos (e.g. teor em matéria orgânica) e baseia-se na hipótese de completa reversibilidade (Turner *et al.*, 1993 in Portela, 1997).

Considerando que a concentração total de um contaminante é a soma da concentração da fase dissolvida, C_d , com a concentração na fase particulada, C_p [ML⁻³], esta última pode ser obtida pela relação com a concentração de sólidos no meio, C_s :

$$(2) \quad C_p = C_p^s C_s$$

donde se pode definir um coeficiente de partição adimensional, k_d :

$$(3) \quad k_d = \frac{C_p^s C_s}{C_d} = \frac{C_p}{C_d}$$

bem como as fracções dissolvida e particulada, r_d e r_p , respectivamente:

$$(4) \quad r_d = \frac{C_d}{C_d + C_p} = \frac{1}{1 + k_d}$$

$$(5) \quad r_p = \frac{C_p}{C_d + C_p} = \frac{k_d}{1 + k_d}$$

Este é um modelo de distribuição simples, em que se considera que o sistema reage instantaneamente ou tende, para o equilíbrio, de acordo com as variações do meio. É aliás destas variações específicas de cada sistema que depende a variabilidade do coeficiente de partição. Fisicamente, este coeficiente descreve uma série de processos tais como a afinidade a partículas e o equilíbrio químico que não unicamente da adsorção, mas também, como referido, da precipitação e dissolução. Assim variáveis ambientais como o pH, a salinidade, a concentração de matéria em suspensão, as condições redox, as concentrações de matéria orgânica dissolvida e a composição orgânica das partículas, influenciam o coeficiente de partição, podendo este variar em várias ordens de grandeza, afectando assim de diferentes formas o transporte e destino final de um poluente (Johansson *et al.*, 2001).

Sendo a partição um dos mecanismos controladores do transporte de poluentes em sistemas estuarinos, qualquer modelo de transporte terá necessariamente de o considerar.

2.2.2. Influência da salinidade

Na literatura encontram-se valores de fracções do arsénio em estuários que variam entre 27-46% para a fase particulada e 54-78% para a fase dissolvida (Waslenchuck, 1978 in EUROSAM-Task 8, 2000). Uma relação empírica entre a fase dissolvida e particulada pode ser avançada através da seguinte formulação do coeficiente de partição, k_d .

$$(6) \quad \ln k_d = b \ln(S + 1) + \ln k_{0D}$$

em que S é a salinidade [‰], b é um parâmetro empírico e k_{0D} é um coeficiente de partição de referência (Millward & Turner, 1995 in EUROSAM-Task 8, 2000). Este último é normalmente assumido como relativo à fronteira fluvial do estuário.

2.3. TRANSPORTE DE SEDIMENTOS

O transporte de poluentes na fase particulada é indissociável do transporte de sedimentos coesivos, devido à grande afinidade de alguns contaminantes pelas fases sólidas. Uma vez adsorvidas aos sedimentos, estas substâncias passam a ser transportadas pelos próprios sedimentos, sendo o seu destino controlado pela dinâmica destes no estuário.

A hidrodinâmica, forçada pela maré, é o mais importante mecanismo envolvido no transporte de sedimentos em estuários, originando a componente advectiva do transporte de sedimentos em suspensão, gerando a força de atrito necessária para erodir os sedimentos no fundo e, através da turbulência, assumindo um papel importante na floculação de sedimentos coesivos (Cancino & Neves, 1999a).

O circulação de sedimentos num estuário é por conseguinte um processo cíclico com erosão do leito na fase de enchente da maré, deposição na fase de maré cheia, voltando à erosão na vazante e deposição na maré vazia, repetindo-se o processo com nova enchente.

2.3.1. Caracterização geral dos sedimentos

Do ponto de vista de contaminação, são os sedimentos coesivos aqueles que maior potencial apresentam. Esta classe de sedimentos em estuários é constituída por fracções de minerais inorgânicos, materiais orgânicos e bioquímicos. Os minerais consistem em vários tipos de argilas (em maior percentagem), nomeadamente ilite, montmorilonite e kaolinite, e outros não argilosos (quartzo e carbonatos). Os materiais orgânicos incluem detritos animais e vegetais e bactérias (McAnally & Mehta, 2001). Em termos granulométricos, apesar de algo indefinida a fronteira (Portela, 1997), consideram-se sedimentos com propriedades coesivas aqueles cujos diâmetros característicos são inferiores a 63 μm . McAnally e Mehta (2001), consideram que, em geral, a coesão aumenta à medida que a dimensão da partícula diminui e que esta cessa para diâmetros superiores a 40 μm .

As superfícies destes sólidos tendem a ter um excesso de energia superficial devido à sua elevada razão de área por unidade de volume e ao desequilíbrio das forças químicas entre os átomos, iões e moléculas superficiais. O nível de energia superficial pode ser diminuído por uma redução da área superficial através da agregação de partículas, ou pela adsorção de espécies em solução (Stumm & Morgan, 1981).

Aliás, a caracterização de sedimentos coesivos encontra-se relacionada com processos de agregação próprios, nomeadamente a floculação e a consolidação.

2.3.2. Floculação

A agregação de partículas em suspensão em flocos é essencial para a sedimentação, pois flocos maiores além de aumentarem a sedimentação, criam a possibilidade desta acontecer (van der Lee, 2001), sendo a probabilidade de se agregarem dependente da probabilidade de colisão entre elas (Cancino & Neves, 1999a) e da eficiência da colisão. A colisão de partículas depende essencialmente da concentração da suspensão, das condições de turbulência, da aproximação entre elas por movimentos Brownianos e devido a terem velocidades de sedimentação diferenciadas. A eficiência depende das características das partículas (e.g. teor orgânico, origem biológica) e das condições do meio envolvente, onde a salinidade toma um papel relevante.

A maior parte das pequenas partículas presentes em águas naturais, apresentam uma carga de superfície negativa. Esta carga negativa é contrabalançada por uma nuvem de iões positivos à sua volta, criando-se uma dupla camada eléctrica. Quando duas partículas se aproximam, a repulsão electrostática evita o seu choque. A salinidade provoca a diminuição da espessura da dupla camada eléctrica, devido ao menor gradiente entre a concentração de iões positivos em torno da partícula e concentração de iões na água. Assim as partículas aproximam-se o suficiente passando as forças de van der Waals a ser mais fortes que a repulsão electrostática, ocorrendo a floculação. Wollast (1986), a partir de trabalho de campo enuncia uma clara evidência de que a floculação ocorre a partir de valores de salinidade de 1‰ e é completa para valores acima de 2.5‰ (Cancino e Neves, 1999a).

Os agregados de sedimentos apresentam características diferentes em relação às partículas individuais. A sua dimensão pode chegar a ser várias ordens de grandeza superior, na ordem dos milímetros; são bastante frágeis e com tendência para quebrarem; a sua massa específica é inferior devido há existência de água intersticial na sua constituição e a sua forma é mais esférica relativamente à forma laminar da partícula singular, o que provoca uma diminuição da resistência.

2.3.3. Sedimentação

A velocidade de queda de uma partícula no seio de um fluido depende das forças gravitacionais - que por sua vez dependem da densidade de cada partícula individual ou do volume de água intersticial existente nos flocos formados por estas - e do atrito provocado pelo movimento de deposição - que depende da forma do floco e do número de Reynolds do escoamento em torno do floco durante a deposição (Cancino & Neves, 1999a).

A concentração de sedimentos, como referido, é um importante mecanismo controlador no processo de deposição, isto porque, além do papel que desempenha ao nível da floculação, apresenta um efeito inibidor da sedimentação, para suspensões muito concentradas. Nestes casos, os flocos encontram-se tão próximos que o fluido que se encontra entre eles é forçado a escoar-se para cima, diminuindo assim a velocidade de queda. A concentração de sedimentos a partir da qual se dá este fenómeno chama-se *concentração de sedimentação inibida*.

A velocidade de queda, W_s [LT^{-1}] pode ser calculada para um determinado meio onde não se distinguem os tipos de partículas existentes, da seguinte forma:

$$(7) \quad W_s = K_I C^m, \quad \text{se } C < C_{HS}$$

$$(8) \quad W_s = K_I C_{HS}^m [1 - K_{L1} (C - C_{HS})^{m_L}], \quad \text{se } C > C_{HS}$$

em que C é a concentração de sedimentos [ML^{-3}], C_{HS} [ML^{-3}] é a concentração a partir da qual a sedimentação começa a ficar inibida, K_L [$L^4M^{-1}T^{-1}$] e K_{L1} [L^3M^{-1}] são duas constantes que dependem do tipo de mineral, m e m_L são constantes que dependem da dimensão e forma da partícula.

2.3.4. Deposição

Grande parte dos modelos de transporte de sedimentos consideram que a deposição e a erosão de sedimentos nunca ocorrem simultaneamente. Assume-se assim que a deposição acontece quando a tensão de corte no fundo é inferior a uma determinada tensão de corte crítica de deposição. A tensão de corte crítica de deposição, depende principalmente do tamanho dos flocos, sendo que flocos maiores apresentam maior probabilidade de permanecer no leito do que flocos mais pequenos (Cancino & Neves, 1999a).

2.3.5. Erosão

A possibilidade de um leito de sedimentos ser erodido é condicionada pela tensão de corte junto ao leito de sedimentos e pelas propriedades coesivas do mesmo, que por sua vez são dependentes da

mineralogia das argilas e de processos geoquímicos e biológicos que ocorrem no fundo. À semelhança do processo de deposição, considera-se que a erosão de sedimentos acontece quando a tensão de corte excede uma tensão de corte crítica de erosão, representativa da tensão efectiva do leito. A tensão de corte crítica de erosão depende da consolidação e da adesão das partículas. A primeira depende da "idade" do depósito e a segunda das propriedades das partículas, nomeadamente dos teores de argilas e de matéria orgânica.

2.4. CONSOLIDAÇÃO

O perfil do leito de sedimentos depende essencialmente da concentração de sedimentos junto ao fundo e da velocidade horizontal da água nessa zona.

Para baixas concentrações os sedimentos depositam-se directamente no leito formando um depósito onde a densidade e a tensão de corte podem aumentar rapidamente com a profundidade, sendo que o depósito principal não é perturbado durante um ciclo de maré, tendo por isso uma densidade mais uniforme (de Clipelle, 1998).

Para ambientes com maiores concentrações, a transição entre a coluna de água e o sedimento é feita por uma suspensão densa, denominada de lama fluida, que dependendo da sua concentração pode ser móvel ou estacionária. A formação desta camada está relacionada com o facto de por vezes a taxa de deposição ser superior à taxa de consolidação ou pela fluidização do leito por acção do escoamento da água junto ao fundo.

A consolidação consiste basicamente na formação de estruturas, ou agregação de sedimentos, gradualmente mais densas, com expulsão das águas intersticiais. O processo pode ser caracterizado pelo colapso de uma partícula para um interstício ocupado por água, que inicialmente suportava o seu peso, sendo esta expelida no sentido ascendente. A consolidação acontece quando a pressão intersticial é superior à hidrostática devido ao peso das partículas sólidas que se encontram acima e às forças de atrito no escoamento em meio poroso, cessando quando estas forem iguais. Este processo é por norma muito lento, isto porque, ao se produzir um perfil vertical de densidade que aumenta com a profundidade, os poros para a água intersticial se escoar diminuem com o aumento da densidade, impedindo maior consolidação das camadas mais profundas.

No entanto, e como visto anteriormente, uma correcta interpretação da dinâmica do perfil de sedimentos é fundamental para a quantificação dos fluxos erosivos, devido à dependência da tensão de corte crítica de erosão relativamente ao estado de consolidação do leito.

2.5. BIOTURBAÇÃO

A actividade biológica de organismos bentónicos, tem nos fluxos de material entre os sedimentos e a coluna de água, uma significativa importância, pois pode, eventualmente, potenciar a mistura, afectando os processos de difusão nos primeiros centímetros do leito, bem como intervir nos processos de deposição e erosão por alteração das propriedades dos sedimentos na interface (e.g. porosidade, coesão).

A fauna existente neste compartimento, no caso do estuário do Tejo, é constituída principalmente por espécies sedentárias como moluscos, na sua maioria bivalves, anelídeos (e.g. poliquetas) por artrópodes (e.g. *amphipoda*, *decapoda*) e equinodermes (Gaudêncio & Guerra, 1994).

Estes organismos causam perturbações nos sedimentos essencialmente devido ao seu movimento em busca de alimento e abrigo dos predadores (Boudreau, 1997), modificando a microtopografia do fundo e criando estruturas sedimentares biogénicas através da agregação dos flocos (algumas espécies incluem nas suas fezes resíduos de digestão que possuem propriedades coesivas); formando caminhos; construindo todo o tipo de poços, tubos, túneis (i.e. biorrigação), pequenas elevações entre outros (Graf & Rosenberg, 1997). Riedel *et al* (1997), em experiências com sedimentos contaminados com arsénio, demonstrou que a actividade de 'escavação' da poliqueta *Nereis succinea* aumentava num factor de cinco os fluxos de arsénio. Na continuação dessas experiências detectou que esta influência dependia, além do tipo de fauna, da forma desta se alimentar e do seu tipo de actividade.

Em termos de alimento, este pode ser encontrado na lama de sedimentos, ou na suspensão aquosa acima desta. Por exemplo, alguns bivalves que se encontram enterrados nos sedimentos, sugam, através de 'tubos', a lama em seu torno, filtrando-a e retirando-lhe matéria orgânica e os nutrientes necessários para se alimentar. Outros utilizam 'tentáculos' para atingirem a coluna de água e a filtrarem (Goldman & Horne, 1983).

2.6. DIAGÉNESE

O termo geológico que define diagénese refere-se ao processo pelo qual um determinado sedimento, após a sua deposição, se transforma em rocha sedimentar, formando um contínuo com o metamorfismo (conjunto de fenómenos que provocam alterações na composição e estrutura das rochas por aplicação de altas pressões e temperaturas). Apesar de alguns dos processos descritos acima, como a consolidação e a bioturbação, serem normalmente incluídos como parte integrante da diagénese, optou-se por distinguir destes as reacções químicas e biológicas que ocorrem nos sedimentos, nomeadamente ao nível da decomposição da matéria orgânica e do consumo de oxigénio dissolvido nas águas intersticiais. Estas

águas são um importante indicador, uma vez que funcionam como veículo para os compostos (e.g. nutrientes, contaminantes) e como meio de reacção.

Na camada superficial dos sedimentos, a decomposição da matéria orgânica por microrganismos esgota o oxigénio dissolvido na água intersticial. Se o fluxo difusivo do oxigénio, a partir da superfície não for suficiente para satisfazer o seu consumo, os microrganismos passam a consumir outros compostos por forma a continuarem a degradação. Começam então por utilizar nitratos, reduzindo-os. Esgotados estes rapidamente, passam a usar como fonte os óxidos de manganês e de ferro, mudando em seguida para os sulfatos, abundantes nestes ambientes. A decomposição faz-se então por intermédio de bactérias sulfatoredutoras produzindo ácido sulfídrico. Atingindo-se condições anóxicas, o processo de obtenção de energia por parte das bactérias, passa a ser efectuado através da fermentação, com a respectiva produção de metano.

Os processos diagénicos regulam em grande medida as condições químicas e físicas dos sedimentos, levando uma estratificação vertical, caracterizada pela concentração de oxigénio dissolvido. A diminuição do oxigénio dissolvido na água intersticial faz com que os óxidos de ferro e manganês se reduzam (Fe(III) a Fe(II)), provocando a libertação dos metais a estes ligados. Os metais livres difundem-se, então, para as camadas superiores. Se estas contiverem ainda oxigénio, os metais são readsorvidos ou coprecipitam com óxidos de ferro e manganês. O mesmo pode acontecer quando em situações de elevados fluxos erosivos, os metais são de novo remobilizados para zonas oxigenadas e dissolvidos na coluna de água, tornando-se mais disponíveis.

A formação de metano no processo de fermentação, pode levar à acumulação deste gás em bolsas no seio dos sedimentos. Estas bolhas, ao atingirem uma pressão crítica, podem rebentar provocando quer o aumento dos processos difusivos quer, possivelmente, a ressuspensão de sedimentos para a coluna de água, com todas as implicações associadas.

3. ARSÉNIO EM ESTUÁRIOS

O arsénio (As) é um contaminante comum na maioria dos estuários e sistemas costeiros em todo o mundo (Sanders *et al.*, 1994). O facto da Agência de Protecção Ambiental Americana (EPA) ter recentemente proposto a redução dos valores limite de arsénio na água para consumo humano, reflecte, de certa forma, as preocupações acerca da toxicidade deste elemento, bem como a detecção, nos últimos anos, de novas espécies em diferentes compartimentos do seu ciclo biogeoquímico, demonstra o crescente interesse da comunidade científica no seu estudo (Bettencourt, 2001).

Como para qualquer outro poluente, é necessário conhecer as interações físicas, químicas e biológicas específicas do arsénio no ambiente, de modo a que se possa quantificar e desenvolver uma percepção determinística dos processos biogeoquímicos que controlam o seu transporte em sistemas estuarinos.

3.1. USOS E EMISSÕES

Este metalóide é sobretudo um subproduto da metalurgia dos materiais não ferrosos (Cu, Pb, Zn, Au, Co). São conhecidos usos de compostos arsenicais na agricultura, através de pesticidas e herbicidas, no fabrico de ligas metálicas (chumbo e chumbo+antimónio) para chumbos de caça e baterias, na electrónica (semicondutores), na indústria de vidro, como preservativo de madeiras, na indústria de curtumes e têxteis, na pecuária (aditivos alimentares), e na medicina veterinária e na indústria naval, como algicida (Bettencourt, 1990).

As principais emissões são devidas à metalurgia de materiais não ferrosos, na produção de energia a partir de combustíveis fósseis, na manufactura e aplicação de herbicidas, pesticidas e preservativos de madeira e detergentes fosfatados (Bettencourt, 1990).

O arsénio no estuário do Tejo, é um caso de contaminação crónica, resultante principalmente das emissões devidas ao processamento de arsenopirite no complexo da QUIMIGAL, situado na margem Sul do estuário, no Barreiro (Bettencourt, 1990). Esta actividade cessou em 1987, após 36 anos de funcionamento, tendo sido estimada uma emissão média de 700 toneladas de arsénio por ano, que chegaram ao estuário, por descarga directa, deposição atmosférica ou pelas escorrências nas zonas circundantes, durante os anos que o *smelter* se encontrou a funcionar (EUROSAM – Task 8, 2000). Outras rotas de entrada no estuário são a descarga do Rio Tejo e fontes difusas com origem na exploração agrícola intensiva a montante recorrente a pesticidas e herbicidas com compostos arsenicais.

3.2. BIOGEOQUÍMICA ESTUARINA DO ARSÉNIO

3.2.1. Especiação

A especiação espacial e temporal do arsénio depende de processos químicos, nomeadamente mudanças nas condições redox, e também biológicos, por exemplo, consumo e transformação pelo fitoplâncton. A forma de arsénio inorgânico predominante em estuários é o arseniato¹. O arsenito², a forma inorgânica reduzida, e duas formas metiladas, o monometilarsénio(MMA) e o dimetilarsénio (DMA) encontram-se igualmente presentes. Outras formas mais complexas podem aparecer mas em concentrações muito reduzidas e não detectáveis pelos métodos mais comuns.

O arseniato, devido às semelhanças com o fosfato, é consumido por organismos autotróficos juntamente com este, interferindo com as funções principais do fosfato dentro da célula, nomeadamente a fosforilação oxidativa e a produção de ATP. Assim, quando a razão arseniato/fosfato é relativamente alta, a toxicidade do arseniato para o fitoplâncton é mais provável (Sanders *et al.*, 1994). O arsenito é a forma inorgânica mais estável em ambientes redutores tais como águas anóxicas ou sedimentos, podendo no entanto esta predominância ser afectada pela actividade biológica (Bettencourt, 1990). As espécies metiladas são produzidas biologicamente, quer por metilação de arsénio inorgânico, quer por degradação de compostos organoarsenicais tais como a arsenocolina ou a arsenobetaina (Hanaoka *et al.*, 1987 in Sanders *et al.*, 1994).

A toxicidade do arsénio pode variar em várias ordens de grandeza dependendo essencialmente da sua especiação. A toxicidade das formas organoarsenicais é, de um modo geral, várias ordens de grandeza inferior à das formas inorgânicas(Bettencourt, 1990). Estudos realizados em áreas onde os sedimentos se encontram muitos contaminados por arsénio e por outros metais indicaram reduções significativas na abundância de poliquetas, bivalves e crustáceos (Clark, 1997 in Portela, 1997). Este é um exemplo de um contaminante que tem o seu impacte primário na base da cadeia alimentar, com efeito em cascata até aos níveis tróficos superiores (Sanders *et al.*, 1994).

3.2.2. Interacções com a fase sólida

As interacções com a fase sólida constituem, sem dúvida, o processo chave na translocação das diferentes formas de arsénio no ambiente (Bettencourt, 1990).

A adsorção à superfície das argilas e a coprecipitação com os óxidos hidratados de ferro e manganês, tendem a ser privilegiados como mecanismos de remoção do arsénio na fase líquida (Holm *et al.*, 1979 in

¹ Arseniato: AsO_4H_3

² Arsenito: AsO_3H_3

Bettencourt, 1990). Uma vez associado à fase sólida o arsénio é controlado pelos mecanismos sedimentares característicos do estuário e regulado pelas condições químicas do meio.

Bettencourt *et al.*, (2001) mediu perfis verticais de concentrações de arsénio dissolvido nas águas intersticiais nos sedimentos do estuário do Tejo, calculando fluxos difusivos actuais, do sedimento para a coluna de água, significativos, cerca de 17 toneladas/ano, considerando no entanto que, processos que não unicamente a difusão, como a advecção (ressuspensão física de sedimentos ou consolidação de sedimentos com fluxos de água intersticial ascendentes) e bioturbação (macrofauna, diagénese) podem influenciar os fluxos para a coluna de água, reforçando igualmente a necessidade de compreender as interacções com o ferro neste meio. Estes fluxos são resultantes do equilíbrio dos sedimentos contaminados com a coluna de água, após o fecho da unidade de processamento de arsenopirite no Barreiro.

Assim, as variações dinâmicas da forma química do arsénio afectam a sua disponibilidade e a sua toxicidade para com os organismos aquáticos, devendo por isso qualquer estudo dos potenciais impactes do arsénio considerar a sua especiação, e a influência desta no seu transporte.

4. MODELAÇÃO DO TRANSPORTE DE POLUENTES EM ESTUÁRIOS: APLICAÇÃO AO ARSÉNIO

4.1. INTRODUÇÃO

Do ponto de vista da modelação do transporte de poluentes identificam-se uma série de processos (Figura 4.1) relativamente bem conhecidos, que uma vez interligados permitirão simular o comportamento de contaminantes à escala estuarina. Incluem-se neste modelo o transporte na coluna de água das fases dissolvida e particulada; a adsorção e desadsorção do contaminante na coluna de água e no leito de sedimentos; a deposição e erosão de sedimentos contaminados; os fluxos advectivos, difusivos e erosivos de água intersticial contaminada dos sedimentos para a coluna de água; a consolidação do leito de sedimentos (influência no transporte advectivo no fundo); bioturbação (influência no transporte difusivo no fundo); o transporte da fase dissolvida na água intersticial no interior do leito; o transporte difusivo da fase particulada no leito de sedimentos.

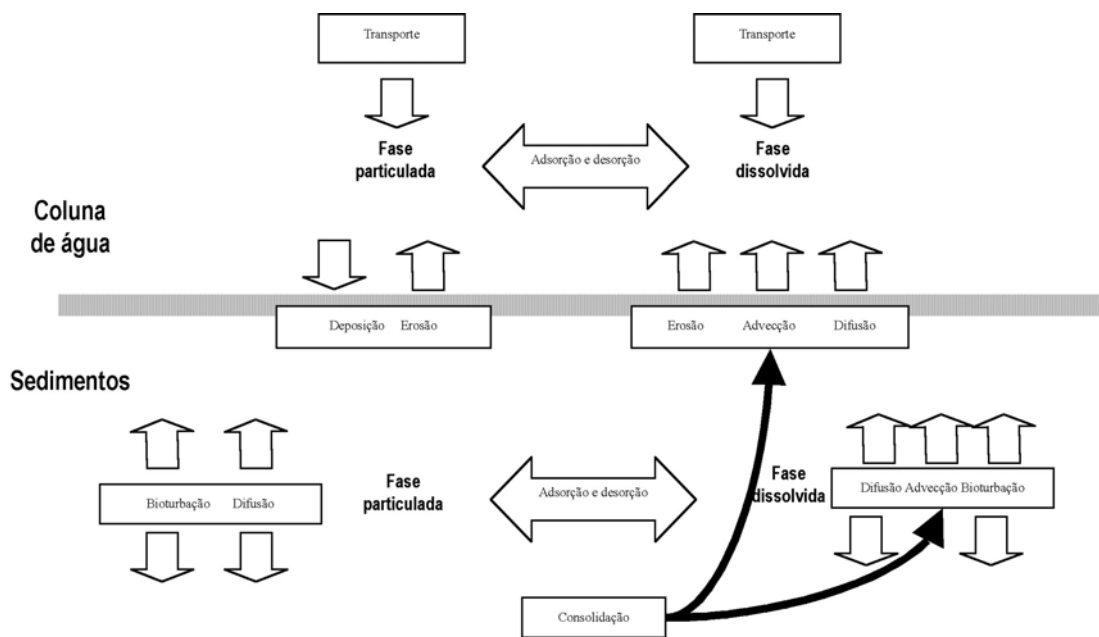


Figura 2 - Processos envolvidos na modelação do transporte de poluentes em meios estuarinos

Para a modelação do transporte de poluentes no estuário recorrer-se-á a um sistema integrado de modelos matemáticos, MOHID 2000, desenvolvido pela equipa de investigação do Prof. Ramiro Neves, que tem por base um modelo hidrodinâmico, descrito em anexo (Anexo 1). Este sistema encontra-se implementado em FORTRAN 95 segundo uma filosofia de programação orientada por objectos, sendo

que a sua estrutura modular permite o seu desenvolvimento e a sua utilização de uma forma facilmente adaptável ao sistema que se pretende simular (Anexo 2).

4.2. CONDIÇÕES FRONTEIRA

A interpretação do transporte num modelo matemático requer que sejam conferidas ao modelo condições fronteira apropriadas (a superfície livre, o fundo e fronteiras laterais fechadas, móveis ou abertas), onde podem ser impostos valores das propriedades ou fluxos de entrada ou saída, de acordo com a tipologia da fronteira.

As fronteiras móveis são fronteiras fechadas cuja posição varia no tempo, por exemplo, zonas de cobertura/descobertura devido à variação do nível da água nos movimentos de maré. Nestas, e à semelhança das fronteiras fechadas, consideram-se que os fluxos são nulos. Assim sendo, qualquer fluxo entre terra e água, como por exemplo o rio, é calculado como uma descarga, podendo esta conter propriedades hidrodinâmicas, como a quantidade de movimento, ou propriedades da água, como matéria particulada em suspensão, salinidade, cargas poluentes, etc..

Neste trabalho, considera-se igualmente que os fluxos de arsénio na superfície livre, entre a coluna de água e a atmosfera, são nulos, não sendo por agora um parâmetro decisivo na modelação do transporte no estuário, apesar da possibilidade de serem introduzidos.

À fronteira aberta corresponde o oceano, onde é imposto o nível da superfície livre, calculado a partir das componentes harmónicas da maré. A onda de maré é propagada para o interior do estuário pelo modelo hidrodinâmico. No caso de a simulação incluir os efeitos da densidade da água, também os perfis de temperatura e salinidade teriam que ser impostos.

O fundo, deixa de certo modo de ser uma fronteira sólida, correspondendo a um sub-modelo, acoplado ao sistema principal, que inclui dois importantes processos na modelação do transporte de poluentes. O primeiro corresponde à ligação ao modelo de transporte de sedimentos, calculando-se o balanço erosão/deposição de sedimentos, logo dos sedimentos contaminados correspondentes à fase particulada do poluente. O segundo processo diz respeito à consolidação do leito e ao transporte das fases particulada e dissolvida dos poluentes nos sedimentos e nas águas intersticiais, respectivamente.

4.3. MODELO DE TRANSPORTE DE POLUENTES NA COLUNA DE ÁGUA

Como referido anteriormente, os poluentes em zonas de estuário distribuem-se pela forma dissolvida e pela forma particulada. Por exemplo, e focando o caso do arsénio, por este ser o poluente em estudo

neste trabalho, o transporte da fase dissolvida na coluna de água pode ser interpretado pela equação de advecção-difusão:

$$(9) \quad \frac{\partial(As_D)}{\partial t} + \frac{\partial(uAs_D)}{\partial x} + \frac{\partial(vAs_D)}{\partial y} + \frac{\partial(wAs_D)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(\epsilon_x \frac{\partial As_D}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\epsilon_y \frac{\partial As_D}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\epsilon_z \frac{\partial As_D}{\partial z}) + (F - P)$$

em que As_D [ML⁻³] é concentração de arsénio dissolvido, t é o tempo[T], u, v, w são as componentes da velocidade [LT⁻¹] nas direcções x, y, z respectivamente, $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ são os coeficientes de difusão turbulenta [L²T⁻¹] nas mesmas direcções. A resolução desta equação pelo modelo é efectuada tendo por base o campo de velocidades calculado pelo modelo hidrodinâmico. Condições fronteira apropriadas terão de ser consideradas em relação ao leito de sedimentos, nomeadamente os fluxos de água intersticial $F(As_D)_b$ [MT⁻¹], que serão descritos adiante; e à superfície livre, sendo que nesta se impõem um fluxo nulo $F(As_D)_\xi$, por se considerar que a deposição é pouco importante e porque o arsénio não se perde por evaporação.

$$(10) \quad N(z_b, t) = F(As_D)_b = F_{ADV}(As_D)_b + F_{DIF}(As_D)_b + F_{ERO}(As_D)_b$$

$$(11) \quad N(z_\xi, t) = F(As_D)_\xi = 0$$

em que b corresponde à fronteira no leito de sedimentos e ξ à superfície livre. A fase particulada, As_p [ML⁻³], por se encontrar associada aos sedimentos em suspensão, está sujeita aos processos de sedimentação, pelo que é incluído na componente vertical advectiva o termo respectivo (velocidade de queda, w_s [LT⁻¹]).

$$(12) \quad \frac{\partial(As_p)}{\partial t} + \frac{\partial(uAs_p)}{\partial x} + \frac{\partial(vAs_p)}{\partial y} + \frac{\partial((w+w_s)As_p)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(\epsilon_x \frac{\partial As_p}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\epsilon_y \frac{\partial As_p}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\epsilon_z \frac{\partial As_p}{\partial z}) + (F - P)$$

O fecho desta equação é efectuada estabelecendo-se um fluxo relativo ao balanço deposição/erosão de sedimentos contaminados na fronteira junto ao fundo $F(As_p)_b$ [MT⁻¹], que será igualmente descrito adiante, e fluxos nulos $F(As_p)_\xi$ na superfície da coluna de água.

$$(13) N(z_b, t) = F(As_P)_b = F(As_P)_{ERO} - F(As_P)_{DEP}$$

$$(14) N(z_\xi, t) = F(As_P)_\xi = 0$$

4.3.1. Distribuição entre fases

O termo $(F-P)$, relativo às fontes e aos poços, corresponde à variação da concentração do contaminante por processos que não o transporte físico, nomeadamente a transferência entre as fases dissolvida e particulada. Esta transferência pode ser simulada utilizando um modelo simples, em que se calculam os fluxos entre as duas fases dependendo do afastamento ao equilíbrio, imposta pelo coeficiente de partição, k_d , e tendo em conta que o equilíbrio não se estabelece instantaneamente mas a uma certa taxa de transferência, k_{DP} [T^{-1}].

$$(15) \frac{\partial As_D}{\partial t} = k_{DP}(r_D As_P - r_P As_D)$$

$$(16) \frac{\partial As_P}{\partial t} = k_{DP}(r_P As_D - r_D As_P)$$

em que $\frac{\partial As_D}{\partial t}$ e $\frac{\partial As_P}{\partial t}$ são os fluxos de arsénio dissolvido e particulado [$ML^{-3}T^{-1}$] transferido para a fase sólida e líquida, respectivamente, r_D e r_P são as fracções de arsénio dissolvido e arsénio particulado assumidas como condição de equilíbrio.

Nota de orientação do trabalho

No caso em que se assume um coeficiente de partição variável de acordo com as condições de salinidade, como analisado anteriormente (eq. 6), e utilizando coeficientes específicos do local, temos tal como numa aplicação desta formulação no âmbito do programa *European Salt Marshes Modelling* (EUROSAM-Task 8, 2000), para o estuário do Tejo, a seguinte expressão:

$$(17) \ln k_d = -14.505 \ln(S + 1) + \ln 0.4118$$

Em análise, verifica-se que o arsénio adsorvido nos sedimentos em suspensão tende a dissolver-se à medida que os sedimentos são transportados para o mar, isto é, com o aumento da salinidade. Para o estuário do Tejo, e tendo em conta que a salinidade neste estuário varia entre 0 e 36‰, observam-se variações na distribuição entre 70-80% para a fase dissolvida e 19-29% para a fase particulada. Estes valores indicam uma variação do coeficiente inferior a 10%, o que parece indicar que, provavelmente, a modelação da variação do coeficiente de partição, apesar de essencial, não será o parâmetro controlador do transporte de arsénio.

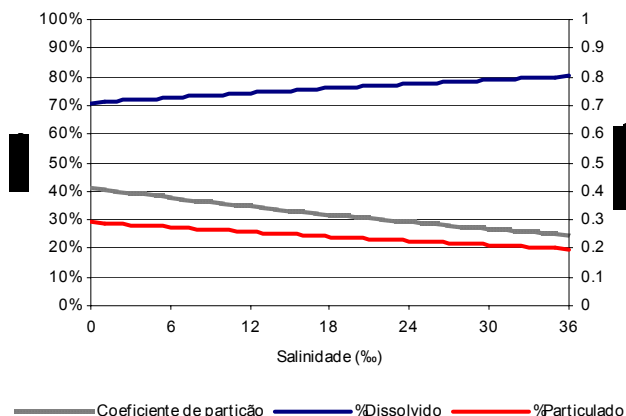


Gráfico 4.1 – Variação da distribuição de arsénio entre a fase dissolvida e particulada com a salinidade

Optou-se assim por direccionar o estudo para outros processos ocorrentes no estuário, considerando-se um coeficiente de partição constante, deixando a questão da variação deste para uma análise de sensibilidade ao modelo de transporte de poluentes quando este se encontrar numa fase mais desenvolvida.

4.4. MODELO DE TRANSPORTE DE SEDIMENTOS

O modelo de transporte de sedimentos é utilizado, como referido, para o transporte da fase particulada associada aos sedimentos. Este modelo baseia-se essencialmente na descrição efectuada no capítulo 2.3, para o transporte de sedimentos em meio estuarino, comportando os processos aí descritos como a floculação, sedimentação, deposição e erosão.

O transporte de sedimentos coesivos na coluna de água é calculado através da resolução da equação de advecção-difusão, semelhante à da fase particulada dos poluentes.

$$(18) \frac{\partial(C_s)}{\partial t} + \frac{\partial(uC_s)}{\partial x} + \frac{\partial(vC_s)}{\partial y} + \frac{\partial((w + w_s)C_s)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(\epsilon_x \frac{\partial C_s}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\epsilon_y \frac{\partial C_s}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\epsilon_z \frac{\partial C_s}{\partial z})$$

em C_s é a concentração de sedimentos. Esta equação admite que os sedimentos são conservativos e que apresentam um movimento relativo à coluna de água, descrito pela velocidade de queda. As condições de fronteira são impostas pela definição de um fluxo no fundo, F_b [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$], correspondente ao balanço entre a erosão, F_{ERO} [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$], e a deposição F_{DEP} [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$], e por um fluxo nulo na superfície livre, F_ξ [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$].

$$(19) N(z_b, t) = F_b = F_{ERO} - F_{DEP}$$

$$(20) N(z_\xi, t) = F_\xi = 0$$

O algoritmo de cálculo utilizado para determinar o fluxo de deposição de sedimentos é o proposto por Krone, em 1962, que relaciona uma probabilidade de deposição de uma partícula com o fluxo de deposição F_{DEP} , para calcular a massa de sedimentos que se depositam M_D [ML^{-2}]:

$$(21) \begin{cases} \frac{dM_D}{dt} = (Cw_s)_B \left(1 - \frac{\tau}{\tau_D}\right) & \text{se } \tau < \tau_D \\ \frac{dM_D}{dt} = 0 & \text{se } \tau > \tau_D \end{cases}$$

em que τ é a tensão de corte junto ao fundo [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$], τ_D [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$] é a tensão de corte crítica de deposição, $_B$ significa 'junto à interface coluna de água - sedimento'.

Tal como para a deposição, considera-se que a erosão acontece quando a tensão de corte junto ao fundo é superior a uma tensão de corte crítica de erosão. O algoritmo clássico para calcular o fluxo erosivo F_{ERO} , e a correspondente massa erodida por unidade de área num determinado período de tempo, M_E [ML^{-2}] é atribuído a Partheniades, em 1965:

$$(22) \begin{cases} \frac{dM_E}{dt} = E \left(\frac{\tau}{\tau_E} - 1 \right) & \text{se } \tau > \tau_E \\ \frac{dM_E}{dt} = 0 & \text{se } \tau < \tau_E \end{cases}$$

onde τ é a tensão de corte junto ao fundo [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$], τ_E é a tensão de corte crítica de erosão [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$] e E uma constante de erosão [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$], que depende das características físico-químicas dos sedimentos.

4.5. A INTERFACE COLUNA DE ÁGUA-SEDIMENTO

4.5.1. Conceptualização e Estruturação

A modelação dos processos ocorrentes no fundo do estuário assentam em grande parte na interpretação dos fenómenos ocorrentes na interface coluna de água – sedimento, pelo que a estrutura da separação entre estes dois meios assenta na criação de uma interface de ligação entre a coluna de água e os sedimentos, que na prática compila a informação relativa às trocas entre os dois compartimentos. Esta interface diz respeito a uma camada de sedimentos fina com um carácter transiente, dependente dos processos de erosão e deposição, numa escala temporal associada aos processos hidrodinâmicos e de transporte na coluna de água. A função separativa desta camada permite dissociar os processos que ocorrem no depósito sedimentar a uma escala mais lenta e a profundidades mais elevadas, “filtrando as altas frequências” da erosão e deposição, dando lugar à consolidação dos sedimentos. A fim de se conseguir este filtro, considera-se que esta camada apresenta uma elevada porosidade, pretendendo simular sedimentos recentemente depositados, podendo por isso se chamar de camada fofa (*fluf layer*), e que mantém essa propriedade constante ao longo do tempo. Considera-se assim que ao se depositarem, os sedimentos tomam a sua posição na estrutura da camada arrastando consigo material dissolvido, por forma a que a porosidade se mantenha constante. O processo de erosão é efectuado de forma semelhante: a ressuspensão de sedimentos implica igualmente o arrastamento de material dissolvido para a coluna de água.

4.5.2. Evolução da interface coluna de água - sedimento

O modelo de transporte de sedimentos calcula em cada passo temporal a massa de sedimentos, M_E [M], que é ressuspendida ou a massa de sedimentos, M_D [M], que se depositou. Tendo em conta que a

porosidade da interface se mantém constante, a variação da sua espessura, Δh_{fluf} [L] é dada pela seguinte expressão:

$$(23) \Delta h_{fluf} = \frac{M_D - M_E}{\rho_{fluf} \times \acute{A}rea}$$

em que ρ_{fluf} [ML⁻³] é a densidade da camada fofa (vista como um meio composto por sedimentos e água intersticial). Dada a possibilidade de esta camada ser erodida na sua totalidade em períodos de velocidades de escoamento (enchente ou vazante) mais acentuados, considera-se que a camada mantém uma espessura mínima nessa eventualidade e enquanto não voltar a existir deposição.

De forma semelhante, evolui a fase particulada do poluente que se pretende modelar. Por conveniência, e contrariamente à forma como usualmente se representam concentrações de propriedades, quer se encontrem na forma particulada quer na dissolvida, optou-se por estruturar o cálculo destas concentrações e da sua evolução, com base num volume de controlo de sedimento húmido, isto é: massa da propriedade por volume ocupado por sedimentos e água intersticial.

Assim, inicializando-se as concentrações, pode determinar-se a massa da propriedade (arsénio particulado) que se encontra na camada fofa e a evolução da mesma através da expressão:

$$(24) M_{fluf} = C(As_p) \times h_{fluf} \times \acute{A}rea + M_D(As_p) - Ratio(As_p / Sed) \times M_E$$

em que $Ratio(As_p / Sed)$ é a razão mássica entre arsénio particulado e sedimento húmido obtida por:

$$(25) Ratio(As_p / Sed) = \frac{M_{fluf}(As_p)}{h_{fluf} \times \rho_{fluf} \times \acute{A}rea}$$

Note-se que a deposição de arsénio particulado é obtida através do cálculo de um fluxo convectivo vertical por sua vez calculado com base na concentração de matéria particulada em suspensão junto ao fundo, como descrito no capítulo 2.3.3.

4.6. MODELAÇÃO DO COMPARTIMENTO SEDIMENTAR

A camada fofa, como referido, controla a separação entre o sistema dinâmico acima dela, com movimentos de maré, deposição e erosão de sedimentos, relativamente ao compartimento sedimentar abaixo, onde os processos ocorrem com uma escala temporal bastante mais elevada. Considera-se igualmente que os sedimentos se encontram sempre saturados em água.

O leito de sedimentos, em ambientes aquáticos, tem que ser interpretado obviamente nas suas duas componentes: o sedimento seco propriamente dito e a água intersticial que ocupa os espaços vazios entre os sedimentos. Os poluentes, à semelhança do que acontece na coluna de água, encontram-se distribuídos nestes dois sistemas, de acordo com as condições ambientais específicas, quer para o tipo de partícula, quer para o tipo de contaminante. Por forma a modelar o transporte do poluente neste meio, é necessário compreender os parâmetros que implicam esse transporte de acordo com o “compartimento”, ou forma, em que o poluente se encontra, bem como a transferência entre as duas fases.

A camada fofa, como referido, controla a separação entre o sistema dinâmico acima dela, com movimentos de maré, deposição e erosão de sedimentos, relativamente ao compartimento sedimentar abaixo. Para modelar o desfasamento de escalas temporais a integração no tempo dos fenómenos ocorrentes nos sedimentos é efectuada com passos bastante superiores aos processos dependentes da hidrodinâmica.

Para este modelo interessam principalmente os processos ocorrentes nas primeiras dezenas de centímetros do leito de sedimentos, pelo que a maiores profundidades a ocorrência destes é suficientemente lenta para se poder considerar como uma fronteira fechada.

A importância de modelar a compactação dos sedimentos do fundo, prende-se com o facto de este fenómeno induzir a expulsão da água intersticial contida entre os sedimentos. Este movimento vertical da água pode eventualmente resultar num fluxo significativo de contaminantes presente na mesma para a coluna de água sobrenadante. Considera-se neste modelo que a velocidade de consolidação do leito corresponde à velocidade da água no seio deste, com sinal contrário. Isto permite a criação de um campo de velocidades da água no fundo que, aplicado ao modelo de transporte e representando o termo advectivo, permitirá calcular o fluxo correspondente de contaminantes dissolvidos para a coluna de água. O transporte será calculado como sendo unidimensional e, obviamente, sobre o eixo vertical.

Para além do transporte advectivo, há que considerar ainda o termo difusivo do movimento vertical da água intersticial, bem como o transporte difusivo da fase particulada. A bioturbação é um mecanismo importante neste tipo de estudo, uma vez que pode aumentar a difusividade em algumas ordens de

grandeza, devido à actividade de organismos (alimentação, deslocamento e abrigo) que habitam nas camadas superficiais dos sedimentos.

4.6.1. Consolidação

A modelação da consolidação dos sedimentos é efectuada através da divisão do leito abaixo da camada fofa em várias camadas e baseia-se na redução da porosidade de acordo com um determinado tempo de decaimento, no fim do qual o volume de vazios, preenchidos com água, será igual a um valor preestabelecido como característico de sedimentos consolidados. Note-se que a porosidade destas camadas é inferior à da camada fofa e diminui com a profundidade. Assim a variação da porosidade pode ser dada por:

$$(26) \quad \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left(\frac{\phi_{\text{estacionário}} - \phi}{t_{\text{decaimento}}} \right)$$

em que, $\frac{\partial \phi}{\partial t}$ é a variação da porosidade ao longo do tempo, $\phi_{\text{estacionário}}$ é a porosidade nos sedimentos em condições estacionárias (sedimento consolidado) e $t_{\text{decaimento}}$ [T] o termo de decaimento para a consolidação.

Esta variação da porosidade é relativa à expulsão de água intersticial de uma determinada camada. Considerando-se que a velocidade com que essa água se desloca devido à consolidação é igual à velocidade de compactação da camada, mas com sinal contrário, e tendo em conta que a porosidade é dada pelo volume de água existente num volume de controlo constituído por sedimento e água, temos que, para uma área da célula de controlo constante, a variação da porosidade é obtida por:

$$(27) \quad \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial \left(\frac{h_a}{h_a + h_{\text{sed}}} \right)}{\partial t}$$

em que h_a é altura de água [L] presente numa camada, h_{sed} é altura de sedimento seco [L] na mesma camada. Estas duas alturas somadas correspondem à espessura da camada, h [L] e podem ser obtidas através do conhecimento da porosidade da camada.

Assim, derivando a expressão 27, (Anexo 3), obtém-se que a velocidade de consolidação da camada é igual à variação da altura de água na camada ao longo do tempo:

$$(28) \quad \frac{\partial h_a}{\partial t} = \frac{(h_a + h_{sed})^2}{h_{sed}} \left[\frac{\phi_{estacionário} - \phi}{t_{decaimento}} \right]$$

Aplicando esta variação a um referencial com origem na face inferior de uma determinada camada, tem-se que a velocidade de consolidação $u(k_i)$ [LT^{-1}] da face superior é obtida pelo seguinte algoritmo:

$$(29) \quad u(k_i)^{t+\Delta t} = \frac{(h(k_{i-1})^t)^2}{h'_{sed}} \left[\frac{\phi_{estacionário} - \phi(k_{i-1})^t}{t_{decaimento}} \right]$$

sendo relativa à camada k_{i-1} compreendida entre as faces k_i e k_{i-1} .

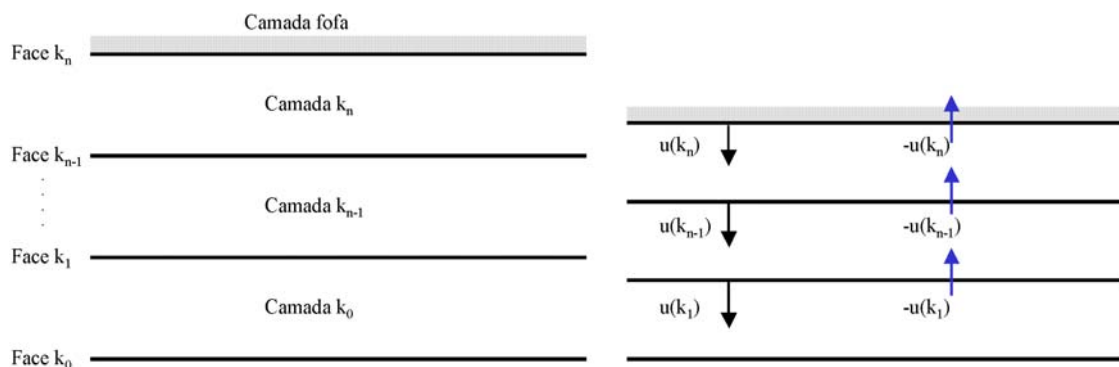


Figura 3 – Esquema da divisão do leito sedimentar em camadas e do processo de consolidação (u = velocidade de consolidação)

Como referido anteriormente, a deposição e a erosão de sedimentos na camada fofa é um processo bastante mais rápido que a consolidação. No entanto, em zonas do estuário onde haja balanço de deposição de sedimentos positivo, é natural que estes, por sobreposição com sedimentos recentemente depositados, consolidem. A modelação deste processo assenta na transferência de sedimento seco da camada fofa para a camada abaixo, com base na integração com um passo temporal elevado da ordem do período entre a baixa-mar e a preia-mar. Considera-se assim que a quantidade de sedimentos que consolida é igual a uma percentagem do total (T_c) existente na camada fofa, resultante do balanço de

deposição/erosão numa determinada célula, quando esse balanço for positivo em termos de deposição. Pretende-se simular assim que, no passo de integração, em média, os sedimentos estiveram cobertos por outros recentemente depositados. Assim o depósito recente substitui na camada fofa o depósito mais antigo que consolida, sendo este transferido para a camada inferior que apresenta uma porosidade mais reduzida. Torna-se então necessário corrigir a velocidade de consolidação da face superior (k_n), sendo n o número de camadas, devido à transferência de sedimentos da camada fofa para a camada inferior. À semelhança do considerado no processo de deposição, os sedimentos transferidos para a camada inferior, tomam a porosidade desta, resultando daí um termo de retardação da velocidade de consolidação da camada k_n , quantificado da seguinte forma:

$$(30) \quad u(k_n)^{t+\Delta t} = u(k_n)^t + \frac{\text{Consolidação}}{(1 - \phi(k_{n-1})^t) \times \Delta t}$$

em que,

$$(31) \quad \text{Consolidação} = h_{sed}^{t+\Delta t} \times T_c (\%)$$

Obtidas as velocidades de consolidação de cada camada, calcula-se a espessura das mesmas da seguinte forma:

$$(32) \quad h(k_{i-1})^{t+\Delta t} = h(k_{i-1})^t + \Delta t \times u(k_i)$$

Como visto este algoritmo para o cálculo da velocidade assenta no decaimento da porosidade. No entanto, verificou-se que na resolução das equações de evolução da porosidade e da velocidade em paralelo surgiam inconsistências numéricas (Anexo 3), pelo que se optou por impor o cálculo da porosidade numa determinada camada a partir da relação entre espessura total (eq.32) e espessura de sedimento seco (constante).

$$(33) \quad \phi(k_i)^{t+\Delta t} = \frac{h(k_i)^{t+\Delta t} - h_{sed}(k_i)^{t+\Delta t}}{h(k_i)^{t+\Delta t}}$$

4.7. MODELO DE TRANSPORTE NO LEITO DE SEDIMENTOS

O modelo de transporte de poluentes no leito de sedimentos é distinto relativamente à fase em que o contaminante se encontra. A fase dissolvida na água intersticial é transportada segundo uma componente advectiva, dada pelo campo de velocidades da água criado pela consolidação, e segundo uma componente difusiva, dependente dos gradientes de concentração, que pode eventualmente ser afectada pela bioturbação. O transporte da fase particulada adsorvida nos sedimentos depende essencialmente dos processos de difusão destes, potenciados pela bioturbação, e talvez de forma mais importante pelo equilíbrio químico com a fase dissolvida.

4.7.1. Fase particulada

Como referido o transporte da fase particulada no leito é efectuado por difusão, considerando-se que este é apenas relevante no eixo vertical e pode ser interpretado da seguinte forma:

$$(34) \quad \frac{\partial A s_p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_z \frac{\partial A s_p}{\partial z} \right] + (F - P)$$

onde $A s_p$ é a razão de massa de arsénio particulado por massa de sedimento seco, D_z é a difusividade [$L^2 T^{-1}$] nos sedimentos, que depende da bioturbação, como será visto mais adiante, $(F - P)$ diz respeito à partição entre a fase particulada e dissolvida, que se processa de forma semelhante à na coluna de água, considerando um coeficiente de partição apropriado. (Nota: O algoritmo implementado para modelar a transferência entre as fases particulada e dissolvida é diferente do implementado na coluna de água, uma vez que se utilizam passos de integração muito elevados, a solução numérica instabiliza, tendo-se aplicado um algoritmo semi-implícito por forma a resolver essa instabilidade – Anexo 4).

As trocas da fase particulada entre o fundo e a coluna de água são condicionadas pelo balanço de erosão e deposição de sedimentos sendo controladas pela camada fofa ($z = z_0$).

$$(35) \quad N(z_0, t) = F(A s_p)_b = F(A s_p)_{DEP} - F(A s_p)_{ERO}$$

em que $F(As_p)_{ERO}$ e $F(As_p)_{DEP}$ são os fluxos de arsénio particulado [MT^{-1}] relativos aos fluxos de sedimentos erodidos, F_{ERO} [$ML^{-2}T^{-1}$], e depositados, F_{DEP} [$ML^{-2}T^{-1}$], respectivamente. As concentrações de arsénio particulado na camada da coluna de água junto ao fundo e na camada superficial do leito de sedimentos são actualizadas tendo em conta o balanço destes fluxos.

Relativamente ao processo de consolidação da camada fofa, aquando da transferência de sedimentos para a camada abaixo existe igualmente transferência de arsénio particulado, de forma concordante, dada pela razão $Ratio(As_p / Sed)$.

4.7.2. Fase dissolvida

No que diz respeito à fase dissolvida, o seu transporte no leito de sedimentos é feito de acordo com o escoamento da água intersticial no meio poroso:

$$(36) \quad \frac{\partial As_D}{\partial t} + w \frac{\partial As_D}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{wz} \frac{\partial As_D}{\partial z} \right] + (F - P)$$

em que As_D é a concentração [ML^{-3}] de arsénio dissolvido por unidade de volume de água intersticial; w é a velocidade vertical da água intersticial [$L T^{-1}$], dada pelo campo de velocidades calculado a partir da consolidação do leito; D_{wz} é a difusividade [$L^2 T^{-1}$] da água nos sedimentos, que depende igualmente da bioturbação; $(F - P)$ diz respeito ao equilíbrio da distribuição entre as duas fases no leito de sedimentos.

Relativamente aos fluxos entre a coluna de água e o fundo, estes, como referido, podem ter origem em três processos diferentes: advecção, difusão e erosão (eq. 13). Em termos de modelação, impõem-se que na camada fofa, na sua função exclusiva de transferência entre os sedimentos e a coluna de água, não existe partição entre a fase dissolvida e particulada e que a concentração de fase dissolvida é semelhante à da coluna de água. Esta consideração permite assumir que os fluxos de fase dissolvida entre os dois sistemas efectuados na face k_n , na divisória entre a camadas mais rígidas e a camada fofa, sejam directamente ligados à coluna de água.

Assim temos como condição fronteira que:

$$(37) \quad [As_d]_{z=0,t} = [As_d]_{b,t}$$

em que, b significa na 'junto à interface sedimento-água'.

4.7.3. Bioturbação

Para se incluir este efeito no modelo, calcula-se a cada instante, para cada célula de cálculo, a profundidade, $P(k_i)$ [L] à qual se encontra o centro de cada célula de cálculo, tendo em conta a espessura de cada camada.

$$(38) \quad P(k_i) = P(k_i) + h(k_{i+1}) \quad , \text{ com } h(k_{n+1}) = 0$$

Podem assim calcular-se as difusividades verticais em cada célula, D_{wz} e D_z [L^2T^{-1}], como sendo, respectivamente, a resultante da difusividade da água no leito dos sedimentos, D_0 [L^2T^{-1}], com a difusividade devida à actividade de organismos bentónicos, $D_{bioturbação}$ [L^2T^{-1}], no caso da fase dissolvida e no caso da fase particulada igual à difusividade de bioturbação na zona de influência definida em termos de profundidade, $z_{bioturbação}$ [L], normalmente entre os 5-15 cm.

$$(39) \quad \begin{cases} D_{wz} = D_0 & , z > z_{bioturbação} \\ D_{wz} = D_0 + D_{bioturbação} & , z \leq z_{bioturbação} \end{cases}$$

$$(40) \quad \begin{cases} D_z = 0 & , z > z_{bioturbação} \\ D_z = D_{bioturbação} & , z \leq z_{bioturbação} \end{cases}$$

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A utilização prática de resultados obtidos pelo modelo só poderá acontecer quando houver da parte destes consistência e existir plena confiança no funcionamento da simulação dos processos.

Dado que elevada percentagem deste trabalho recaiu no desenvolvimento e implementação dos processos ocorrentes na interface coluna de água – sedimentos e nos sedimentos abaixo, e ligação ao sistema de modelos apresentado, será na verificação do funcionamento destes processos que incidirá a análise de resultados.

A obtenção de resultados numa fase de desenvolvimento do modelo passa obviamente, em primeiro lugar, pela análise isolada de alguns dos parâmetros ou fenómenos que se pretendem modelar, de modo a que, uma vez aferidos, se possam simular situações concretas, integradas e calibradas à escala estuarina. Assim, os resultados apresentados terão uma componente claramente mais qualitativa do que propriamente quantitativa.

5.1. TESTES DE VERIFICAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DE PROCESSOS ISOLADOS

5.1.1. Distribuição entre fases

A distribuição entre a fase particulada e dissolvida é controlada essencialmente pelo coeficiente de partição k_d , que relaciona as concentrações de equilíbrio das duas fases, e pela taxa de transferência, k_{DP} . Como referido o valor do coeficiente de partição do arsénio foi mantido constante, apresentando na coluna de água fracções de dissolvido de 70% e 30% de particulado (EUROSAM - Task 8). Quanto à taxa de transferência, esta, basicamente diz respeito ao tempo que se leva para atingir o equilíbrio entre as duas fases, tornando-se por isso um parâmetro difícil de quantificar. Verifica-se que, na coluna de água, onde o transporte advectivo apresenta grande importância para a evolução temporal das propriedades num determinado volume de controlo, para uma taxa de transferência $k_{DP} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ o equilíbrio atinge-se rapidamente, inicializando-se as concentrações com valores semelhantes, e o sistema reage igualmente de forma rápida a variações bruscas de concentração de qualquer uma das fases. Isso é visível, pois, neste caso, sendo as maiores variações devidas à deposição e erosão de arsénio particulado³, a curva de concentração de arsénio dissolvido acompanha o andamento da curva de concentração de arsénio particulado. Com uma taxa inferior, 10^{-5} s^{-1} , nota-se que o equilíbrio não chega a ser atingido, pois a

³ Note-se que as curvas (Gráfico 5.1) oscilam com um período de 12 horas, aproximadamente o intervalo de tempo entre duas enchentes ou vazantes, sendo que estes resultados são referentes a uma zona de carácter transiente em termos de erosão e deposição.

concentração da fase dissolvida apresenta variações menores, exactamente por ter um tempo de resposta ao aumento ou diminuição da fase particulada bastante reduzido.

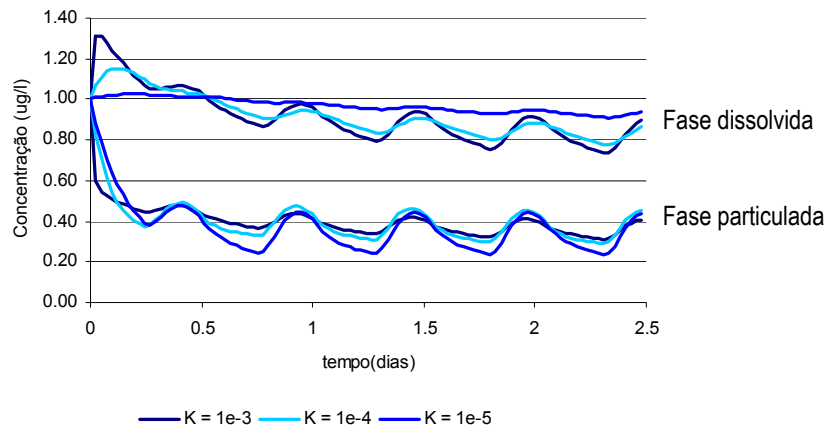


Gráfico 5.1 – Influência da taxa de transferência na distribuição entre fases

No gráfico seguinte pode observar-se exactamente o desvio do valor de coeficiente de partição imposto constante com os valores instantâneos da relação entre as duas fases. Mais uma vez é visível que quanto maior a taxa de transferência, menor é o desvio ao equilíbrio imposto.

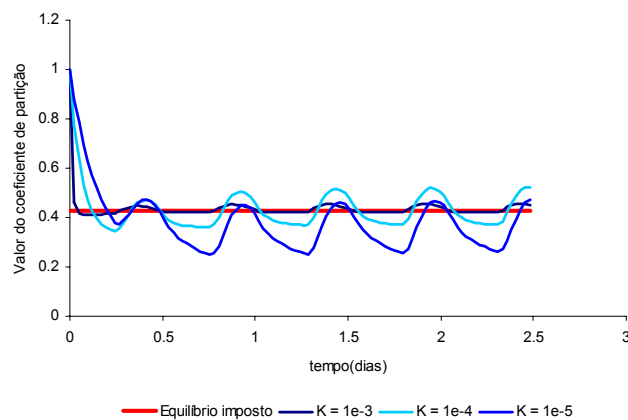


Gráfico 5.2 – Análise ao tempo de resposta da partição entre fases

5.1.2. Consolidação

O modelo de consolidação implementado é constituído por dois processos distintos, respectivamente referentes ao depósito recente e aos sedimentos cobertos. No primeiro caso, tendo em conta que os processos de erosão e deposição são integrados num passo relativamente curto, considera-se que existe consolidação quando o balanço no passo mais elevado, com que são integrados os processos nos sedimentos, é positivo em termos de deposição. Isto garante que em termos médios a camada fofa

esteve coberta por sedimentos recentemente depositados, o que fez com que ela consolidasse, na forma de transferência de sedimentos para a camada imediatamente abaixo, que apresenta maior valor de porosidade. Esta transferência é feita na forma de uma percentagem de sedimentos da camada fofa, T_c , que no fundo é a sua taxa de consolidação, existindo apenas quando a massa de sedimentos que se depositou forçou os sedimentos já depositados a compactarem. Verifica-se naturalmente que, quanto maior a percentagem de consolidação, mais rapidamente a camada diminui de espessura.

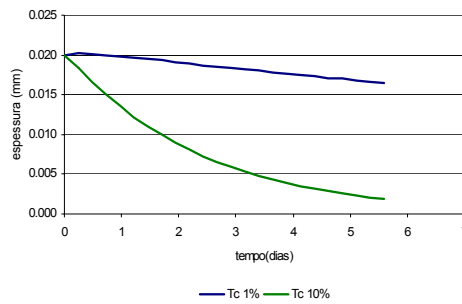


Gráfico 5.3 – Variação da espessura da camada fofa numa situação de deposição utilizando diferentes taxas de consolidação

A consolidação da camada fofa implica a transferência de sedimentos contaminados que aí se depositaram, para a camada inferior. No gráfico⁴ abaixo à direita, referente a esta última, pode ver-se essa transferência pelo aumento da concentração de arsénio particulado, tanto maior quanto maior a percentagem de consolidação, que “arrasta” consigo mais sedimentos contaminados. No gráfico da esquerda, relativo à camada fofa, observa-se a deposição de sedimentos contaminados, daí o aumento da concentração.

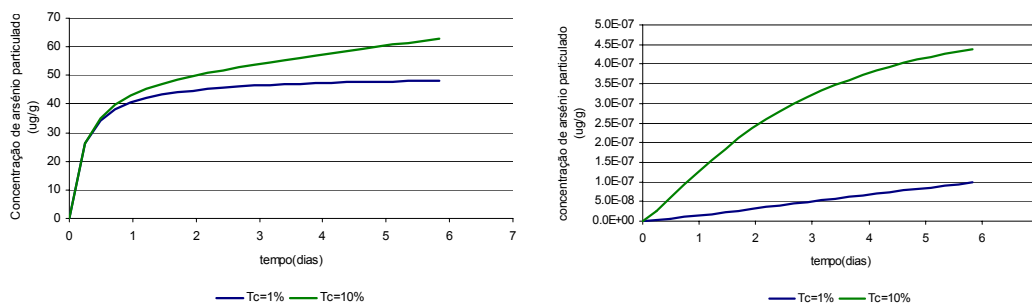


Gráfico 5.4 – Variação das concentrações de arsénio particulado na camada fofa e na camada imediatamente abaixo utilizando diferentes taxas de consolidação para uma situação de elevada deposição

⁴ A simulação referente aos gráficos 5.3 e 5.4 foi efectuada num ‘tanque’, sem movimento de água, para que condições de deposição acentuada pudessem ser recriadas. A concentração inicial de arsénio particulado é nula por forma a verificar-se quer a deposição de sedimentos contaminados como a transferência da camada fofa para a camada inferior.

Os parâmetros que controlam a evolução da porosidade nas camadas inferiores são para além das condições iniciais, o tempo de decaimento e a porosidade estacionária, considerada como relativa aos sedimentos consolidados.

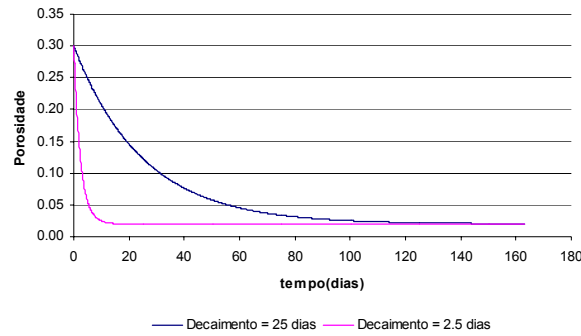


Gráfico 5.5 – Evolução da porosidade de uma camada para dois tempos de decaimento distintos

Quanto mais elevado o tempo de decaimento mais lenta é a compactação dos sedimentos. Este parâmetro é fundamental no controlo dos fluxos advectivos da água intersticial no leito de sedimentos, uma vez que atingindo-se a situação estacionária ou de consolidação final, o transporte da água intersticial irá unicamente efectuar-se por mecanismos difusivos.

5.1.3. Transporte de fase dissolvida na água intersticial

Para aferir o funcionamento do transporte difusivo da fase dissolvida associada às águas intersticiais, isolou-se o processo impondo como condições iniciais porosidade constante e uma taxa de transferência entre a fase dissolvida e particulada nula. Estas considerações eliminam respectivamente a componente advectiva do transporte, calculada a partir do decaimento da porosidade, bem como quaisquer trocas com a fase sólida. Para simular o gradiente de concentrações que constitui a força motriz do transporte difusivo, impôs-se uma concentração inicial nos sedimentos de 0.5 mg/l e nula na coluna de água, onde também não foi imposto igualmente qualquer tipo de forçamento do movimento da água. A difusividade foi imposta a $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. A partição entre fase dissolvida e particulada foi igualmente cancelada.

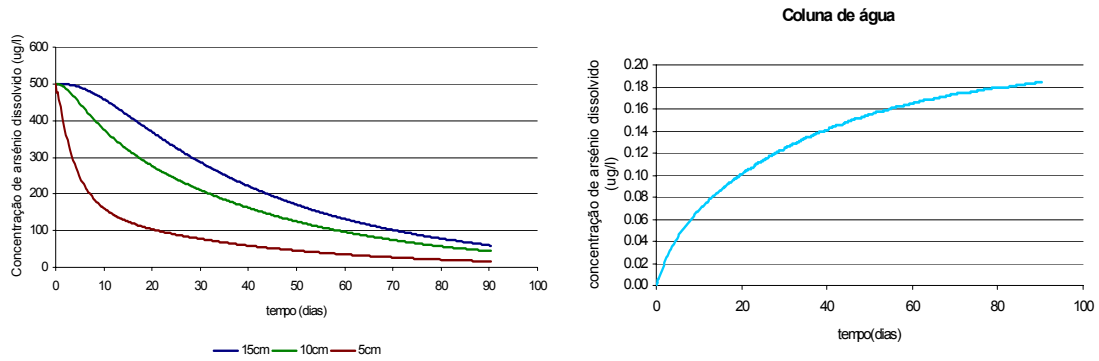


Gráfico 5.6 – Transporte difusivo de arsênio dissolvido na água intersticial dos sedimentos

Os resultados são satisfatórios uma vez que, isolada difusão, as concentrações evoluem para um equilíbrio entre os sedimentos e a coluna de água. Note-se mais uma vez que o isolamento deste processo visa a verificação do seu funcionamento qualitativamente, o que é visivelmente conseguido.

A evolução dos perfis verticais de concentração abaixo permite visualizar os fluxos difusivos dos sedimentos para a coluna de água. Note-se que o facto de o declive dos perfis ser menos acentuado nos instantes (dias) iniciais é um bom indicador desses fluxos pois o gradiente de concentrações é maior entre a camada menos profunda e a água sobrenadante, diminuindo ao longo do tempo à medida que se atinge um equilíbrio entre os dois sistemas.

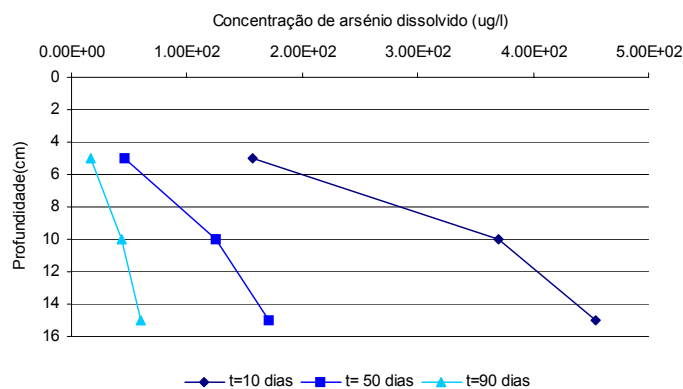


Gráfico 5.7 – Perfis verticais de concentração de arsênio dissolvido na água intersticial dos sedimentos devido ao transporte difusivo

6. CONCLUSÕES

6.1. SÍNTESE DO TRABALHO

Este trabalho consistiu principalmente no desenvolvimento e implementação de um modelo matemático de transporte de poluentes em sistemas estuarinos, com particular direccionamento para a interacção entre os sedimentos e a água sobrenadante.

Em relação ao objectivo inicial deste trabalho, que passava por estudar a importância da variabilidade dos coeficientes de partição no transporte e destino final de poluentes em estuários, tal tarefa revelou ser, por agora, menos relevante para o desenvolvimento do modelo, em detrimento da modelação das trocas entre a coluna de água e os sedimentos e do transporte dos contaminantes no depósito sedimentar. Verificou-se que a variação do coeficiente de partição com a salinidade, partindo de uma relação empírica, implica variações máximas na ordem dos 10% na distribuição entre fases, o que parece indicar que, provavelmente, apesar de ser imprescindível a modelação da distribuição, a variação do coeficiente não será o parâmetro controlador do transporte.

Optou-se assim, por desenvolver o sistema de modelos MOHID2000, acoplado um sub-modelo relativo ao leito de sedimentos através da interface coluna de água – sedimento, que controla as trocas entre os dois sistemas. O modelo não foi validado, nem aplicado a uma situação concreta, dado que a sua programação e implementação foi recentemente concluída, daí também o facto da análise de resultados não ser exaustiva. No entanto, mediante o que foi apresentado no Capítulo 5, espera-se a curto prazo, que o modelo se torne suficientemente fiável para efectivamente tomar o seu valor como ferramenta científica.

6.2. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da divergência de objectivos durante o decorrer do trabalho e do facto do modelo não ter sido aplicado, para já, ao estuário do Tejo, todo o processo de aprendizagem e desenvolvimento que envolveu a modelação de transporte de poluentes foi só por si uma tarefa recompensante.

O modelo desenvolvido possibilitará dentro em breve, que se incluam mais fenómenos físicos, químicos e biológicos que se revelem importantes para afectar o transporte e destino final de qualquer poluente em estuários.

A criação duma ferramenta com estas características poderá certamente contribuir para o estudo quer do ciclo biogeoquímico dos poluentes nestes sistemas, quer das interacções dos contaminantes com o biota e os possíveis impactes que possam advir da alteração das condições de equilíbrio.

6.3. TRABALHO FUTURO

Todo o processo de validação do modelo desenvolvido até aqui, terá de ser efectuado. Uma vez conseguido esse objectivo surgem novos e largos horizontes de desenvolvimento do modelo, principalmente ao nível do depósito de sedimentos.

Processos como a diagénese (decomposição da matéria orgânica, reacções químicas controladas por actividade biológica) e a bioturbação são à primeira vista os próximos a serem implementados, possibilitando reproduzir de forma mais fiável os processos que controlam a disponibilidade quer dos poluentes quer eventualmente, com a devida implementação, dos nutrientes depositados nos sedimentos.

Numa fase mais madura poderá eventualmente estudar-se com maior precisão a contribuição da variação dos coeficientes de partição para o transporte de poluentes e dos parâmetros que controlam essa variação.

ANEXO 1 – DESCRIÇÃO DO MODELO

Modelo hidrodinâmico

O modelo hidrodinâmico resolve as equações primitivas tridimensionais para escoamentos incompressíveis, em coordenadas cartesianas, assumindo as aproximações de Boussinesq e do equilíbrio hidrostático.

As equações da continuidade e do transporte da quantidade de movimento resolvidas são:

$$(A.1) \frac{\partial u_1}{\partial t} + \frac{\partial(u_j u_1)}{\partial x_j} = -f u_2 - g \frac{\rho_\eta}{\rho_0} \frac{\partial \eta}{\partial x_1} - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p_s}{\partial x_1} - \frac{g}{\rho_0} \int_z^\eta \frac{\partial \rho'}{\partial x_1} dx_3 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(A_j \frac{\partial u_1}{\partial x_j} \right)$$

$$(A.2) \frac{\partial u_2}{\partial t} + \frac{\partial(u_j u_2)}{\partial x_j} = f u_1 - g \frac{\rho_\eta}{\rho_0} \frac{\partial \eta}{\partial x_2} - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p_s}{\partial x_2} - \frac{g}{\rho_0} \int_z^\eta \frac{\partial \rho'}{\partial x_2} dx_3 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(A_j \frac{\partial u_2}{\partial x_j} \right)$$

$$(A.3) \frac{\partial p}{\partial x_3} = -\rho g$$

$$(A.4) \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0$$

Onde u_i representa as componentes do vector velocidade nas direcções cartesianas x_i , η a superfície livre de elevação, f o parâmetro de Coriolis, A_j viscosidade turbulenta, p_s a pressão atmosférica, ρ a densidade da água e ρ' a sua variação.

O campo de velocidades calculado pelo modelo hidrodinâmico é utilizado para resolver a equação de advecção-difusão de uma propriedade P na coluna de água:

$$(A.5) \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial(u_i P)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_i \frac{\partial P}{\partial x_i} \right) + (F - P)$$

O modelo resolve, opcionalmente, duas equações de transporte para a temperatura e salinidade e uma equação de estado (eq. A.6), para cálculo da densidade calculada, incluindo assim os efeitos baroclínicos:

$$(A.6) \rho = (5890 + 38T - 0.375T^2 + 3S)/(1779.5 + 11.25T - 0.0745T^2 - (3.8 + 0.01T)S + 0.698(5890 + 38T + 0.375T^2 + 3S))$$

em que T e S são a temperatura e a salinidade, respectivamente.

O transporte horizontal e o termo de Coriolis são resolvidos explicitamente, enquanto um algoritmo implícito é usado para o cálculo dos termos de pressão e do transporte vertical.

O modelo baseia-se no conceito de volumes finitos, integrando-se as equações no volume da célula de cálculo, aplicando-se o teorema da divergência para transformar os integrais de volume em fluxos através das faces.

No fundo, a tensão de corte é imposta assumindo um perfil de velocidades logarítmico:

$$(A.7) \tau = c_d |\bar{u}_+| \bar{u}_+$$

$$(A.8) c_d = k^2 \left(\ln \frac{z_+}{z_0} \right)^{-2}$$

onde τ é a tensão de corte do leito, u_+ é o vector da velocidade horizontal à distância z_+ acima do fundo, c_d é um coeficiente de atrito, k é a constante de von Karman, e z_0 é a altura da rugosidade física. Na superfície livre o fluxo de momento também é imposto na forma de tensão de corte.

ANEXO 2 - UTILIZAÇÃO DO MODELO

A utilização deste sistema de modelos encontra-se bastante facilitada pela existência de uma interface gráfica, que permite o tratamento, quer da apreciável quantidade de dados de entrada, quer dos resultados obtidos. A introdução de dados pode ser efectuada através de caixas de diálogo próprias, que escrevem a informação correspondente em ficheiros ASCII compreendidos pelo modelo, ou pode ser escrita directamente nesses ficheiros. Cada informação, correspondente ao valor de uma variável ou a uma opção de cálculo, é definida por uma palavra chave, possibilitando assim que uma ordem de escrita não tenha que obrigatoriamente ser cumprida.

Os resultados obtidos em cada simulação podem ser armazenados em séries temporais (em ficheiros ASCII, facilmente transportados para folhas de cálculo como o MS Excel), que descrevem a variação de uma propriedade ao longo do tempo numa, ou num conjunto (na forma de uma 'caixa' predefinida), de células de cálculo; ou na forma matricial (em ficheiros HDF – *Hierarchical Data Format*), em que os valores de uma propriedade num determinado instante em todo o domínio de cálculo podem ser representados graficamente em campos de vectores (e.g. velocidades), em isolinhas ou recorrendo a cores (e.g. concentrações).

As séries temporais de resultados numa determinada célula, são sem dúvida importantes formas de representação, pois descrevem a variação local de uma propriedade no tempo, mas tornam-se insuficientes por não se poder extrapolar a partir de um só ponto, conclusões para todo o domínio. A animação sequencial de resultados na forma matricial pode ajudar a resolver este problema, perdendo-se, no entanto a definição, se se quiser analisar algumas áreas em particular. A resolução passa então pela agregação dos resultados de cada célula, em caixas de integração. Estas representam os valores médios das propriedades calculadas em regiões predefinidas, bem como possibilitam a análise dos fluxos entre elas. É conseguida assim uma espacialização dinâmica dos resultados.

ANEXO 3 – MODELO DE CONSOLIDAÇÃO

Velocidade de consolidação

A velocidade de expulsão da água de uma determinada camada de sedimentos em consolidação pode ser calculada pela variação da altura de água na camada (assumindo uma área de referência) que por sua vez é função de um decaimento da porosidade (eqs. 26 e 27). Assim, por forma a conseguir estruturar-se um algoritmo que representasse essa variação, obteve-se uma expressão a partir da derivação da equação da evolução da porosidade, de modo a isolar o termo correspondente à velocidade.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \left(\frac{\phi_{\text{estacionário}} - \phi}{t_{\text{decaimento}}} \right) = \frac{\partial \left(\frac{h_a}{h_a + h_{\text{sed}}} \right)}{\partial t}$$

Sabendo que:

$$\frac{\partial \left(\frac{h_a}{h_a + h_{\text{sed}}} \right)}{\partial t} = \frac{\partial h_a}{\partial t} \frac{1}{h_a + h_{\text{sed}}} - \frac{\partial (h_a + h_{\text{sed}})}{\partial t} \frac{1}{(h_a + h_{\text{sed}})^2} = \frac{\partial h_a}{\partial t} \frac{1}{h_a + h_{\text{sed}}} - \left[\frac{\partial h_a}{\partial t} \frac{1}{(h_a + h_{\text{sed}})^2} + \frac{\partial h_{\text{sed}}}{\partial t} \frac{1}{(h_a + h_{\text{sed}})^2} \right]$$

e que,

$$\frac{\partial h_{\text{sed}}}{\partial t} = 0$$

por forma a se conservar a massa de sedimentos secos numa camada, sendo unicamente expelida a água intersticial, tem-se que:

$$\frac{\partial \left(\frac{h_a}{h_a + h_{\text{sed}}} \right)}{\partial t} = \frac{\partial h_a}{\partial t} \left(\frac{h_{\text{sed}}}{(h_a + h_{\text{sed}})^2} \right)$$

Obtém-se assim a eq. 28, que expressa a variação da altura de água, podendo-se resolver o algoritmo explícito dado na eq. 29.

Erro numérico devido à resolução simultânea da evolução da porosidade e da velocidade

A eq. 26, relativa ao decaimento da porosidade, pode ser resolvida numericamente, de forma explícita, da seguinte forma:

$$\phi(k_i)^{t+\Delta t} = \phi(k_i)^t + \Delta t \times \left(\frac{\phi_{\text{estacionário}} - \phi(k_i)^t}{t_{\text{decaimento}}} \right)$$

No entanto, como referido, a resolução da evolução da porosidade por este método leva à existência de uma inconsistência numérica relativamente à variação da porosidade calculada com base na velocidade, como é visível no gráfico abaixo.

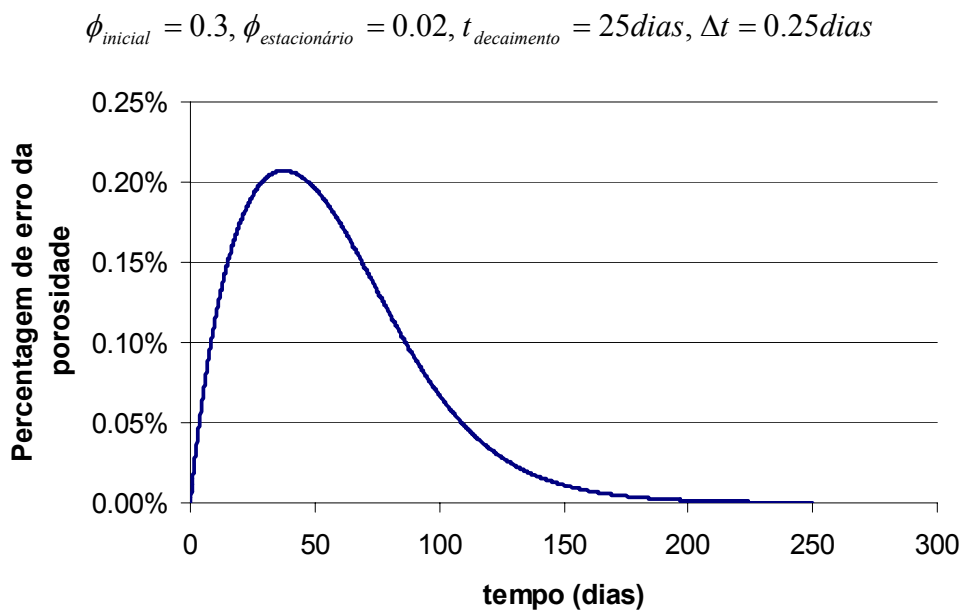


Gráfico A3.1 – Evolução do erro no cálculo da porosidade entre o método usado e o método isolado.

Apesar do erro ser inferior, nas condições indicadas, e por norma, a 0.5%, optou-se por impor o cálculo da porosidade, tal como indicado na eq.33, a partir da relação entre a espessura total e a altura de sedimentos secos, eliminando-se assim qualquer inconsistência em termos de conservação de massa em cada camada.

ANEXO 4 – IMPLEMENTAÇÃO DE UM NOVO ALGORITMO PARA O CÁLCULO DA TRANSFERÊNCIA ENTRE A FASE DISSOLVIDA E PARTICULADA NOS SEDIMENTOS

Como referido, houve necessidade de implementar um novo algoritmo no cálculo da distribuição entre a fase dissolvida e particulada, devido ao passo de integração dos processos ocorrentes nos sedimentos ser bastante elevado. A utilização de um passo elevado é um *trade-off* entre o erro numérico e a obtenção de resultados “visíveis”, pois a lentidão dos processos modelados neste compartimento implica variações praticamente indetectáveis se integradas no passo dos processos na coluna de água.

Recordando as equações de transferência entre as duas fases (eqs. 15 e 16) e discretizando-as de forma implícita:

$$\frac{AS_D^{t+\Delta t} - AS_D^t}{\Delta t} = k_{DP} (r_D AS_P^{t+\Delta t} - r_P AS_D^{t+\Delta t})$$

$$\frac{AS_P^{t+\Delta t} - AS_P^t}{\Delta t} = k_{DP} (r_P AS_D^{t+\Delta t} - r_D AS_P^{t+\Delta t})$$

é possível resolver o sistema pelo método de substituição, uma vez que as soluções das duas equações são simultaneamente dependentes. Assim:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dots \\ AS_P^{t+\Delta t} = AS_P^t + \Delta t \times k_{DP} (r_P AS_D^{t+\Delta t} - r_D AS_P^{t+\Delta t}) \end{array} \right.$$

substituindo $AS_P^{t+\Delta t}$ na expressão correspondente à fase dissolvida:

$$\left\{ \begin{array}{l} AS_D^{t+\Delta t} = AS_D^t + \Delta t \times k_{DP} \left(r_D \left[AS_P^t + \Delta t \times k_{DP} (r_P AS_D^{t+\Delta t} - r_D AS_P^{t+\Delta t}) \right] - r_P AS_D^{t+\Delta t} \right) \\ \dots \end{array} \right.$$

Colocando em evidência $AS_D^{t+\Delta t}$, manipulando as expressões e resolvendo analogamente para $AS_P^{t+\Delta t}$, obtêm-se o novo algoritmo para calcular as partições:

$$AS_D^{t+\Delta t} = \frac{\frac{AS_D^t}{(1 + \Delta t \times k_{DP} \times r_P)} + \frac{\Delta t \times k_{DP} \times r_D \times AS_P}{(1 + \Delta t \times k_{DP} \times r_D)(1 + \Delta t \times k_{DP} \times r_P)}}{1 - \left[\frac{(\Delta t \times k_{DP})^2}{(1 + \Delta t \times k_{DP} \times r_D)(1 + \Delta t \times k_{DP} \times r_P)} \right]}$$

$$AS_P^{t+\Delta t} = \frac{\frac{AS_P^t}{(1 + \Delta t \times k_{DP} \times r_D)} + \frac{\Delta t \times k_{DP} \times r_P \times AS_D}{(1 + \Delta t \times k_{DP} \times r_D)(1 + \Delta t \times k_{DP} \times r_P)}}{1 - \left[\frac{(\Delta t \times k_{DP})^2}{(1 + \Delta t \times k_{DP} \times r_D)(1 + \Delta t \times k_{DP} \times r_P)} \right]}$$

ANEXO 5 – TRATAMENTO DE RESULTADOS UTILIZANDO A LINGUAGEM VBA APLICADA AO MICROSOFT EXCEL

O processamento de elevados volumes de resultados, dispersos por vários ficheiros ASCII, relativos a séries temporais da variação dos parâmetros modelados, na forma de gráficos que permitam a visualização da sua evolução quer temporal quer espacial, torna-se uma tarefa de apreciável consumo de tempo, ainda mais numa fase de desenvolvimento, como a que em que se encontra este modelo.

O programa executável escreve resultados dos vários parâmetros, organizando-os por células. Esta organização obviamente útil para aferir a variação dentro de cada célula, apresenta o inconveniente de, no caso de se pretender observar a distribuição vertical de uma propriedade, ao longo do perfil constituído por n camadas, seja necessário abrir n ficheiros de dados, seleccionar a informação pretendida e em seguida desenhar os gráficos correspondentes. Torna-se esta tarefa repetitiva e quase exaustiva quando se efectuam testes de sensibilidade e se pretendem obter, compilar e visualizar resultados em tempo útil. Por esta razão utilizaram-se as potencialidades da linguagem VBA aplicada ao *Microsoft Excel*, construindo e adaptando Macros, que fizessem o tratamento de dados automaticamente, podendo o utilizador escolher as várias opções dos resultados que pretende obter.

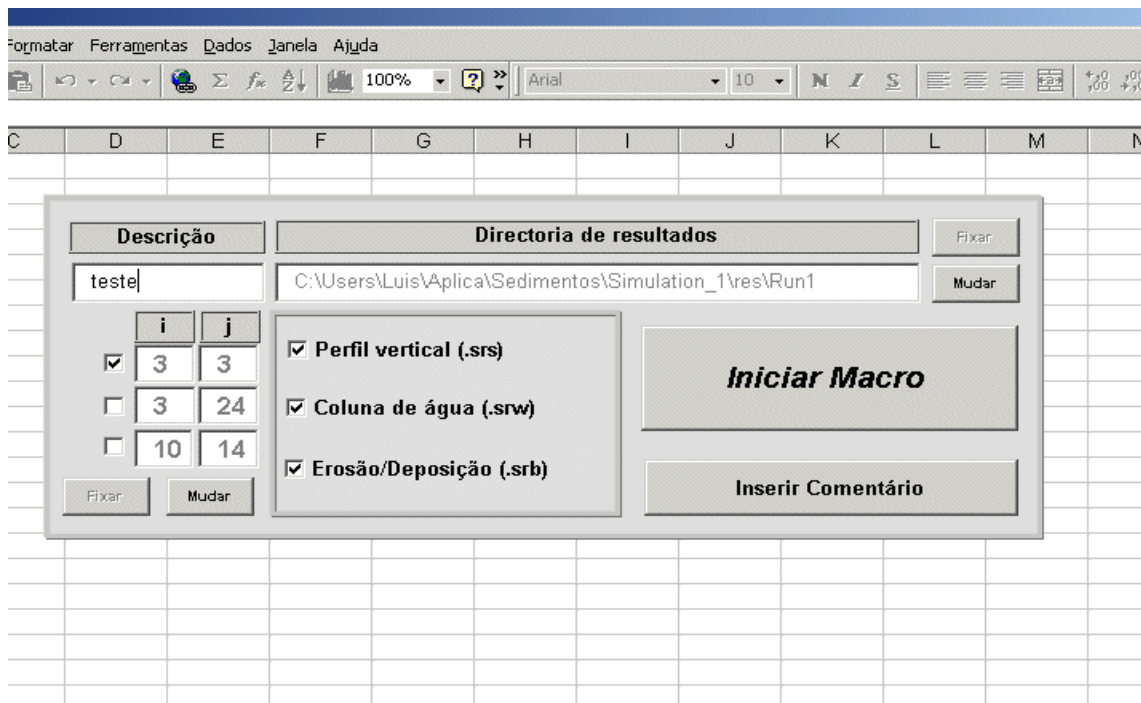


Figura A5.1 – Janela de interface para o utilizador da Macro de tratamento de dados

A Macro desenvolvida permite o tratamento de dados dos ficheiros de resultados referentes à coluna de água (evolução das concentrações), à interface sedimento – coluna de água (tensões de corte, fluxos de deposição e erosão) e das camadas de sedimentos (espessura da camada, porosidade, difusividade, evolução de concentrações), seleccionando da directoria onde o executável escreve os resultados, os ficheiros desejados e transferindo-os para uma folha de cálculo. Seguidamente grava-a com um nome relativo à célula correspondente, acoplada com a descrição da simulação que foi efectuada, desenhando em seguida os gráficos desejados. Permite ainda a introdução de uma caixa de texto onde comentários imediatos aos resultados podem ser inseridos. Este procedimento concentra toda a informação e organiza-a de modo a evitar a sua dispersão e melhorar a sua visualização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BETTENCOURT, A., FLORÊNCIO, M., GOESSLER, W., GOMES, M., LARSEN, B., VILAS BOAS, L., 2001, Biogeochemical Implications of Hydride-Refractory Arsenic in a Mesotidal Estuary, ICEBAMO 2001 Meeting, KF Universitaet Graz, Áustria

BETTENCOURT, A., 1990, Especificação e biogeoquímica do arsénio no Estuário do Tejo, Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Doutor em Ciências do Ambiente (Biogeoquímica Ambiental) pela Universidade de Évora, Évora

BOUDREAU, B.P., 1997, A one dimensional model for bed-boundary layer particle exchange, Journal of Marine Systems, Vol.11, NOS.3-4, pp. 279-303

CANCINO, L., NEVES, R., 1999A, Hydrodynamic and sediment suspension modelling in estuarine systems, Part I: Description of the numerical models, Journal of Marine Systems, 22, pp. 105-116

CANCINO, L., NEVES, R., 1999B, Hydrodynamic and sediment suspension modelling in estuarine systems, Part II: Application to the Western Scheldt and Gironde estuaries, Journal of Marine Systems, 22, pp. 117-131

DE CLIPPELLE, J., 1998, Cohesive Sediment Transport in the Tagus Estuary, Diplôme d'Etudes Approfondies Européen en Modélisation de L'Environnement, Erasmus

EPA, 1999, Understanding Variation in Partition Coefficients, K_d , Values, Volume I, The K_d model, Methods of measurement, and application to Chemical Reaction Codes, Office of Air and Radiation, USA Environmental Protection Agency, Documento obtido na Internet

GAUDÊNCIO, M.J. E GUERRA, M.T., 1994, Povoamentos macrozoobentónicos das áreas costeiras adjacentes aos estuários dos rios Tejo e Sado (Portugal), Seminário sobre Recursos Haliêuticos, Ambiente, Aquacultura e Qualidade do Pescado da Península de Setúbal, Instituto Português de Investigação Marítima, Publicações Avulsas do IPIMAR, no.1

GOLDMAN, C.R. E HORNE, A.J., 1983, Limnology, International Student Edition, McGraw-Hill International Book Company

GRAF, G. E ROSENBERG, R, 1997, Bioresuspension and biodeposition: a review, Journal of Marine Systems, Vol.11, NOS.3-4, pp. 269-278

IMAR, 2000, Final Report EUROSSAM – Task 8 Modelling the Biogeochemical Processing of Arsenic by Salt Marshes, Institute of Marine Research , Biogeochemistry Group, Évora

JOHASSON, H., LINDSTROM, M., HAKANSON, L., 2001, On the Modelling of particulate and dissolved fractions of substances in aquatic systems – sedimentological and ecological interactions, Ecological Modelling, 137, pp.225-240

MARETEC, 2000, Relatório final do Projecto EUROSSAM – Task14 Estuary Scale, , Instituto Superior Técnico , Lisboa

MCANNALY, W.H. & MEHTA, A.J., 2001, Collisional aggregation of fine estuarial sediment, Coastal and Estuarine Fine Sediment Processes, McAnnaly, W.H. & Mehta, A.J (Editors), Elsevier Science B.V., Proceedings in Marine Science 3, pp. 19-39

PINA, P., 1998, Importância dos impactes das dragagens no transporte de sedimentos coesivos no Estuário do Tejo, Trabalho Final de Curso da Licenciatura em Engenharia do Ambiente do Instituto Superior Técnico, Lisboa

PINA, P., 2001, Integrated Approach to Study the Tagus Estuary Water Quality, Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Ecologia, Gestão e Modelação de Recursos Marinhos, Instituto Superior Técnico, Lisboa

PORTELA, L., 1997, Comportamento de sedimentos contaminados em meio estuarino, Prova Complementar de Doutoramento em Engenharia do Ambiente, Instituto Superior Técnico, Lisboa

RIEDEL, G.F., 1993, The Annual Cycle of Arsenic in a Temperate Estuary, *Estuaries*, Vol.16, No.3A, pp.533-540

RIEDEL, G.F., SANDERS, J.G., OSMAN, R.W., 1997, Biogeochemical Control on the Flux of Trace Elements from Estuarine Sediments: Water Column Oxygen Concentrations and Benthic Infauna, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 44, pp.23-38

SANDERS, J.G., RIEDEL, G.F., OSMAN, R.W., 1994, Arsenic Cycling and Its Impact In Estuarine and Coastal Marine Ecosystems, Technical Reprint, University of Maryland, publicado em *Arsenic in the Environment*, Part I: Cycling and Characterization, Edited by Jerome O. Nriagu, John Wiley & Sons, Inc.

STUMM, W. E MORGAN, J.J., 1981, *Aquatic Chemistry – 2ª Edição*, cap.6,7,8,9,10, John Wiley & Sons, 1981, EUA

VAN DER LEE, W.T.B., 2001, Parameters affecting mud floc size on a seasonal time scale: The impact of a phytoplankton bloom in the Dollard estuary, The Netherlands, *Coastal and Estuarine Fine Sediment Processes*, McAnnaly, W.H. & Mehta, A.J (Editors), Elsevier Science B.V., *Proceedings in Marine Science* 3, pp. 403-421