UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS
ATMOSFÉRICAS

DANIEL CONSTANTINO ZACHARIAS

**Desenvolvimento do STFM
(Spill, Transport and Fate Model):
Modelo Computacional Lagrangeano de
Transporte e Degradação de Manchas de Óleo**

São Paulo

2017

DANIEL CONSTANTINO ZACHARIAS

**Desenvolvimento do STFM
(Spill, Transport and Fate Model):
Modelo Computacional Lagrangeano de Transporte e
Degradação de Manchas de Óleo**

Versão original

Tese apresentada ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências pelo Programa de Pós-graduação em Meteorologia.

Área de Concentração: Modelagem Numérica e Meteorologia Ambiental

Versão corrigida contendo as alterações solicitadas pela comissão julgadora em _____ de _____ de 2017. A versão original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IAG-USP e na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP (BDTD), de acordo com a Resolução CoPGr 6018, de 13 de outubro de 2011.

Orientadora: Profa. Dra. Adalgiza Fornaro

São Paulo
2017

<Autorização para reprodução e Ficha catalográfica>

Tese de autoria de Daniel Constantino Zacharias, sob o título "**Desenvolvimento do STFM (Spill, Transport and Fate Model): Modelo Computacional Lagrangeano de Transporte e Degradação de Manchas de Óleo**", apresentado ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências pelo Programa de Pós-graduação em Meteorologia, na área de concentração de Modelagem Numérica e Meteorologia Ambiental, aprovada em _____ de _____ de _____ pela comissão julgadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. _____

Presidente

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Dedico este trabalho a todos os meus sobrinhos, espero que as ferramentas aqui desenvolvidas ajudem na construção de um futuro mais limpo, sustentável e livre dos desastres ambientais.

Agradecimentos

Agradeço à Profa. Dra. Adalgiza Fornaro por mais de uma década de acompanhamento, orientação e dedicação ao ensino, sendo um exemplo para mim e para todos os meus colegas do IAG/USP.

Agradeço à Profa. Dra. Maria de Fátima por mais de uma década de acompanhamento, orientação e dedicação ao ensino, sendo um exemplo para mim e para todos os meus colegas do IAG/USP.

Agradeço ao Prof. Dr. Ricardo de Camargo por mais de uma década de acompanhamento, orientação e dedicação ao ensino, sendo um exemplo para mim e para todos os meus colegas do IAG/USP.

Agradeço à Profa. Dra. Rita Yuri Ynoue, à Profa. Dra. Rosmeri Porfirio da Rocha, ao Prof. Dr. Carlos F. Mendonça Haupp e ao Prof. Dr. Sérgio Muniz Oliva Filho, por toda a ajuda e paciência nos momentos difíceis do desenvolvimento do doutorado.

Agradeço à Profa. Dra. Jacyra Ramos Soares pela rigidez e serenidade que culminaram na aceitação do desafio pessoal de desenvolver um modelo próprio.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Fantinato por disponibilizar on-line esse excelente template que utilizei para escrever essa tese.

Agradeço a toda equipe de informática e infraestrutura do IAG, por manterem todo o sistema funcionando perfeitamente, sem essa equipe seria impossível a realização desse trabalho.

Agradeço à Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES/CNPQ) pelo financiamento.

Agradeço à minha família pelo apoio nos momentos difíceis ao longo dessa jornada.

“A beleza do mundo vivente que eu estava tentando salvar sempre ocupou um lugar de destaque na minha mente – assim como a indignação pelas coisas insensatas e brutais que eram feitas. Agora consigo crer que, pelo menos, ajudei um pouco...”
(Rachel Carson)

Resumo

ZACHARIAS, Daniel Constantino. **Desenvolvimento do STFM (Spill, Transport and Fate Model): Modelo Computacional Lagrangeano de Transporte e Intemperismo de Manchas de Óleo**. Ano 2017. 216 páginas . Tese de Doutorado – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

Os derramamentos de petróleo são consequência inevitável e indesejável da produção e transporte do petróleo e seus derivados. A maioria desses derramamentos são relativamente pequenos, mas alguns deles são grandes o suficiente para causar significativo impacto ambiental. Nessas situações, os modelos computacionais são ferramentas importantes para estimar a trajetória, dimensionamento e comportamento do óleo derramado no ambiente marinho, sendo determinantes na elaboração de planos de ação e trabalho das equipes de resposta. O transporte e destino de óleo *offshore* derramado são regidos majoritariamente, no curto período, por processos de transporte e de transformação físico-químicos e no longo período por processos de degradação biológica, de acordo com as condições ambientais locais (oceânicas e atmosféricas). Os principais processos que atuam sobre as manchas de óleo *offshore* incluem, no curto período, advecção, difusão turbulenta, espalhamento superficial, evaporação, dissolução, emulsificação, sedimentação e a interação de mancha de óleo com a linha da costa. O STFM (*Spill, Transport and Fate Model*) foi o modelo computacional desenvolvido nesse trabalho. Os algoritmos foram desenvolvidos com base em formulações físico-químicas propostas na literatura, sendo testadas as proposições de diversos autores e selecionadas as equações que apresentaram melhores resultados para integrar o conjunto físico-químico que compõe o STFM. Os resultados do trabalho mostraram que o STFM apresentou desempenho superior aos demais modelos testados na descrição do espalhamento e difusão dando mais estabilidade à mancha por utilizar a derivação de Dodge para a proposta de espalhamento de Fay e substituir o método usual de “*Randon Walk*” por “*Randon Flight*” (avançado no tempo) na forma canônica dada por Lynch. O algoritmo do STFM também traz outra evolução importante ao incluir um modelo de evaporação baseado nas equações empíricas de Fingas, substituindo as atuais parametrizações baseadas no ADIOS2 e nos métodos de pseudocomponentes.

Palavras-chave: STFM, derramamento Offshore, partícula Lagrangeana, modelagem de dispersão de óleo, modelagem de pluma.

Abstract

ZACHARIAS, Daniel Constantino. **Development of STFM (Spill, Transport and Fate Model): Lagrangian Computation Model of Transport and Weathering of Oil Slick**. Year 2017. 216 pages. Doctoral Thesis - Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences, University of São Paulo, São Paulo, 2017.

Oil and its by-products spills are an inevitable and undesirable consequence of their production and transportation. Even though these spills are relatively small, some of them are large enough to cause significant environmental impact. Taken this into account, the computational models are important tools to estimate the trajectory, dimensioning and behavior of the oil spilled in the marine environment, being also determinants to elaborate action plans for response teams work. The transportation and fate of oil spills are governed in the short term by physical-chemical transport and transformation processes and in the long term by biological degradation processes, according to local environmental conditions (oceanic and atmospheric). The main processes that act on offshore oil spills include, in the short term, advection, turbulent diffusion, surface scattering, evaporation, dissolution, emulsification, sedimentation and the interaction of oil slick according to the coast line. The Spill, Transport and Fate Model (STFM) was the computational model developed in this work. The algorithms were developed based on physicochemical formulations proposed in literature, being the propositions of several authors tested and the equations which presented the best results were selected to integrate the physical-chemical set that makes up the STFM. The STFM results presented superior performance, giving more stability to the stain, compared to the other models tested in the scattering and diffusion description, by using the Dodge derivation for the Fay spreading proposal and by replacing the usual "Random Walk" method by "Random Flight" (advanced in time) in the canonical form given by Lynch. The STFM algorithm also brings forward another important evolution by including an evaporation model based on Fingas empirical equations, replacing the current parameterizations based on ADIOS2 and pseudo component methods.

Keywords: Offshore spill; Lagrangean particle; oil dispersion modeling; spill, transport and fate model, feather modeling.

Lista de figuras

Figura 1: Processos de transporte e intemperismo de óleo derramado.....	30
Figura 2: Limites do domínio estudado (em vermelho) com as respectivas bacias sedimentares da costa Sul e Sudeste do Brasil, abrangidas neste trabalho	58
Figura 3: Representação das correntes de superfície, com destaque na Corrente do Brasil, e dos limites do domínio estudado (em vermelho).....	60
Figura 4: Representação do sistema de recirculação em superfície observado por Mattos (2006), com destaque na Corrente do Brasil, e dos limites do domínio estudado (em amarelo)	61
Figura 5: Climatologia da pressão reduzida ao nível do mar a partir das reanálises do NCEP (National Centers for Environmental Prediction) e os limites do domínio estudado (quadrado branco)	64
Figura 6: Climatologia do vento em superfície a partir das reanálises do NCEP (National Centers for Environmental Prediction) e os limites do domínio estudado (quadrado vermelho)	65
Figura 7: Quantidade de ciclogêneses detectadas no período de 1990 a 1999, com vorticidade inicial inferior à $-1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e tempo de vida superior à 24 horas na reanálise do NCEP (National Centers for Environmental Prediction) e os limites do domínio estudado (quadrado vermelho)	67
Figura 8: Poços de petróleo em operação em 2016, existentes na área de estudo, com suas respectivas bacias sedimentares	69
Figura 9: Localização para dos pontos iniciais das simulações de derramamento <i>offshore</i> e trajetória da mancha de óleo na bacia sedimentar de Santos. Ponto 01 (26° S e 42° W): extensão mais profunda da bacia, Ponto 02 (26° S e 44° W): nas proximidades do talude, sendo esta a área de transição entre a parte rasa e a parte profunda e o Ponto 03 (26° S e 46° W): já sobre a plataforma continental de Santos, parte mais rasa, não atingindo mais de 200 m de profundidade.	111
Figura 10: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de junho de 2013.....	114
Figura 11: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de agosto de 2016.....	115
Figura 12: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de janeiro de 2017.....	117
Figura 13: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de fevereiro de 2017.....	118

Figura 14: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de 2017.	119
Figura 15: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de 2017.	120
Figura 16: Simulação com o modelo GNOME (NOAA, 2012) das trajetórias das manchas de óleo derramadas nos pontos 01, 02 e 03.....	122
Figura 17: Simulação com o modelo de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) das trajetórias das manchas de óleo derramadas nos pontos 01, 02 e 03.	123
Figura 18: Simulação com o modelo Stringari (STRINGARI, MARQUES, <i>et al.</i> , 2013) das trajetórias das manchas de óleo derramadas nos pontos 01, 02 e 03.	124
Figura 19: Simulação com o modelo Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) das trajetórias das manchas de óleo derramadas nos pontos 01, 02 e 03.	125
Figura 20: Simulação com o modelo STFM (proposto neste trabalho) das trajetórias das manchas de óleo derramadas nos pontos 01, 02 e 03.	126
Figura 21: Distribuição das partículas na direção do vento após 5h de simulação.....	131
Figura 22: Distribuição das partículas na direção perpendicular ao vento após 5h de simulação.	131
Figura 23: Distribuição das partículas Lagrangeanas no espaço cartesiano (1 x 1 km) após 1h de simulação.	134
Figura 24: Área da mancha de óleo derramado após 240 h de simulação, valores calculados a partir da disposição das partículas.	136
Figura 25: Espessura da mancha (em micrometros) de óleo derramado após 240 h de simulação, valores calculados a partir da disposição das partículas.....	137
Figura 26: Distribuição da espessura da mancha de óleo derramado após 240 h de simulação, separado por modelo.....	138
Figura 27: Curvas de evaporação do óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	145
Figura 28: Curvas de evaporação do óleo <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	147
Figura 29: Curvas de evaporação do óleo <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	148
Figura 30: Curvas de evaporação do óleo <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	150
Figura 31: Curvas de evaporação do óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação com vento constante em 1 m/s.....	152
Figura 32: Curvas de densidade do óleo residual <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.....	156

Figura 33: Curvas de densidade do óleo residual <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	156
Figura 34: Curvas de densidade do óleo residual <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	157
Figura 35: Curvas de densidade do óleo residual <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	157
Figura 36: Curvas de emulsificação do óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	159
Figura 37: Curvas de emulsificação do óleo <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	160
Figura 38: Curvas de emulsificação do óleo <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	161
Figura 39: Curvas de emulsificação do óleo <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	162
Figura 40: Curvas de densidade da emulsão do óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	164
Figura 41: Curvas de densidade da emulsão do óleo <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	165
Figura 42: Curvas de densidade da emulsão do óleo <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	166
Figura 43: Curvas de densidade da emulsão do óleo <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	167
Figura 44: Curvas de densidade da emulsão do óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	169
Figura 45: Curvas de densidade da emulsão do óleo <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	170
Figura 46: Curvas de densidade da emulsão do óleo <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	171
Figura 47: Curvas de densidade da emulsão do óleo <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	172
Figura 48: Curvas de dispersão do óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	174
Figura 49: Curvas de dispersão do óleo <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	176
Figura 50: Curvas de dispersão do óleo <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	178

Figura 51: Curvas de dispersão do óleo <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.	179
Figura 52: Curvas de dissolução dos óleos testados em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C e vento constante em 1 m/s.	180
Figura 53: Curvas de dissolução dos óleos <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C e vento constante em 1 m/s.	184
Figura 54: Exemplo das dimensões de contaminação da água superficial por benzeno, desconsiderando a movimentação da mancha devido à ação do vento e da corrente de superfície.	185
Figura 55: Boias de deriva em operação até novembro de 2017 (em azul, à esquerda), boias de deriva selecionadas para esse estudo (em roxo, à direita), boias fixas fundeadas na costa brasileira (em vermelho, ao centro).	187
Figura 56: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio temporal inicial, tomando como referência a trajetória da boia B116359.	190
Figura 57: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B116359 por ocorrência de um desvio temporal inicial.	190
Figura 58: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio temporal inicial, tomando como referência a trajetória da boia B127028.	192
Figura 59: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B127028 por ocorrência de um desvio temporal inicial.	192
Figura 60: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio temporal inicial, tomando como referência a trajetória da boia B132756.	193
Figura 61: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B132756 por ocorrência de um desvio temporal inicial.	193
Figura 62: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio espacial inicial, tomando como referência a trajetória da boia B116359.	195
Figura 63: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B116359 por ocorrência de um desvio espacial inicial.	195
Figura 64: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio espacial inicial, tomando como referência a trajetória da boia B127028.	196
Figura 65: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B127028 por ocorrência de um desvio espacial inicial.	196
Figura 66: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio espacial inicial, tomando como referência a trajetória da boia B132756.	198
Figura 67: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B132756 por ocorrência de um desvio espacial inicial.	198

Figura 68: Teste de sensibilidade na trajetória por alteração no passo de tempo interno do modelo de transporte, tomando como referência a trajetória da boia B116359.	200
Figura 69: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B116359 por ocorrência de alteração no passo de tempo interno do modelo.	200
Figura 70: Teste de sensibilidade na trajetória por alteração no passo de tempo interno do modelo de transporte, tomando como referência a trajetória da boia B127028.	201
Figura 71: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B127028 por ocorrência de alteração no passo de tempo interno do modelo.	201
Figura 72: Teste de sensibilidade na trajetória por alteração no passo de tempo interno do modelo de transporte, tomando como referência a trajetória da boia B132756.	202
Figura 73: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B132756 por ocorrência de alteração no passo de tempo interno do modelo.	202

Lista de tabelas

Tabela 1: Valores envolvendo acidentes da extração <i>offshore</i> dentro dos limites marítimos nos EUA com volume de petróleo derramado acima de 1.000 bbl, no período de 1964 até 2010.	23
Tabela 2: Estatísticas de acidentes pela movimentação de petróleo em navio-tanque com volume derramado acima de 1.000 bbl, nas costas dos EUA no período de 1974 até 2008	24
Tabela 3: Estatísticas de acidentes pela movimentação de petróleo em navio-tanque com volume derramado acima de 1.000 bbl, durante as operações de transporte em todo o mundo no período de 1974 até 2008	24
Tabela 4: Dados dos principais acidentes com derramamento de petroderivados no Brasil no período de 1960 até 2016.....	29
Tabela 5: Estrutura básica do algoritmo desenvolvido.....	101
Tabela 6: Dados de entrada das simulações iniciais realizadas	112
Tabela 7: Validação dos modelos e algoritmos (CHANG e HANNA, 2004) de transporte desenvolvidos perante o método de referência (GNOME).....	127
Tabela 8: Resultados dos testes estatísticos (CHANG e HANNA, 2004) da comparação entre os algoritmos de transporte dos demais modelos com o STFM.....	128
Tabela 9: Análise da distribuição Gaussiana de partículas na direção do vento após 5h de simulação (ROBERTS e EVERSON, 2001).....	133
Tabela 10: Análise da distribuição Gaussiana de partículas na direção perpendicular do vento após 5h de simulação (ROBERTS e EVERSON, 2001).....	133
Tabela 11: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de espalhamento e difusão perante o método de referência (GNOME).....	139
Tabela 12: Resultados dos testes estatísticos (CHANG e HANNA, 2004) da comparação entre os algoritmos de espalhamento e difusão dos demais modelos com o STFM.	139
Tabela 13: Dados de entrada das simulações das alterações físico-químicas do óleo derramado.....	141
Tabela 14: Dados de entrada das simulações das alterações físico-químicas do óleo derramado.....	142
Tabela 15: Validação dos modelos e algoritmos de evaporação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação. ...	145
Tabela 16: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de evaporação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação.	147

Tabela 17: Validação dos modelos e algoritmos de evaporação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação.	148
Tabela 18: Validação dos modelos e algoritmos de evaporação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação.	150
Tabela 19: Validação dos modelos de evaporação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação variando a temperatura.	152
Tabela 20: Avaliação dos resultados dos testes estatísticos (CHANG e HANNA, 2004) com o óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação comparando Vento x Temperatura constantes.	153
Tabela 21: Validação dos modelos e algoritmos de emulsificação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação. ...	159
Tabela 22: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de emulsificação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação.	160
Tabela 23: Validação dos modelos e algoritmos de emulsificação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação.	161
Tabela 24: Validação dos modelos e algoritmos de emulsificação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação.	162
Tabela 25: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação.	164
Tabela 26: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação.	165
Tabela 27: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação. .	166
Tabela 28: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação.	167
Tabela 29: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação.	169
Tabela 30: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação.	170
Tabela 31: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação.	171

Tabela 32: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação.....	172
Tabela 33: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Extra Light</i> em 120h de simulação.	174
Tabela 34: Validação dos modelos e algoritmos de dispersão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Light</i> em 120h de simulação.	176
Tabela 35: Validação dos modelos e algoritmos de dispersão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Medium</i> em 120h de simulação.	178
Tabela 36: Validação dos modelos e algoritmos de dispersão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo <i>Arabian Heavy</i> em 120h de simulação.	179
Tabela 37: Incremento no fator de solubilidade do óleo derramado.	183
Tabela 38: Solubilidades mássica em água destilada.	183
Tabela 39: Dados de entrada dos testes de sensibilidade e comparativos com boias de deriva oceanográficas	187
Tabela 40: Dados de entrada dos testes de sensibilidade e comparativos com boias de deriva oceanográficas	188

Sumário

1	Introdução	19
1.1	Objetivos.....	22
2	Estatísticas de Acidentes com Derramamento de Petróleo	23
2.1	Derramamento de Petróleo nas Águas Oceânicas Brasileiras	27
3	Modelos de Transporte e Intemperismo de Óleo Derramado	30
3.1	Advecção	31
3.2	Espalhamento.....	33
3.3	Difusão turbulenta.....	37
3.4	Evaporação.....	38
3.5	Emulsificação	41
3.6	Dispersão.....	44
3.7	Dissolução	47
3.8	Sedimentação.....	50
3.9	Oxidação.....	52
3.10	Biodegradação	53
3.11	Propriedades Físico-Químicas	54
3.12	Interações Costeiras	56
4	Características da Região Estudada.....	57
4.1	Costa Sudeste do Brasil	57
4.2	Circulação Oceânica	59
4.3	Circulação Atmosférica	62
4.4	Exploração de Petróleo Offshore.....	68
5	Metodologia	71
5.1	Modelos Utilizados.....	71
5.1.1	General NOAA Operational Modeling Environment (GNOME).....	71
5.1.2	Automated Data Inquiry for Oil Spills (ADIOS2)	73
5.1.3	Wang	77
5.1.4	Stringari	82
5.1.5	Zadeh.....	87
5.1.6	STFM (Formulação Proposta).....	90
5.1.7	Estrutura Básica do Código.....	100
5.2	Testes Estatísticos e Validação do Modelo.....	103
5.3	Dados de Entrada e Campos Ambientais.....	105

5.3.1	GNOME Online Oceanographic Data Server (GOODS)	105
5.3.2	Global Self-consistent, Hierarchical, High-resolution Geography database (GSHHG)	105
5.3.3	Hybrid Coordinate Ocean Model (HYCOM)	106
5.3.4	Global Forecast System (GFS)	107
5.3.5	Global Ocean Observing System (GOOS).....	108
6	Resultados.....	110
6.1	Advecção: Transporte da Mancha de Óleo em Deriva.....	110
6.2	Espalhamento e Difusão Turbulenta: Crescimento da Mancha de Óleo Derramado	129
6.3	Alterações Físico-Químicas: Intemperismo da Mancha de Óleo Derramado	140
6.3.1	Evaporação.....	143
6.3.2	Densidade do óleo residual	155
6.3.3	Emulsificação	158
6.3.4	Densidade resultante da emulsão.....	163
6.3.5	Viscosidade resultante da emulsão.....	168
6.3.6	Dispersão na coluna de água (“Entranhamento”).....	173
6.3.7	Dissolução na coluna de água (“Toxicidade”)	180
6.3.8	Comparação com trajetórias de boias de deriva.....	186
7	Conclusões.....	203
8	Perspectivas	206
	Referências	207

1 Introdução

O crescimento da economia mundial obriga, necessariamente, o aumento constante de consumo dos insumos industriais, já bastante elevado. O mais conhecido dentre esses insumos é, evidentemente, o petróleo, que serve para a produção de diversos produtos industrializados, além dos combustíveis fósseis.

O aumento do consumo de petróleo ao longo das últimas décadas resulta, por obviedade, no aumento da execução em todas as suas etapas, ou seja, no aumento da extração, do refino e do transporte de petróleo, sendo que cada uma dessas etapas possui os seus riscos inerentes, quanto à probabilidade de acidentes e derramamentos no meio ambiente.

A partir de 1985 ocorre uma acelerada busca por petróleo em águas profundas (lâminas de água superiores a 600 m) e ultra profundas (lâminas de água superiores a 2000 m), motivada pelo decréscimo das reservas de petróleo dos países industrializados, da instabilidade política nos principais exportadores, dos baixos custos de descoberta, dos grandes volumes de petróleo *offshore* profundo e pela grande produtividade dos reservatórios nessas condições (MILANI, BRANDÃO, *et al.*, 2000).

A bacia de Campos foi o laboratório mundial do desenvolvimento tecnológico da produção *offshore* iniciando a produção em lâminas de água superiores à 400 m até 1900 m (MILANI, BRANDÃO, *et al.*, 2000).

Um aumento significativo na extração de petróleo *offshore* demandará um crescimento no número de operações a serem realizadas nas suas diversas etapas de produção. Supondo que, a probabilidade de acidentes, em termos proporcionais, se mantenha, a tendência é de aumento no número de acidentes (em termos reais). Em virtude disso, a grande tarefa das empresas e instituições que lidam com essa questão é, justamente, melhorar os processos e procedimentos para que o número de acidentes diminua continuamente, em termos proporcionais e absolutos. O aumento da exploração *offshore* implica em, necessariamente, a busca por novas áreas, cada vez mais longínquas e profundas, conseqüentemente aumentando o risco das operações. A quantidade de óleo derramado em mares por descargas operacionais, colisões acidentais, manutenção de petroleiros, encalhes, de perfuração *offshore* e atividades associadas, por conta de sua toxicidade e potencial dano ambiental, tendem a ser sempre significativas e por isso merecem ser sempre analisadas com cuidado (WOOLGAR, 2008).

Além da questão dos grandes derramamentos, também existe a formação de manchas de óleo menores, que ocorrem devido ao aumento de pequenos acidentes, ou potenciais incidentes, que são reportados quase diariamente em várias partes do mundo, mas que não chegam até a mídia. Esses pequenos derramamentos estão associados ao aumento do tráfego de navios e ao aumento de operações relacionadas, mas acabam não sendo incluídos em muitas das estatísticas conhecidas (WOOLGAR, 2008), o que não significa a inexistência de dano ambiental, ainda que percebida apenas em menor escala.

Os derramamentos de petróleo são consequência inevitável e indesejável da produção e transporte do petróleo e seus derivados. Embora a maioria desses derramamentos sejam relativamente pequenos, alguns deles são grandes o suficiente para causar sério impacto ambiental, caso não haja uma resposta eficaz, e nesse aspecto, o conhecimento da trajetória e do comportamento do óleo torna-se essencial para o planejamento das equipes de resposta (LEHR, JONES, *et al.*, 2002).

O contínuo aumento da capacidade computacional das últimas décadas permite o desenvolvimento cada vez mais significativo de modelos matemáticos computacionais para tentar acompanhar e prever o comportamento do óleo derramado, sendo a NOAA-HAZMAT (National Oceanic and Atmospheric Administration – Hazardous Materials) uma das entidades pioneiras no desenvolvimento desses modelos, com apoio financeiro da Guarda Costeira dos EUA (LEHR, JONES, *et al.*, 2002).

O derramamento de petróleo *offshore* é sempre muito prejudicial para o ambiente marinho e para o meio ambiente como um todo, podendo causar sérios danos à pesca, contaminação do litoral, mortalidade de aves e outros animais.

A modelagem tornou-se uma questão importante na definição da provável área de influência de um derramamento acidental de petróleo *offshore* (FERREIRA, CABRAL e SOUZA JUNIOR, 2003).

O transporte e destino de óleo *offshore* derramado são regidos majoritariamente, no curto período, por processos de transporte e de transformação físico-químicos e no longo período por processos de degradação biológica, de acordo com as condições ambientais locais (oceânicas e atmosféricas).

Os principais processos incluem advecção, difusão turbulenta, espalhamento superficial, evaporação, dissolução, emulsificação, sedimentação e a interação de mancha de óleo com a linha costeira (SHEN e YAPA, 1987).

Quando o petróleo *offshore* é derramado, ele se espalha para formar a mancha de óleo, que consiste em um filme fino de óleo com movimento regido pela advecção, e difusão turbulenta (devido às correntes, ondas e ação do vento), e pelo espalhamento sobre a

superfície da água devido a um equilíbrio entre as forças de tensão gravitacionais, viscosos e de superfície (SHEN e YAPA, 1987).

As mudanças físico-químicas do óleo ocorrem a partir do momento do derramamento, com as frações mais leves evaporando primeiro, dispersão de pequenas gotículas de óleo na coluna de água (entranhamento do óleo na água abaixo da mancha), formação de emulsões (entranhamento de água marinha no óleo, sendo estabilizado na presença de asfaltenos) e dissolução de componentes (SHEN e YAPA, 1987).

A biodegradação é um processo lento de consumo do óleo derramado devido a ingestão e metabolização desse óleo pelos vários microrganismos aquáticos. Microrganismos com capacidade de degradação de hidrocarbonetos são ubíquos no ambiente aquático, embora estejam presentes em maior concentração em localidades poluídas com óleo (HOROWITZ e ATLAS, 1977). Estudos mostraram que a quantidade de microrganismos com capacidade de degradação de óleo encontrados em sedimentos de água doce aumenta algumas ordens de grandeza em poucas semanas após o derramamento (HEITKAMP e JOHNSON, 1984).

Modelos que sejam capazes de representar esse conjunto de efeitos não é exatamente uma inovação, mas também não é um assunto esgotado, pois embora os primeiros modelos datem dos anos 1980 (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999), a evolução computacional permite a elaboração de modelos cada vez mais sofisticados e complexos, podendo simular cada vez mais efeitos, melhorando a precisão dos resultados.

Com a evolução natural do conhecimento, muitos desses modelos foram descontinuados e outros foram atualizados persistindo até os dias atuais e se tornando ferramentas importantes para tomadas de decisões e análises de riscos ambientais.

No final da década de 1990 já se colocava como principais modelos disponíveis (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999) para estudos desse tipo os modelos: Automated Data Inquiry for Oil Spills – ADIOS2 (NOAA, 1994), Automated Data Inquiry for Oil Spills - OSCAR (AAMO, REED e DOWNING, 1997), e OILMAP (SPAULDING, ODULO e KOLLURU, 1992). Após essa publicação (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999), ainda foram lançados os modelos General NOAA Operational Modeling Environment - GNOME (NOAA, 2002), SPILLMOD (OVSIENKO, ZATSEPA e IVCHENKO, 2005) e Chemical/Oil Spill Impact Module - COSIM (EDINGER, 2006).

A mais recente revisão sobre o estado da arte dos modelos de dispersão de óleo foi feita por M. L. Spaulding (SPAULDING, 2017), na qual ele cita as evoluções do GNOME (ZELENKE, O'CONNOR, *et al.*, 2012), do SIMAP (FRENCH MCCAY, JAYKO, *et al.*, 2015) e LTRANS - Larval TRANSPORT model system (NORTH, SCHLAG, *et al.*, 2008).

1.1 Objetivos

O objetivo desse projeto de doutorado foi desenvolver um modelo computacional de representação da degradação natural e deriva de óleo derramado na superfície oceânica, baseado no conceito de modelo de partícula Lagrangeana discreta reagindo a campos ambientais Eulerianos, que será nomeado como STFM (Spill, Transport and Fate Model).

O STFM possuirá um algoritmo simplificado de cálculo de trajetória de partículas capaz de estimar com razoável confiabilidade a trajetória de deriva superficial de manchas de óleo e ainda permitir avaliar as variações nas características físico-químicas ao longo de sua trajetória. O conhecimento adquirido com o desenvolvimento de um modelo computacional deste tipo contempla o surgimento de novas possibilidades de estudos e experimentos numéricos.

O projeto proposto se encaixa dentro do contexto de doutorado em meteorologia, pois embora altamente multidisciplinar, seu principal desafio é tentar simular numericamente as interações de um derramamento de petróleo com as camadas superficiais da atmosfera e do oceano. De forma objetiva, esse projeto propõe:

1 – Desenvolver novos algoritmos para modelos já consagrados e testar seus resultados perante um modelo de referência;

2 – Usar os algoritmos desenvolvidos e outros modelos propostos na literatura para montar um novo modelo numérico nomeado STFM (Spill, Transport and Fate Model);

3 – Testar o STFM perante os modelos desenvolvidos, os modelos de referência e dados de boias de deriva;

4 – Realizar experimentos numéricos e estudos de caso para a costa SE do Brasil.

Os modelos propostos devem conter:

1 - Equações de partícula Lagrangeana discreta para escrever um modelo de transporte que contemple advecção, difusão e espalhamento horizontal;

2 - Modelos físico-químicos que funcionem acoplados aos modelos de transporte e contemplem evaporação, dissolução, emulsificação e alteração de suas propriedades;

3 – Capacidade de receber campos ambientais teóricos e reais para a comparação de resultados com outros modelos e metodologias disponíveis para validar os resultados e comprovar o funcionamento do STFM;

4 – Capacidade de lidar com os diferentes tipos de óleo existentes na costa brasileira.

2 Estatísticas de Acidentes com Derramamento de Petróleo

As estimativas das taxas de ocorrência de derramamentos de petróleo *offshore* são úteis para analisar o potencial de impacto ambiental desses derramamentos e para planejar as ações de respostas e contingenciamento (ANDERSON, MAYERS e LA BELLE, 2012).

O relatório do *Bureau of Ocean Energy Management* (BOEM) mostra que os grandes derramamentos de petróleo dentro dos limites marítimos dos EUA são relativamente raros (raridade relativizada pelo número de operações), e estão se tornando cada vez mais raros (ANDERSON, MAYERS e LA BELLE, 2012). A expectativa mundial é de que esse tipo de acidente diminua a cada ano, e isso se deve à melhoria das tecnologias de controle dos processos e dos sistemas e gestão integrado. A manutenção dessa tendência decrescente (mesmo com o aumento da produção) só será possível através de contínuos investimentos em tecnologia, conhecimento e inovação.

Em contrapartida, quando se lida com acidentes e suas implicações ambientais, é evidente que basta um único evento de derramamento realmente grande (ainda que raro) para demonstrar que o risco de tragédias sempre existirá (Tabela 1). O relatório da BOEM mostra isso claramente ao listar os acidentes ocorridos na exploração de petróleo offshore dentro dos limites marítimos dos EUA e Alasca (Tabela 1).

Tabela 1: Valores envolvendo acidentes da extração *offshore* dentro dos limites marítimos nos EUA com volume de petróleo derramado acima de 1.000 bbl, no período de 1964 até 2010.

Período	Volume Produzido (em 10 ⁶ bbl)	Volume Derramado (em 10 ⁶ bbl)	Número de Derramamentos por ano
1964-1970	1540	0,391	1,7
1971-1990	6790	0,091	1,2
1991-2009	9200	0,031	1,1
2010	600	4,901	1,0

Fonte: relatório da BOEM (ANDERSON, MAYERS e LA BELLE, 2012)

A movimentação de petróleo nos limites marítimos dos EUA é três ordens de grandeza maiores que o volume *offshore* local produzido, portanto, o espaço para potenciais acidentes nas operações de transporte é consequentemente maior. A Tabela 2 apresenta as estatísticas de acidentes com derramamento de petróleo com volumes superiores à 1.000 bbl nos limites marítimos dos EUA, devido apenas ao transporte por navio-tanque e suas operações de carga e descarga.

Tabela 2: Estatísticas de acidentes pela movimentação de petróleo em navio-tanque com volume derramado acima de 1.000 bbl, nas costas dos EUA no período de 1974 até 2008

Período	Volume Movimentado (em 10 ¹² bbl)	Derramamentos Ocorridos	Número de Derramamentos por ano
1974-1980	18,0	25	3,6
1981-1990	24,9	20	2,0
1991-2000	32,1	7	0,7
2001-2008	29,5	1	0,1

Fonte: relatório da BOEM (ANDERSON, MAYERS e LA BELLE, 2012)

A Tabela 1 mostra que os acidentes com derramamento de petróleo caíram significativamente nas operações de extração, tanto em valores relativos, uma vez que, a diminuição foi de 41% no número de acidentes após 47 anos de série histórica, enquanto que o volume extraído quase triplicou, com um aumento de 173% na extração.

A Tabela 2 mostra que os acidentes com derramamento de petróleo caíram significativamente nas operações de transporte, tanto em valores reais quanto relativos, tendo uma diminuição de 97% no número de acidentes após 35 anos de série histórica, mesmo com aumento de 45% no volume movimentado.

A Tabela 3 mostra que a média mundial de redução de acidentes no transporte de petróleo foi bem menos efetiva do que a média nos EUA. Na média mundial, ocorreu uma diminuição de 87% no número de acidentes após 35 anos de série histórica, mesmo com aumento mais modesto de 32% no volume movimentado.

Tabela 3: Estatísticas de acidentes pela movimentação de petróleo em navio-tanque com volume derramado acima de 1.000 bbl, durante as operações de transporte em todo o mundo no período de 1974 até 2008

Período	Volume Movimentado (em 10 ¹² bbl)	Derramamentos Ocorridos	Número de Derramamentos por ano
1974-1980	71,8	127	18,1
1981-1990	74,0	93	9,3
1991-2000	106,0	64	6,4
2001-2008	108,1	19	2,4

Fonte: relatório da BOEM (ANDERSON, MAYERS e LA BELLE, 2012)

As estatísticas apresentadas na Tabela 1 evidenciam como um único acidente aumentou a série histórica do volume de óleo derramado nos limites marítimos dos EUA em uma ordem de grandeza, justamente no período mais recente, aonde, teoricamente, os sistemas de controle seriam mais rígidos, e a tecnologia seria mais segura. Essa tabela é particularmente interessante por mostrar a perda efetiva da produção de petróleo, uma vez que os dados nela apresentados correspondem ao efetivamente produzido no local, e não o total movimentado pelos limites marítimos dos EUA.

Mesmo com números expressivos na redução dos acidentes com derramamento acima de 1.000 bbl, fica muito evidente que o risco de acidentes, ou até desastres ambientais, ainda é muito grande, tal como demonstrado no derramamento de 4,9 milhões de barris ocorrido em 2010, devido à explosão da plataforma *Deepwater Horizon* no Golfo do México (Tabela 1).

Comparando os números de derramamentos registrados nas operações de extração (Tabela 1) com os derramamentos decorrentes das operações de transporte (Tabela 2), verifica-se que as medidas para reduções de acidentes nas operações de transporte foram muito mais eficazes do que nas operações de extração, mesmo o volume transportado sendo três ordens de grandeza maior do que o volume extraído. Isso se deve, em grande parte à complexidade dos processos, pois transportar é uma operação muito mais simples do que extrair, e, portanto, muito mais fácil de controlar os riscos inerentes.

Comparando os dados de movimentação de petróleo pelas costas dos EUA (Tabela 2) com os dados de movimentação mundial de petróleo por navio-tanque, verifica-se que a movimentação nas costas dos EUA corresponde à cerca de 25-30% da movimentação mundial (Tabela 3), mantendo essa proporção estável ao longo de toda a série histórica. Em compensação, o número de acidentes ocorridos nos EUA caiu de 20% para 4% (do total de acidentes registrados no mundo).

No comparativo entre o conjunto de dados da Tabela 2 (EUA) e Tabela 3 (mundial) verifica-se que, a ocorrência de derramamentos nas costas dos EUA, segue basicamente os mesmos valores da tendência mundial durante toda a primeira metade da série histórica. A grande redução de acidentes devido ao transporte pelas costas ocorre na segunda metade da série histórica, justamente após o evento Exxon-Valdez e suas inevitáveis consequências.

Após o acidente de Exxon-Valdez, as medidas implementadas pelos EUA proporcionaram uma redução significativa no número de acidentes, apresentando números bem abaixo da média mundial, em contrapartida, fica evidente que outros países não adotaram postura semelhante (ou a média mundial teria caído na mesma proporção),

demonstrando assim a existência de muitas possibilidades para a redução e melhoria ambiental. Nesse contexto, mais estudos e mais modelos de trajetória e transformação do óleo podem contribuir significativamente na condução de um ambiente mais limpo e sustentável.

O acidente Exxon-Valdez é o caso mais clássico de derramamento de petróleo *offshore* com grande dano à vida marinha e costeira, esse acidente ocorreu em 24 de março de 1989, quando o navio petroleiro Exxon Valdez encalhou no Alasca, derramando pelo menos 260 mil barris de petróleo bruto (SPIES, RICE, *et al.*, 1996).

O derramamento do Exxon Valdez foi o maior acidente ambiental por derramamento *offshore* na costa dos EUA até então, atingindo cerca de 1,9 mil km de costa em uma mancha de 26 mil km² de superfície marinha (SPIES, RICE, *et al.*, 1996).

Os estudos toxicológicos realizados à época do derramamento demonstraram os efeitos agudos dramáticos sobre a população de animais selvagens da região, com milhares de aves e mamíferos, mortos ou feridos, sendo coletados após os primeiros meses de derramamento (GARSHELIS, 1997).

Nos primeiros meses após o acidente, quase mil carcaças de lontras-marinhas mortas foram encontradas ao longo de toda a área do derramamento, considera-se que a mortalidade imediata foi provavelmente muito maior, porém difícil de quantificar (GARSHELIS, 1997).

Estudos mais recentes mostram que mesmo 20 anos depois do derramamento do Exxon-Valdez, a população de lontras da região ainda apresenta alguns efeitos subsequentes do derramamento. Com a utilização de modelos populacionais para quantificar a duração e a extensão dos efeitos de mortalidade por derrame, foram estimados que o tempo de sobrevivência na idade ativa manteve-se 2-6% abaixo dos níveis anteriores ao derrame, o que levou à perdas crônicas de 900 animais ao longo das últimas duas décadas, o que é similar em magnitude ao número de mortes documentado na fase aguda (MONSON, DOAK, *et al.*, 2011).

Comparativamente ao acidente Exxon-Valdez (ocorrido nas operações de transporte marítimo) no Alasca, registrou-se em 2010 o acidente da plataforma Deepwater Horizon (ocorrido em operação de extração) no Golfo do México.

O acidente da plataforma iniciou um processo de derramamento em águas profundas a partir de um vertedouro instalado no assoalho marinho. Esse vertedouro jorrou petróleo por 87 dias até ser definitivamente selado, sendo considerado o maior derramamento *offshore* da indústria do petróleo até o momento. Nesse derramamento ocorreu

espalhamento significativo do óleo em 1100-1300 m de profundidade, contaminando e afetando os habitats de águas profundas (BEYER, TRANNUM, *et al.*, 2016).

A biodegradação do óleo pelos agentes marinhos, correntes e pelas contramedidas (dispersantes) reduziram significativamente o impacto ambiental, mas ainda assim, cerca de 2.100 km de costa e muitos dos habitats costeiros da região foram afetados, causando um amplo espectro de sequelas biológicas (BEYER, TRANNUM, *et al.*, 2016).

Mesmo agora, sete anos após o acidente, as preocupações dos impactos ambientais à longo prazo permanece para as espécies de peixes maiores, corais de profundidade, tartarugas marinhas e cetáceos. Estas espécies e seus habitats devem continuar a receber atenção (monitoramento e pesquisa) para os anos vindouros devido ao desconhecimento do alcance dos efeitos ambientais desse derramamento (BEYER, TRANNUM, *et al.*, 2016), assim como ficou evidente nos danos causados às lontras marinhas pelo derramamento Exxon-Valdez (MONSON, DOAK, *et al.*, 2011).

2.1 Derramamento de Petróleo nas Águas Oceânicas Brasileiras

O risco e a ocorrência de acidentes graves aceleraram o estabelecimento de orientações e regulamentos para planejamento e resposta a acidentes de derramamento de óleo, sendo que o acidente de 18 de janeiro de 2000 foi um marco brasileiro nesse assunto, com a consequente mudança na legislação.

O derramamento pelo oleoduto na Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro ocorrido em 18 de janeiro de 2000, com um vazamento de quatro horas que atingiu o manguezal próximo, causando danos significativos ao meio ambiente e prejudicando atividades importantes como pesca e turismo teve impacto direto na concepção e planejamento das diretrizes ambientais brasileiras para esse setor (FERREIRA, CABRAL e SOUZA JUNIOR, 2003).

Como consequência do derramamento de 18 de janeiro de 2000, foi promulgada a Lei Federal 9966 em 28 de abril de 2000, para regulamentar a prevenção, controle e fiscalização da poluição causada pela liberação de óleo e outras substâncias na água, sendo regulamentado pela Resolução 293 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) datada de 12 de dezembro de 2001 (FERREIRA, CABRAL e SOUZA JUNIOR, 2003).

A Resolução CONAMA 293/01 define, entre outras coisas o Plano de Emergência Individual, que inclui a identificação das fontes de risco, potenciais fontes de derramamentos, discussão de hipóteses acidentais, análise de vulnerabilidade, definição de áreas potencialmente afetadas.

As alterações na legislação brasileira foram importantes para melhor gerenciamento do setor, o derramamento da baía da Guanabara acabou por se tornar um evento comparável ao Exxon-Valdez, para a realidade brasileira, assim como o derramamento da Deepwater Horizon alerta o potencial de risco embutido em derramamentos em profundidade como os ocorridos na Bacia de Campos (em 2011) e na Bacia de Santos (em 2012).

A questão dos acidentes com petroderivados também deve ser olhada com cautela, pois embora estocados e transportados em quantidades menores, o seu potencial de toxicidade e a sua volatilidade são muito maiores que o do produto bruto, resultando assim em maiores danos ambientais e maiores riscos para as equipes de limpeza (PURNELL, 2009).

Mesmo em quantidades menores, ao se basear no conceito de risco tal como um produto entre a frequência de ocorrência (acidente) e a consequência (dano), verifica-se que o risco associado ao derramamento dos petroderivados torna-se tão elevado quanto o risco relativo ao próprio petróleo bruto (PURNELL, 2009).

As estatísticas brasileiras para derramamentos de petróleo não são tão precisas e completas quanto as disponibilizadas pela BOEM, mas algumas publicações com os principais acidentes podem ser encontradas na literatura. Uma das relações mais completas dos principais acidentes foi elaborada por Souza Filho (Tabela 4).

Tabela 4: Dados dos principais acidentes com derramamento de petroderivados no Brasil no período de 1960 até 2016

Ano	Fonte	Local	Quantidade Derramada (m ³)
1960	Sinclair Petrolore	Costa brasileira	66.000
1974	Takimya Maru	Canal de São Sebastião, SP	7.000
1974	Esso Garden State	Porto ou terminal indefinido	5.800
1975	Tarik Ibn Ziyad	Baía de Guanabara, RJ	7.000-18.000
1978	Brazilian Marina	Canal de São Sebastião/ SP	6.000-40.000
1978	Aminona	Banco do Meio, ZEE	23.000
1979	Gunvor MAERSK	Rio Amazonas	12.000-17.000
1983	Oleoduto	São Sebastião – Cubatão, SP	2.500
1985	Marina	São Sebastião/ SP	2.000-3.000
1986	Brotas	Litoral RJ	1.600
1994	Oleoduto	São Sebastião – Cubatão, SP	2.700
1997	Oleoduto	Baía de Guanabara, RJ	1.000-3.000
2000	Oleoduto	Baía de Guanabara, RJ	1.300
2000	Oleoduto	Rio Barigüi, PR	4.000
2004	Oleoduto	São Sebastião – Cubatão, SP	Desconhecido
2004	Vicuña	Paranaguá, PR	6.500
2011	Plataforma Chevron	Bacia de Campos, RJ	3.700
2012	Oleoduto Transpetro	Tramandaí, RS	140
2012	Dynamic Producer	Bacia de Santos, SP	160
2014	Oleoduto Transpetro	Tramandaí, RS	24
2016	Oleoduto Transpetro	Tramandaí, RS	150

Fonte: Souza Filho, dissertação de mestrado, adaptado (SOUZA FILHO, 2006)

3 Modelos de Transporte e Intemperismo de Óleo Derramado

Com o crescente volume de petróleo sendo transportado por petroleiros e oleodutos submersos, torna-se também crescente o risco e, portanto, a necessidade de mais conhecimento e mais informações, sejam estas para melhorar a atuação preventiva ou corretiva.

Os modelos de transporte e degradação de óleo podem ser utilizados dentro desses dois aspectos (preventivos e corretivos), pois permitem simular situações passíveis de ocorrer, testando e avaliando os planos de ação elaborados para eventuais acidentes futuros (atuação preventiva). O aspecto corretivo é dado pelo uso do modelo durante ou após o derramamento, para planejar e determinar as contramedidas mais eficazes na contenção da mancha no estado em que ela se encontra e de acordo com a previsão de sua evolução.

A atuação eficiente para a remoção do óleo derramado depende do conhecimento do tamanho da mancha que será formada (para dimensionar a contenção necessária) e da capacidade de prever o comportamento do óleo derramado no curto e longo prazo (HUANG, 1983).

Os modelos que se propõem a simular as diversas fases do derramamento de óleo separam os processos governantes em nove categorias (Figura 1): advecção, espalhamento, evaporação, dissolução, emulsificação, dispersão, oxidação, afundamento (com sedimentação) e biodegradação (HUANG, 1983).

Figura 1: Processos de transporte e intemperismo de óleo derramado

Fonte: Adaptado de Shen e Yapa (1987)

3.1 Advecção

A advecção é o transporte da mancha de óleo pelo vento, pelas ondas e pelas correntes marítimas. O conhecimento desse transporte é essencial para descrever todo o percurso que a mancha de óleo fará na superfície oceânica e assim determinar todas as áreas que serão atingidas pelo derramamento, desde sua origem até sua destinação final.

Uma boa descrição dos processos advectivos e, conseqüentemente, da trajetória da mancha, permite dimensionar adequadamente as regiões de impacto e agir antecipadamente protegendo essas áreas e minorando os impactos ambientais.

A advecção é o processo principal na determinação da trajetória percorrida pela mancha de óleo e para a determinação de destino (localização) final. Como esse processo é dependente do vento, da corrente e da flutuabilidade (dada pela densidade do óleo), ele pode ocorrer tanto na superfície marítima, quanto nas camadas marítimas abaixo da superfície (HUANG, 1983).

A forma mais usual de expressar o efeito combinado da corrente e do vento de superfície nos processos de advecção da mancha de óleo é por soma vetorial entre os componentes (u , v) dessas duas forçantes.

Essa descrição do transporte por soma vetorial é uma abordagem extremamente simples, de rápida implementação, fácil calibração, além de descrever os efeitos majoritários do transporte, por conta disso, acaba sendo a opção preferencial da maioria dos modelos.

Os modelos usualmente consideram que a deriva da mancha de óleo induzida pelo vento corresponde a 3% da velocidade do vento em 10 m. Isso não é exatamente uma regra, mas os fatores costumam oscilar entre 2 a 4%, sendo que, em diferentes estudos de campo, já foram encontrados valores indo de 1 a 6% (HUANG, 1983).

Os modelos pesquisados utilizam 100% das velocidades de correntes marítimas em superfície no cálculo da advecção.

A advecção também é realizada por outras forçantes, tais como correntes de maré, correntes residuais e correntes induzidas por ondas são processos minoritários, que possuem influência limitada e, quase sempre não totalmente conhecida, por isso, os modelos tentam negligenciar essas forçantes em seus algoritmos (HUANG, 1983).

A advecção também pode obtida a partir das tensões de cisalhamento exercidas pelo vento sobrejacente e subjacente à mancha. A tensão de cisalhamento do vento na interface entre o ar e o mar induz a formação de correntes de deriva que, conseqüentemente, transportam as manchas de óleo (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

Os processos de cisalhamento vertical e horizontal do vento e da corrente também são importantes para a determinação da trajetória real da deriva do petróleo derramado, embora os modelos mais clássicos sejam tipicamente bidimensionais no espaço, utilizando parâmetros constantes ou variáveis para ponderar os efeitos do vento e da corrente no cálculo da velocidade de deriva da mancha de óleo (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

O funcionamento bidimensional do modelo é bastante adequado para descrever as trajetórias em condições de ventos fracos e sem ondas, mas com o surgimento de ondas e aumento da velocidade do vento, o efeito de dispersão da mancha (entranhamento de gotículas de óleo na coluna de água) aparece, e parte da mancha de óleo irá desenvolver movimentos verticais.

Os dados de vento e corrente são usualmente obtidos diretamente dos modelos meteorológicos e hidrodinâmicos, podendo ser complementados ou substituídos por dados de radar, de satélite, boias fundeadas ou de deriva, dependendo do uso ao qual se destina a simulação (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

O maior entrave para a utilização de dados de radar e boias é o alcance relativamente limitado dessas fontes de dados. Cada um desses pontos de monitoramento possui uma área de influência relativamente pequena, permitindo assim que a simulação ocorra apenas enquanto a mancha estiver dentro desse domínio.

Em contrapartida, enquanto a mancha estiver dentro da área de domínio desses instrumentos, a qualidade da simulação tende a ser melhor, pois se tratam de dados reais coletados no local da mancha.

Os dados de modelos meteorológicos e hidrodinâmicos ainda são a fonte mais comum de dados de entrada para o cálculo da trajetória da mancha, seja pela facilidade e rapidez de implementação ou pela possibilidade de cálculos em tempo real e previsões de trajetória (*forecasting*).

Em geral, a flutuabilidade do óleo é muito grande, conseqüentemente, o transporte na camada superficial é majoritário e por conta disso, a maioria dos modelos concentram seus esforços em melhorar a representatividade do transporte nessa camada (HUANG, 1983).

Com os processos de transformação do óleo, ele pode se tornar um fluido com densidade parecida com a água do mar, e nesse caso o óleo também passa a ser transportado verticalmente na forma de pequenas gotículas imersas na coluna de água (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

Os modelos hidrodinâmicos tridimensionais podem ser usados para fornecer correntes nas outras camadas ao longo de toda a coluna de água e assim simular a advecção subsuperficial e os movimentos verticais do óleo dispersado na coluna. A efetividade desse tipo de estudo para representar a realidade dos movimentos ao longo de toda a coluna ainda é muito dependente do conhecimento mais preciso de toda essa dinâmica subsuperficial.

Modelos hidrodinâmicos bem ajustados, bem calibrados e em regiões com muitos dados de corrente ao longo de toda a coluna de água podem fornecer dados muito úteis para se estudar o transporte subsuperficial, sendo que isso fica restrito ao tipo de óleo que será simulado (não são todos os óleos que entram e permanecem na coluna) e às condições superficiais (a agitação em superfície é necessária para que ocorra o entranhamento e, conseqüentemente, iniciar o transporte subsuperficial).

A advecção é reconhecidamente um processo tridimensional, ainda que, usualmente representada apenas em superfície por grande parte dos modelos, com mecanismos fundamentais que ocorrem sobre uma ampla gama de escalas. O contínuo aumento computacional permitirá que esses efeitos sejam cada vez mais descritos e incluídos nos modelos de deriva de óleo, de forma direta ou indireta (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

No artigo mais recente de revisão bibliográfica de Spaulding (SPAULDING, 2017), ele cita que a maioria dos algoritmos desenvolvidos nas últimas décadas consegue prever adequadamente a estrutura de grande escala dos derramamentos, porém possuem pouca habilidade de prever as alterações na estrutura da mancha em pequena escala, podendo alterar substancialmente a distribuição das partículas na mancha e, conseqüentemente, o transporte pela advecção do óleo derramado.

Estudos dessa década buscam entender melhor as estruturas caóticas que regem o espalhamento, as distribuições de tamanho das gotículas de óleo, e, conseqüentemente, a sua representação por partículas Lagrangeanas e a advecção (PEACOCK e DABIRI, 2010).

3.2 Espalhamento

O espalhamento é um dos efeitos mais importantes para a correta descrição do desenvolvimento da mancha de óleo derramado sobre o oceano. O espalhamento é, basicamente, o primeiro efeito ambiental atuante sobre a mancha e na formação da mancha.

O espalhamento consiste, basicamente, em um equilíbrio de forças, entre a gravidade que obriga a mancha a se espalhar, tornando-se mais fina e atingindo a maior área possível, e viscosidade, que age no sentido contrário, tentando manter a mancha tão coesa quanto possível.

Conhecer e descrever adequadamente o espalhamento da mancha de óleo é de grande importância para as ações de contramedidas nos casos de derramamento, pois permite avaliar e dimensionar a extensão da área de contaminação, a espessura da mancha, os métodos de recolhimentos e os dispersantes químicos passíveis de serem utilizados. O espalhamento também influencia na taxa dos processos de intemperismo, tais como evaporação, dissolução, foto-oxidação e de biodegradação (HUANG, 1983).

A espessura e/ou a área são variáveis fundamentais em muitas equações descritivas dos diversos intemperismos da mancha de óleo, por isso, o espalhamento exerce certo controle sobre a evolução do intemperismo ao longo da evolução temporal da simulação.

A espessura da mancha de óleo (que é dada pelo inverso da área, consequentemente, do espalhamento), é uma medida importante para diversos modelos, por determinar a persistência (tempo de vida) da mancha e a dispersão natural (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

A descrição do processo de espalhamento de óleo derramando em diversos modelos tem sido por apresentada por diferentes equações, representando os diversos resultados obtidos em diferentes estudos, variando de simples regressões calculadas estatisticamente, para equações de descrições matemáticas mais complexas dos mecanismos do espalhamento.

Os primeiros modelos de espalhamento desenvolvidos por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) tentaram caracterizar o processo de espalhamento inicial como uma mancha fina de óleo rapidamente se espalhando no entorno de uma mancha de óleo mais espessa, sendo que o óleo poderia se movimentar, migrando entre essas duas fases devido à turbulência e ao espalhamento. Esse mecanismo foi desenvolvido empiricamente como uma função exponencial entre essas duas fases, cujas constantes precisariam ser ajustadas de acordo com as condições locais (HUANG, 1983).

Desenvolver mecanismos tão complexos quanto os propostos por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980), ainda mais sendo descritos por equações simples, não é uma tarefa fácil e acaba resultando em equações empíricas que só funcionam em situações muito específicas, por isso, quando o artigo de Huang (1983) foi publicado, o mecanismo de três regimes de espalhamento de Fay (FAY, 1969) já era a teoria mais amplamente utilizada. Nessa teoria, o óleo é espalhado inicialmente pela força

da gravidade, contrabalançada por forças de inércia em primeiro lugar e, em seguida pelas forças viscosas. Quando a mancha se torna fina o suficiente, as tensões superficiais nas interfaces óleo-ar e óleo-água passam a ser as forças dominantes na condução do espalhamento da mancha, enquanto que as forças viscosas agem no sentido contrário para impedir o espalhamento.

Como a descrição dada por Fay (FAY, 1969) do mecanismo de espalhamento é bastante completa, essa teoria tem sido a base de várias abordagens apresentadas em diversos modelos, mesmo sendo uma teoria aplicável somente sob condições de águas calmas e desconsiderando a alteração da viscosidade e da tensão superficial do óleo devido ao intemperismo *in*: (HUANG, 1983).

Algumas dessas deficiências do mecanismo proposto por Fay (FAY, 1969) começaram a ser minimizadas a partir de complementações do mecanismo com equações auxiliares para representar a turbulência (FAY, 1971), ainda que de forma parametrizada através de um coeficiente de difusão com encaminhamento de direção aleatória *in*: (HUANG, 1983).

As equações de espalhamento desenvolvidas pela bibliografia clássica de Fay (FAY, 1969), (FAY, 1971) e Hoult (HOULT, 1972) e de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) formam a base de equações de espalhamento mais utilizadas nos modelos de transporte de óleo desenvolvidos até hoje (SPAULDING, 2017).

Uma das revisões mais importantes da teoria do espalhamento clássico de Fay (FAY, 1969), (FAY, 1971) veio com o artigo de Lehr (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984) que propôs um modelo revisado para o espalhamento não simétrica de manchas de óleo. Esse modelo revisado consistiu, basicamente, na substituição do espalhamento simétrico por um espalhamento elíptico com a dependência da velocidade do vento.

O modelo proposto por Fay (FAY, 1969), (FAY, 1971) e a atualização proposta por Lehr (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984) ainda carregam uma fragilidade importante, ao desconsiderar as variações de espessura dentro da própria mancha, o que indicaria um espalhamento diferente dos propostos, além disso, esse tipo de espalhamento não prevê a separação da mancha em fragmentos menores, o que também é um limitante importante das aplicações dessa teoria.

Os fatores limitantes do modelo proposto por Lehr (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984) acabam produzindo uma única mancha de óleo (não analisando a separação em manchas menores) e de espessura homogênea, contrariando as observações de experimentos em grande escala e derramamentos acidentais (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

Com base em estudos experimentais subsequentes demonstrando a relação entre a viscosidade e o espalhamento, foram propostos fatores de redução da taxa do espalhamento baseados na viscosidade cinemática da água (BUIST e TWARDUS, 1984) .

Outros autores compararam o modelo estendido por Lehr (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984) com dados experimentais, substituindo a viscosidade da água (BUIST e TWARDUS, 1984) pela viscosidade do óleo. Os resultados apresentaram melhorias substanciais em comparação com as equações originais, no entanto, o intervalo limitado dessas experiências torna questionável a extrapolação desses resultados para outros óleos, principalmente durante a formação de emulsões (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

Esses algoritmos iniciais de espalhamento não possuem um conjunto de equações que seja o suficiente para descrever totalmente o espalhamento sendo necessárias complementações (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

Trabalhos mais recentes nessa área (GALT e OVERSTREET, 2011) propuseram uma formulação alternativa baseada na observação do entranhamento da mancha de óleo na coluna de água e na mudança do transporte superficial para o transporte subsuperficial baseado nas proposições de Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988) *in*: (SPAULDING, 2017).

Na proposição de Galt (GALT e OVERSTREET, 2011) existe uma grande dependência do espalhamento com a distribuição de tamanho das gotas de óleo, que por sua vez é dependente da viscosidade do óleo e da altura de quebra das ondas. Nessa abordagem, o óleo acaba dispersado pela coluna de água e retornando para a superfície *in*: (SPAULDING, 2017).

Nos diversos modelos numéricos possíveis o raio da mancha é determinado pelo espalhamento das partículas Lagrangeanas, sendo que os algoritmos de espalhamento tratam as partículas como elementos independentes, não existindo interação entre elas. Essa característica dos modelos não é adequada e acaba resultando em sobreposição de partículas, trajetórias aleatórias e demais efeitos que não são, efetivamente, observados na prática (SPAULDING, 2017). Nas dimensões usuais de uma mancha de óleo derramado, as interações entre as partículas é algo importante, pois elas estão suficientemente perto para exercerem influências entre si, alterando trajetórias e espessura da mancha (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

3.3 Difusão turbulenta

A difusão turbulenta é o transporte de massa dentro da mancha de óleo através de movimentos aleatórios e caóticos. A difusão decorre dos movimentos de cisalhamento internos ao próprio fluido quando este é movimentado em um sistema em fluxo turbulento.

Nos modelos, os processos com resolução espacial e temporal menores que a grade, são parametrizados como difusão turbulenta e resolvidos a partir de equações de princípio randômico. Na prática, essa difusão turbulenta serve para representar efeitos de mecanismos que são parcialmente conhecidos ou representados.

No caso das manchas de óleo, a difusão visa introduzir no modelo características como imprevisibilidade, difusividade, vorticidade flutuante, dissipação de energia cinética e do espalhamento ordenado pela gravidade.

A abordagem mais comum para descrever a difusão turbulenta nesses modelos é representar a turbulência utilizando um coeficiente de difusividade constante.

Os efeitos da turbulência acabam mascarando pequenos desvios de trajetória devido a mudanças mais sutis de direção do vento e das correntes. No decorrer do tempo isso acaba por diminuir a precisão do modelo (efeito indesejável).

Os efeitos da turbulência também acabam por mascarar (remover) tendências de efeitos mecânicos tais como o espalhamento, a dispersão e remover um pouco da energia do modelo (efeitos desejáveis).

Essa categoria de modelos de transporte e intemperismo de óleo precisa incorporar explicitamente uma quantificação das incertezas em seu algoritmo, associado com os coeficientes utilizados, para que possa prever os desvios aceitáveis para o resultado obtido (SPAULDING, 2017), sendo a dispersão uma maneira de se analisar essas incertezas.

A maioria dos modelos desenvolvidos acaba optando por uma estratégia randômica de movimentação das partículas para descrever a influência da turbulência na mancha (SPAULDING, 2017).

Na abordagem randômica (*random walk* ou *random flight*) cada elemento Lagrangeano possui um movimento total dado pela soma de seu movimento principal (advecção) com o seu movimento aleatório (dispersão) em escala de subgrade, usualmente com fechamento de primeira ordem (SPAULDING, 2017).

Ao menos quatro métodos randômicos são possíveis de serem utilizados para modelos de transporte de óleo derramado, sendo que fechamentos turbulentos de maior

ordem podem ser utilizados, caso existam dados acurados de correntes na região do estudo (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

3.4 Evaporação

A evaporação é o processo majoritário no intemperismo do óleo, afetando principalmente os componentes mais leves, sendo o principal responsável pela remoção natural do óleo derramado sobre a superfície oceânica.

A taxa de evaporação do óleo é assumida como uma função cinética de primeira ordem obtida a partir da área de derramamento, da velocidade do vento, da pressão de vapor e da temperatura (HUANG, 1983).

O processo de evaporação rege as perdas de massa do petróleo derramado para a atmosfera, e, conseqüentemente, acaba por determinar em boa parte a persistência (tempo de vida) do petróleo na superfície.

O petróleo é um fluido composto por uma combinação complexa de diversos tipos de hidrocarbonetos, por conta de sua composição complexa, a evaporação transcorre em velocidades diferentes, variando de acordo com a pressão de vapor de cada um de seus constituintes.

A evaporação da mancha de petróleo é iniciada logo nos primeiros instantes após o derramamento, a taxa de evaporação aumenta rapidamente nas horas iniciais, com a perda da maioria dos compostos mais voláteis (de menor tamanho molecular e maior pressão de vapor), restando na mancha os compostos mais pesados que serão evaporados (semi voláteis) ao longo do tempo, de forma gradual.

Como a evaporação afeta a mancha de forma progressiva (eliminando os compostos mais leves primeiro e os mais pesados depois), ocorre uma gradual alteração nas propriedades do óleo, tornando-o mais denso, mais viscoso e mais propenso à formação da emulsão (FINGAS, 2011).

Como a evaporação altera as propriedades do óleo, a maioria dos outros efeitos de intempéries são descritos, e equacionados, tendo a evaporação como um de seus dados de entrada (direta ou indiretamente), por isso, a evaporação, juntamente com o espalhamento, acabam por controlar todo o comportamento da mancha de óleo (FINGAS, 2011).

No caso de derramamento de petróleo cru, a taxa de evaporação dependerá dos constituintes que formaram o petróleo naquela bacia. No caso de óleos formados

principalmente por compostos mais leves, as taxas de evaporação podem chegar até 50-60% do total derramado em poucas horas, enquanto que, para os petróleo mais pesados, muitas vezes a evaporação não chega nem em 10% do total derramado ao longo de dias (FINGAS, 2011).

Em longos períodos de tempo, acima dos quais a mancha já não é mais identificável, é esperado que frações de óleo ainda significativas evaporem devido à degradação do meio, que acaba por quebrar os compostos maiores em moléculas menores e mais voláteis, ou mesmo pela simples velocidade de evaporação extremamente lenta de algumas substâncias. Os modelos de óleo acabam por não representar adequadamente esses efeitos, mas é inegável a existência de um dano ambiental decorrente deles, ainda que, sejamos incapazes de mensurar.

Existem diversos equacionamentos propostos para a evaporação, baseados em modelos analíticos, alguns são descritos a partir das propriedades da mancha (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980), outros a partir de experimentos controlados realizados em tanques (STIVER e MACKAY, 1984), outros modelos descrevem a evaporação a partir da especificação de seus componentes, ou, pseudo-componentes (JONES, 1997), e alguns modelos descrevem a evaporação a partir de uma coletânea enorme de equações empíricas obtidas para cada tipo diferente de óleo (FINGAS, 1997), (FINGAS, 1999).

O maior desafio para incluir a evaporação de forma funcional nos modelos de derramamento de óleo é proporcionar uma equação, ou um conjunto de equações, que funcione nas mais diversas condições ambientais possíveis, com os mais diferentes tipos de óleo possíveis e sem restringi-lo apenas a condições previamente estabelecidas (FINGAS, 2011).

Os métodos analíticos de evaporação do óleo são, até hoje, os mais utilizados nos modelos de derramamento e formação de mancha de óleo, sendo, inclusive, o método adotado nos modelos de referência utilizados nesse estudo: ADIOS 2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) e GNOME (NOAA, 2012). Os métodos analíticos são bastante práticos, justamente por se basearem em várias simplificações. Uma das simplificações mais questionadas nesses modelos é a relação linear entre o ponto de fulgor da fase líquida e a fração evaporada por evaporação (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999). Esta relação linear é obtida em laboratório (STIVER e MACKAY, 1984), por regressão linear entre o gradiente de temperatura a partir do ponto de fulgor e a fração evaporada.

O ADIOS 2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) tenta compensar as deficiências dos métodos analíticos ao implantar um algoritmo híbrido que incorpora partes do método de pseudo-componentes no método de Mackay (STIVER e MACKAY, 1984).

Na abordagem do ADIOS 2, o volume molar relativo para cada pseudo-componente é estimado a partir de uma correlação empírica entre o volume molar e o respectivo ponto de fulgor dos alcanos e a pressão de vapor é obtida a partir das equações de Antoine (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984). Essa premissa parte da abordagem que o petróleo pode ser tratado como sendo formado basicamente por alcanos, sendo evidentemente, uma aproximação.

O método de pseudo-componentes proposto por Jones (JONES, 1997) tende à ser mais realista, por detalhar melhor a evaporação, porém, como em quase todos os casos de modelos desse tipo, a utilização acaba sendo restringida pela falta de dados suficientes para o modelo. Uma alteração desse modelo foi feita através da introdução de uma relação empírica entre o volume molar e o ponto de ebulição, com base em dados de n-alcanos, para que o modelo possa ser utilizado mesmo com a falta de dados dos componentes nos seus respectivos pontos de ebulição (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

Na abordagem de pseudo-componentes, o óleo é descrito em termos de suas frações correspondentes e cada fração correspondente é descrita em função de sua temperatura de ebulição (ponto de fulgor ou *boiling point*). O volume proporcional de cada uma dessas frações é obtido através do ponto de fulgor verdadeiro (True Boiling Point - TBP), obtido por um método padrão da ASTM (American Society for Testing and Materials). Na condição ambiental, a velocidade de evaporação para cada fração é presumida como proporcional à pressão parcial de vapor de cada componente, ponderada pela temperatura e pela velocidade do vento (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

Um estudo comparativo realizado pelo próprio Jones (JONES, 1997), analisando o método evaporativo híbrido utilizado no ADIOS2 (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984) e comparando com o método de pseudo-componentes (JONES, 1997) mostrou que, em geral, o método híbrido do ADIOS2 (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984) apresentou taxas de evaporação muito maiores do que as apresentadas pelo método das pseudo-componentes (JONES, 1997). Jones presumiu que essas diferenças podiam ser explicadas pelos métodos diferentes utilizados no cálculo da pressão de vapor (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

No geral o método analítico desenvolvido por Mackay (STIVER e MACKAY, 1984) acaba sendo o método mais utilizado para estimar a evaporação das manchas de óleo derramado, ainda que comumente produza superestimativas. A sua fácil implementação nos algoritmos o torna muito mais atraente do que o método proposto por Jones (1997), que sempre acaba esbarrando na falta de dados confiáveis para a separação por de pseudo-componentes. No artigo mais recente de revisão do estado da arte, indica o método de

pseudo-componentes como o mais promissor dentre os citados, e que as evoluções dos modelos devem seguir por esse caminho (SPAULDING, 2017).

O cálculo de evaporação da mancha de óleo por pseudo-componentes utiliza os valores de difusividade, pressão de vapor e peso molecular para calcular a evaporação de cada pseudo-componente separadamente (SPAULDING, 2017). Usualmente, esse métodos separa o óleo em seis pseudo-componentes, sendo, uma para o BTEX, duas para as frações de HPA(hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), uma para a fração dos alifáticos voláteis e duas para as frações dos alifáticos semi-voláteis.

As evoluções mais recentes desse método feitas por French McCay (FRENCH MCCAY, JAYKO, *et al.*, 2015) estenderam o número de pseudo-componentes utilizadas, obtendo melhores resultados do que as proposições iniciais *in*: (SPAULDING, 2017).

A abordagem de Fingas (FINGAS, 2011) se encaminha no sentido contrário do senso comum e propõe que as taxas de evaporação não são dependentes dos processos na fronteira entre a mancha de óleo e a atmosfera (tais como: velocidade do vento, turbulência atmosférica, espessura/área da mancha de óleo), sendo que a maioria dos modelos utiliza esses processos para determinar a transferência de massa (SPAULDING, 2017).

Nessa abordagem proposta por Fingas (FINGAS, 2011) as taxas de transferência de massa são determinadas unicamente pela temperatura e pelo tempo de exposição do óleo ao ambiente. As taxas de evaporação são obtidas em laboratório, determinando-se relações empíricas com a temperatura e com a raiz quadrada do tempo (para óleos mais voláteis) ou com o logaritmo do tempo (para óleos menos voláteis).

3.5 Emulsificação

A emulsificação descrita nesse estudo é o processo de entrada gradual de gotículas de água marinha no interior do óleo derramado, formando um novo sistema estável. A emulsão é uma mistura ocorrida entre dois líquidos imiscíveis, no qual um deles (nesse caso a água marinha) penetra na forma de pequenas gotículas dentro do outro (nesse caso o petróleo derramado), formando uma mistura estável. A emulsão pode apresentar características físico-químicas diferentes dos seus produtos originais (FINGAS, 2011).

A formação de emulsões (água imersa no óleo) resulta em significativo aumento do volume da mancha de óleo, alterando suas características dimensionais tais como área e espessura. O processo de emulsificação aumenta significativamente a massa retirada da

superfície marinha, dificultando os serviços de limpeza, e deteriorando a qualidade do óleo retirado, limitando a sua utilização futura (FINGAS, 2011).

A quantidade de água em emulsão no óleo acaba por afetar a viscosidade cinemática da mancha, bem como, alterar a sua densidade, assim como, a distribuição de tamanho das gotículas de água e o teor de asfaltenos (grupos de compostos diferentes, com mais de vinte carbonos e diversos anéis aromáticos em cadeias longas) afetam a estabilidade da emulsão.

Em termos práticos, a formação de emulsões afeta majoritariamente as decisões das equipes de remoção de óleo na superfície marinha e as equipes de limpeza costeira, que acabam por ter de lidar com um material mais denso e viscoso do que o produto originalmente derramado. A formação de material em emulsão, sendo levada ao limite, pode até resultar em um óleo semissólido, com aparência semelhante a um mousse de chocolate (FINGAS, 2011)

A formação de emulsões é um dos efeitos mais difíceis de ser adequadamente previsto, pois depende da capacidade dos constituintes internos do óleo de estabilizarem a água entranhada. Em geral, os óleos crus mais pesados tendem a estabilizar mais água internamente, portanto formando mais emulsões. Os óleos brutos mais leves tendem a produzir menores volumes de emulsões (FINGAS, 2011).

A melhor referência para estimar esse tipo de intemperismo ainda é o banco de dados do ADIOS 2, que tem dados observacionais de derramamentos reais e de laboratório. As estimativas para novos óleos podem ser feitas a partir de outros óleos já testados e presentes no banco de dados com composição semelhante, mas, em geral, este é um parâmetro difícil de quantificar (LEHR, JONES, *et al.*, 2002).

Como a composição química varia muito entre os diversos tipos de óleo, nem todos os óleos irão emulsionar, e, ainda diversos óleos brutos só formarão emulsões após certo período de evaporação. Em todos os casos, uma vez iniciada a emulsificação, o processo segue praticamente de forma ininterrupta até o limite de saturação da mancha, sendo o teor de ceras, resinas e asfaltenos determinantes na emulsificação da mancha (LEHR, JONES, *et al.*, 2002).

A mistura de água interna ao óleo pode ser agrupada em quatro categorias: estável, mesoestável, instável e entranhada, sendo que desses, apenas a estável e a mesoestável são consideradas como efetivamente emulsões. Essas categorias são estabelecidas segundo o tempo de vida, a aparência visual, a elasticidade e as diferenças na viscosidade (FINGAS e FIELDHOUSE, 2004).

As emulsões estáveis são aquelas que possuem asfaltenos e resinas suficientes para que a retenção de água e a estrutura viscosa permaneçam praticamente inalteradas ao longo de todo o tempo de vida da mancha.

As emulsões estáveis apresentam aspecto marrom avermelhado, consistência parcialmente sólida e com teor médio de água de cerca de 80% já no primeiro dia de formação, permanecendo estáveis por pelo menos quatro semanas em condições de laboratório (FINGAS e FIELDHOUSE, 2004).

As emulsões mesoestáveis possuem teor de asfaltenos e resinas para iniciar e continuar o processo de emulsificação, porém o teor não é alto o suficiente para manter essa emulsão estável (ou seja, fixar o conteúdo de água de forma mais permanente, bem como as propriedades viscosas, ao longo do tempo de vida da mancha). A viscosidade do óleo pode ser suficientemente elevada para estabilizar uma fração de água, durante um período de tempo ou pode evoluir para formações de áreas heterogêneas dentro da própria mancha (ou seja, áreas de emulsões estáveis e áreas sem emulsões). A emulsão mesoestável apresenta aparência castanha ou preta e com média de teor de água de 70% no primeiro dia de formação e cerca de 30% após semana. As emulsões mesoestáveis conseguem manter a água retida por pelo menos três dias em condições de laboratório, podendo apresentar aspectos pretos ou amarronzados (FINGAS e FIELDHOUSE, 2004).

As emulsões instáveis não possuem capacidade de reter de forma permanente o volume de água internalizado na mistura, se separando novamente poucas horas depois de formado. Uma pequena fração, cerca de 10% pode acabar retida no óleo, especialmente se este for muito viscoso (FINGAS e FIELDHOUSE, 2004).

A água entranhada ao óleo tipicamente pode chegar a 30-40% do volume do óleo residual, sendo que, caso o óleo seja suficientemente viscoso, este volume pode persistir internamente por algumas horas até ser novamente eliminado. Uma pequena fração de água residual, cerca de 10%, pode permanecer entranhada (imersa) no óleo ao longo de todo o tempo de vida da mancha (FINGAS e FIELDHOUSE, 2004).

A condição instável é caracterizada pelo fato de que o óleo não sustenta quantidades significativas de água por períodos significativos (FINGAS e FIELDHOUSE, 2004).

A emulsificação, devido a sua importância, é uma intempérie de presença praticamente obrigatória em todos os modelos de simulação transporte e intemperismo de óleo derramado em regiões *offshore* (SPAULDING, 2017).

O modelo em dois passos desenvolvido por Fingas (FINGAS e FIELDHOUSE, 2004) foi embasado em um grande número de experimentos laboratoriais em tanques controlados, com mais de 200 diferentes tipos de óleo. A utilização desse modelo tende a ser mais difícil,

devido ao próprio algoritmo de equações analíticas, altamente parametrizadas, que exige conhecimento mais específico da composição do óleo a ser simulado. Como esse modelo possui significativa base experimental, ele tende a ser bastante confiável para os tipos de óleo mapeados, e em condições não muito diferentes das propostas em seu estudo.

O algoritmo originalmente proposto por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) é um dos mais utilizados até hoje para determinar as taxas de emulsificação da mancha de óleo. O algoritmo em sua forma simplificada contém apenas dois dados de entrada, a taxa de absorção de água e o teor máximo de água. Essas duas informações podem ser facilmente obtidas a partir de experiências de laboratório (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

O algoritmo proposto por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) parte de uma equação cinética de primeira ordem para descrever a emulsificação, contendo certo grau de empirismo no seu ajuste, tornando sua implementação bem simples (e bem mais popular também), porém menos precisa do que o modelo proposto por Fingas (FINGAS e FIELDHOUSE, 2004) nas situações conhecidas.

O modelo de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) estipula uma fração máxima de água incorporada à emulsão, enquanto que o modelo de Fingas (FINGAS, 2011) propõe um índice de estabilidade baseado na densidade, viscosidade, teor de asfaltenos e de resinas para limitar a entrada de água (SPAULDING, 2017).

Os testes realizados mostraram que o modelo proposto por Fingas (FINGAS, 2011) apresentou resultados acurados de estabilidade da emulsão em 90% do tempo, com menor previsibilidade para os óleos instáveis. No comparativo com os modelos que utilizaram as equações de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) e com o ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002), o modelo baseado na abordagem de Fingas (FINGAS, 2011) se mostrou claramente superior (SPAULDING, 2017).

3.6 Dispersão

O processo de dispersão natural da mancha de óleo consiste na entrada gradual de frações de óleo (gotículas) na coluna vertical de água. Nesse processo, pequenas gotículas acabam por entranhar nas primeiras camadas sub-superficiais, e, conseqüentemente, vão se movimentando pela coluna por difusão turbulenta (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013).

O processo de dispersão é extremamente importante para determinar o tempo de vida da mancha de óleo enquanto algo contíguo e identificável, e consequentemente, passível de remoção da camada superficial da água.

Como o processo de dispersão é uma intempérie que, basicamente, resulta em remoção mecânica de partes da mancha, movimentando essas gotículas pela coluna de água, o mais usual é retratar esse processo em função de variáveis que expressam energia turbulenta, tais como vento e ondas (LEHR, JONES, *et al.*, 2002).

Os modelos mais simples (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) estimam a fração de óleo dispersa na coluna como função direta do vento, ao passo que os modelos mais desenvolvidos (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015) equacionam também variáveis tais como, ondas e distribuição de tamanho de partículas, espessura da mancha, tensão interfacial, entre outras.

Na realidade, o processo de dispersão é bem mais complicado do que o descrito, e toda a mecânica dos fluídos envolvidos ainda não é totalmente compreendido, por conta disso, são utilizadas parametrizações. A suposição mais comum é que a entrada de frações de óleo nas camadas sub-superficiais seja forçada pela quebra das ondas, que insere mecanicamente as gotículas na coluna de água. As gotículas inseridas, em sua maior parte, acabam retornando para a superfície e recompondo a mancha, mas uma pequena parte vai, gradualmente, se dispersando ao longo da coluna. Nesse aspecto, o equacionamento da dispersão natural da mancha de óleo deve considerar a dispersão como a resultante de fluxos contrários de massa na mancha, para diversos diâmetros de partículas (HUANG, 1983).

O modelo de dispersão proposto por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) baseia-se em uma estimativa de dispersão por unidade de tempo na superfície e outra estimativa de distribuição do tamanho das gotículas de óleo. O fluxo de massa é obtido através do produto entre a dispersão na superfície e a espessura da mancha. As gotículas que se movem para a coluna de água em definitivo e as gotículas que retornam para a mancha são determinadas através do produto entre o fluxo de massa e a distribuição dos tamanhos de partícula (REED, JOHASSEN, *et al.*, 1999).

O modelo de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) propõe que o fluxo de massa é dependente do estado do mar e do quadrado da velocidade do vento. Em contrapartida, a fração de massa dispersada de forma permanente é independente do estado do mar, mas influenciada principalmente pelas propriedades do óleo.

Os modelos que não utilizam o equacionamento proposto por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) acabam utilizando (em geral) o trabalho experimental proposto por Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988).

Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988) conduziu investigações de dispersão natural do óleo da superfície, através de, basicamente, dois testes laboratoriais, para determinar a distribuição de tamanho de gotículas e a descrição dos fluxos de massa envolvidos nesse sistema. Delvigne considerou como dados de entrada: tipo de óleo, intemperismo do óleo, a espessura da mancha de óleo, o nível de turbulência (energia das ondas quebrando), temperatura e salinidade da água.

O primeiro experimento de Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988) consistiu de testes de laboratórios em coluna de água de 4 m na vertical, com turbulência constante e movimentação estimulada na vertical, sendo as velocidades monitoradas por laser doppler.

O segundo experimento de Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988) consistiu de testes em um tanque horizontal de 15 m com ondas quebrando em uma parte do percurso, determinando-se uma relação empírica para a taxa de arrastamento (massa dispersa por unidade de tempo) em função do tipo de óleo e a energia da onda de ruptura.

O experimento de Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988) apresenta resultados que mostram que a distribuição de tamanho das gotículas do óleo pode ser descrita em todos os casos a partir de uma equação de potência, não necessitando assim de equações diferentes para cada tipo de óleo e condições de onda. Os autores sugerem que a dispersão de gotículas de óleo pode ser descrita como relação empírica para o intervalo das classes de tamanho menor para o tamanho onde a massa arrastada é igual à concentração na superfície local, implicando que o tamanho de gotícula máxima prevista vai depender da espessura do óleo e da condição do mar.

O desenvolvimento da abordagem utilizada por Delvigne ou por Mackay é uma decisão muito importante quando se propõe um modelo de transporte e intemperismo de óleo, pois a representação da dispersão pode alterar significativamente o comportamento de todo o modelo. Alguns dos modelos consideram que as gotas apresentam um determinado diâmetro limite, no qual gotas menores são consideradas dispersadas de forma permanente. Em geral, o limiar atribuído a esse diâmetro é entre 70-150 μm (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

No entanto, a utilização de um diâmetro específico como limiar acaba sendo questionável por não considerar adequadamente o aspecto do fluxo vertical. As gotículas de óleo tendem a serem dispersas de forma permanente na coluna quando a magnitude do fluxo turbulento na coluna é elevada em comparação com a velocidade de retorno das

gotículas devido à diferença de densidade. Nessa situação, as gotículas de óleo dispersas tendem a ser misturada para dentro da coluna, e, como resultado, o tempo de subida para a superfície será elevado. A implicação imediata disso seria postular que a determinação do valor limite para a dispersão estável deveria ser função da velocidade das gotículas e do estado do mar, ao contrário do limite por tamanho de gotícula que se utiliza em grande parte dos modelos (REED, JOHANSEN, *et al.*, 1999).

O modelo de distribuição de gotículas de Johansen (JOHANSEN, BRANDVIK e FAROOQ, 2013) foi baseado nos números de Weber e Reynolds para substituir o modelo clássico de Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988), com seus resultados validados perante um grande número de experimentos em laboratório. Os testes numéricos com o modelo Johansen (JOHANSEN, REED e BODSBERG, 2015) apresentaram evoluções com relação aos modelos anteriores, mas não o suficiente para resolver de fato essa questão (SPAULDING, 2017).

3.7 Dissolução

O processo de dissolução consiste na perda das frações solúveis da mancha de óleo para a coluna de água. Os compostos dissolvíveis são, em geral, compostos inorgânicos, mas também podem ser dissolvidos alguns compostos orgânicos específicos, em geral compostos alifáticos de baixo peso molecular e hidrocarbonetos aromáticos.

Os hidrocarbonetos que acabam sendo dissolvidos na água são, em sua maioria, aromáticos, e acabam sendo dissolvidos na interação sub-superficial entre as gotículas de óleo com a água (SPAULDING, 2017). O processo de dissolução ocorre dessa forma, pois embora os hidrocarbonetos de menor peso molecular sejam os mais solúveis, eles também são os mais voláteis, e o processo de evaporação é majoritário com relação à dissolução (SPAULDING, 2017).

O processo de dissolução, em geral, não descreve perdas significativas de massa pela mancha e nem um intemperismo (ou deterioração) importante da mancha, mas acaba sendo significativo para a vida marinha, pois os compostos dissolvidos são, quase sempre, tóxicos para as formas de vida mais complexas (WANG, SHEN e ZHENG, 2005).

A dissolução das partes orgânicas tende a ser um processo menos importante os demais, tais como evaporação e emulsificação, além de ser muito dependente das condições hidrodinâmicas e físico-químicas, que afetam significativamente a taxa de dissolução (FINGAS, 2011).

A dissolução acaba sendo um efeito importante em condições de baixa evaporação, quando a competição entre esses dois efeitos pelos mesmos componentes é menor (SPAULDING, 2017).

Petróleos muito leves, ou ainda produtos refinados, como gasolina, possuem uma variedade menor de componentes em sua composição e com alta volatilidade, resultando em um processo de decomposição orientado pela evaporação em sua quase totalidade, ao passo que, petróleos mais pesados se comportam de maneira oposta, podendo permanecer no ambiente por longos períodos de tempo, criando assim, no entorno da mancha, toda uma microrregião contaminada por componentes dissolvidos na água (RIAZI e ROOMI, 2008).

A taxa de dissolução de um hidrocarboneto na água é geralmente menor do que a taxa de evaporação sob as mesmas condições, mas ainda assim, tem sua importância dada pela perspectiva de contaminação ambiental, mesmo sendo muito menor. Em geral a quantidade de óleo dissolvido na água é inferior a 1% da massa original derramada (RIAZI e ROOMI, 2008).

Os hidrocarbonetos são o grupo de contaminantes mais tóxicos, cancerígenos e mutagênicos encontrados nos sistemas aquáticos (KENNISH, 1992).

Hidrocarbonetos aromáticos, especialmente os monoaromáticos, tais como os benzenos (tol-, xil-) são extremamente tóxicos, e a quantidade desses componentes presentes na água serve para determinar o grau de toxicidade do meio (RIAZI e ROOMI, 2008).

Infelizmente, os componentes de óleo mais solúveis são, geralmente, também os mais tóxicos, que mesmo em baixas concentrações podem levar a sérios efeitos sobre os sistemas biológicos (HUANG, 1983). Alguns estudos do National Marine Fisheries Service mostram que mesmo níveis muito baixos de óleo decomposto, originado de derramamento ainda são tóxicos para peixes e animais selvagens (SPIES, RICE, *et al.*, 1996).

Alguns estudos foram conduzidos para se determinar níveis de toxicidade de hidrocarbonetos alifáticos (GUIGUE, TEDETTI, *et al.*, 2011) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA (BARATA, CALBET, *et al.*, 2005) nas camadas superficiais e sub-superficiais de água marinha, mostrando níveis significativos de contaminação e toxicidade.

O estudo conduzido avaliou a toxicidade aguda de 10 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados com o derramamento de óleo combustível, em exemplares adultos de copépodes *Oithona davisae*. Os testes mostraram que todos os 10 hidrocarbonetos testados resultaram em efeitos negativos para a sobrevivência do *Oithona davisae*, mesmo em concentrações abaixo dos limites de solubilidade em água (BARATA, CALBET, *et al.*, 2005).

As evidências que os hidrocarbonetos estão entre os compostos mais tóxicos para os organismos marinhos, e, principalmente, os compostos aromáticos e os alcanos de baixo peso molecular, já não são algo recente (RICE, 1976). O potencial de dano ambiental desses componentes é dado pelo seu nível de toxicidade e também pela sua maior velocidade de dissolução.

O processo de dissolução é muito bem conhecido já a bastante tempo, mas sua representação em termos práticos é difícil devido à necessidade de informações detalhadas de cada constituinte do óleo derramado (o que pode chegar, facilmente, na ordem de centenas de constituintes), por isso, os modelos de intemperismo de óleo acabam dimensionando a taxa de dissolução dos compostos orgânicos e inorgânicos como equações exponenciais de primeira ordem, para assim calcular de forma genérica a massa total de óleo dissolvida abaixo da mancha (OVSIENKO, ZATSEPA e IVCHENKO, 2005).

Os modelos que tem como foco a trajetória e o intemperismo que altera o tempo de vida da mancha acabam não incluindo a dissolução na sua formulação, dada as dificuldades de representação desse efeito, e dada sua baixa importância no desenvolvimento da mancha e do planejamento de limpeza e remoção. No sentido inverso, os modelos que tem como foco analisar o dano ambiental da mancha e seus impactos na biota, são obrigados a incluir a dissolução como forma de mensurar o nível de contaminação ambiental (ZADEH e HEJAZI, 2012).

As formulações mais comuns para descrever a dissolução, em geral, o fazem expressando-a em função de coeficientes de solubilidade, difusividade, alcalinidade da água; a área de superfície, espessura do óleo; temperatura e estado do mar (HUANG, 1983).

Formulações alternativas, como propostas por Riazi e Alenzi sugerem relações matemáticas para taxas de evaporação e dissolução de óleo através da introdução de dois coeficientes de transferência de massa dependentes da temperatura, para evaporação e uma para o processo de dissolução em função da espessura da mancha, utilizando dados experimentais sobre a velocidade de desaparecimento de alguns produtos petrolíferos em diferentes condições (RIAZI e ALENZI, 1999).

O modelo mais atual de Riazi partiu das premissas anteriores, mas conseguiu obter um conjunto de equações que descrevem a dissolução a partir de pseudocomponentes orgânicas, acrescentando informações simples de serem obtidas como o volume molar e distribuídas por uma função densidade de probabilidade (RIAZI e ROOMI, 2008).

O atual estado da arte da simulação numérica de dissolução é o modelo desenvolvido por French McCay (FRENCH MCCAY, JAYKO, *et al.*, 2015), segundo o mais recente artigo de revisão bibliográfica escrito por Spaulding (SPAULDING, 2017).

3.8 Sedimentação

A sedimentação decorre do intemperismo do óleo bruto derramado, que com o passar do tempo perde suas frações mais leves, restando apenas os componentes mais pesados que se agrupam em frações de densidade maior do que a água e precipitam lentamente em direção ao fundo, ficando depositado junto ao sedimento.

O processo de sedimentação pode ocorrer de duas formas, a primeira decorre da ação direta do intemperismo que altera as propriedades físico-químicas do óleo remanescente, fazendo com que adquira densidade maior do que a água e, em seguida, precipite. A segunda forma é a partir da adesão do óleo em partículas com densidades superiores à água, resultando em floculação e afundamento do óleo (HUANG, 1983).

Estudos laboratoriais indicaram que o tipo, tamanho e carga de sedimentos, a salinidade, o teor de enxofre, o teor de ácido húmico e a turbulência afetam o nível de adsorção do óleo nas partículas de sedimento (HUANG, 1983).

A contaminação do sedimento marinho é um problema ambiental grave por conta das inúmeras espécies que tem o seu habitat natural junto ao substrato marinho. As comunidades bentônicas são altamente sensíveis às condições do substrato, pois nele estão suas condições de subsistência e por isso, vulneráveis aos efeitos de deposição de óleo derramado (ROGOWSKA, WOLSKA e NAMIESNIK, 2010).

Alterações na composição físico-química do sedimento afetam diretamente as comunidades bentônicas, pois influenciam na capacidade de locomoção desses seres, na disponibilidade de oxigênio e, principalmente em sua alimentação. Essas comunidades são um importante elo na cadeia alimentar, sendo que sua contaminação pode comprometer sensivelmente o funcionamento da biota local, além de transmitir, cadeia acima, os componentes do óleo que forem bioacumulativos.

Os compostos aromáticos dissolvidos na água do mar podem ser agregados nas partículas de sedimento em suspensão e carregados por esse sedimento até ser depositado no fundo do assoalho marinho. A maioria dos modelos representa esse efeito através de um coeficiente de transferência de massa e a concentração de sedimento em suspensão na água (SPAULDING, 2017).

A simulação de deposição de óleo em modelos superficiais (bidimensionais no espaço) é passível de ser realizada, mas os resultados obtidos devem ser utilizados com cautela e entendidos como estimativas, dado o grande número de parametrizações e aproximações que são necessárias para a elaboração das equações. Modelos de superfície podem resultar em boas estimativas de massa depositada sobre o assoalho marinho, mas dificilmente apresentará informações precisas sobre a localização do óleo sedimentado, ou quaisquer outras informações mais úteis para a remoção do volume depositado.

A simulação de deposição é, evidentemente, mais adequada para ser descrita por modelos tridimensionais no espaço, que retratem adequadamente tanto as camadas sub-superficiais quanto as camadas de fundo. O processo de sedimentação aliado com representação adequada da advecção sub-superficial podem orientar operações de dragagem e limpeza do assoalho marinho (onde possível), ou ainda operações de resgate de biota (recuperação de espécies ameaçadas de extinção).

Com base em resultados de estudos laboratoriais, Kolpack (KOLPACK, PLUTCHAK e STEARNS, 1977) esboçou um equacionamento da questão da floculação (e, conseqüentemente, sedimentação) do óleo derramado em termos de uma taxa de sedimentação e em termos de uma velocidade de floculação.

A taxa de aderência do óleo foi expressa por Kolpack em função da concentração de sedimento disponível na água e da salinidade, enquanto que a velocidade de floculação foi expressa em função das densidades e das viscosidades absolutas dos fluídos e dos diâmetros das partículas (KOLPACK, PLUTCHAK e STEARNS, 1977).

As equações foram escritas em função de variáveis que tendem a mudar muito pouco, resultando assim em taxas, mais ou menos, constantes ao longo de todo o tempo de vida do derramamento, o que, possivelmente, não será verdadeiro (HUANG, 1983).

O modelo proposto por Kolpack (KOLPACK, PLUTCHAK e STEARNS, 1977) acaba sendo uma simplificação das interações complexas entre óleo, sedimento, e condições ambientais, parametrizadas a partir de experimentos laboratoriais (HUANG, 1983).

O modelo de Kolpack possui uma série de aproximações e parametrizações, tornando-o assim muito simplificado, mas pode apresentar resultados interessantes se utilizado dentro de suas limitações e para a finalidade ao qual se destina, ou seja, aplicação dessas equações em um modelo de superfície (bidimensional no espaço), lagrangeano, com o foco em ter estimativas confiáveis das ordens de grandeza dos fenômenos (além de todas as outras ressalvas já colocadas).

Uma forma alternativa de descrever a sedimentação utilizou o método de Monte Carlo para prever a formação do agregado de sedimento e óleo (KHELIFA, HILL e LEE,

2005). O modelo apresentou bons resultados para as simulações realizadas, mas apresentou resultados muito distantes do previsto pela lei de Stokes (KHELIFA, FINGAS e BROWN, 2010) quando as simulações consideraram o uso de dispersantes químicos *in*: (SPAULDING, 2017).

Uma nova formulação conceitual de eficiência de coagulação óleo-partícula (ZHAO, BOUFADEL, *et al.*, 2016) pode ser o novo estado da arte nesse assunto *in*: (SPAULDING, 2017). Esse modelo (A-DROP) foi introduzido para contabilizar os efeitos de estabilização do óleo nas partículas, considerando as características específicas e a variação do tamanho do agregado óleo-partícula (OPA). Os resultados mais recentes mostram que o A-DROP está próximo de reproduzir a eficiência de captura do óleo pelo sedimento, observada nos estudos experimentais *in*: (SPAULDING, 2017).

3.9 Oxidação

A oxidação da mancha de óleo decorre dos processos de foto-oxidação, bio-oxidação e da própria oxidação química, sendo esta última a mais comum. Essa intempérie envolve a oxidação de hidrocarbonetos que resulta em compostos intermediários ou finais, que são mais solúveis em água do que os compostos iniciais. Mesmo não possuindo impacto significativo no intemperismo da mancha, por causa da potencial toxicidade dos produtos de oxidação, para os organismos aquáticos, o processo torna-se importante no contexto do impacto biológico (HUANG, 1983).

O efeito da oxidação é minoritário se comparado aos outros efeitos de intempérie do óleo, podendo ser, relativamente, representando diretamente nas parametrizações de outros efeitos, tais como evaporação e dissolução.

A oxidação produz efeitos de longo prazo na mancha de óleo, que se estendem por semanas ou meses, ao passo que os outros efeitos são muito mais rápidos, e, conseqüentemente, as simulações numéricas que os representam acabam se restringindo a períodos menores, variando entre dias e semanas.

A modelagem da oxidação do óleo derramado não tem descrições muito detalhadas sobre as taxas de reação, mecanismos e produtos de oxidação, que variam muito de acordo com a composição do óleo e da radiação solar (HUANG, 1983).

As ferramentas analíticas para separar e distinguir compostos oxigenados individuais em pequenas quantidades a partir de óleos brutos ainda precisa ser aperfeiçoado, pois os óleos brutos são misturas complexas e com muita variação entre as bacias de extração. As

equações propostas ignoram a complexa cinética química envolvida na oxidação, sendo descritas por equações cinéticas de primeira ordem, tratando todos os componentes como um único grupo de intemperismo lento (HUANG, 1983).

A oxidação é um intemperismo debatido desde os primeiros modelos de transporte e degradação de óleo, mas de difícil implementação, além de ter pouca representatividade perante os outros efeitos, por isso, a descrição específica da oxidação como intempérie não é utilizada na maioria dos modelos atuais.

3.10 Biodegradação

A biodegradação é a perda lenta de óleo devido à ingestão e metabolização de óleo por vários microorganismos aquáticos. Os microorganismos com capacidade de degradar hidrocarbonetos estão totalmente distribuídos no ambiente marinho, embora estejam em maior número em locais poluídos em petróleo, e utilizam esses poluentes em seu metabolismo (ODOKUMA e WILLIAMS, 2012).

A biodegradação é um processo lento, que só se torna importante no longo prazo para a remoção ou intemperismo do óleo no ambiente marinho. A taxa relativamente lenta resulta na ausência de descrição adequada desse efeito durante o intervalo de tempo usualmente aplicado nas simulações de derramamento, tipicamente entre dias e semanas (HUANG, 1983).

O efeito da biodegradação é comparável ao efeito da oxidação, portanto minoritário, se comparado aos outros efeitos de intempérie do óleo, podendo ser, relativamente, representando diretamente nas parametrizações de outros efeitos, tais como evaporação e dissolução.

Existe uma grande variedade de estudos sobre a distribuição e características dos microrganismos metabolizadores de hidrocarbonetos no ambiente, mas ainda existe pouco sobre as velocidades de reação dos produtos metabólicos intermediários essenciais para o desenvolvimento de um modelo de trabalho para a degradação microbiana (HUANG, 1983), embora alguns esforços mais recentes comecem a esboçar alguns resultados nesse sentido (ODOKUMA e WILLIAMS, 2012), mas ainda incipientes na descrição plena da biodegradação.

Os modelos mais usuais de biodegradação do óleo se limitam a uma equação de decaimento de primeira ordem, empírica, proporcional à massa inicial e à constante de decaimento.

O modelo de Odokuma (ODOKUMA e WILLIAMS, 2012), tenta sofisticar um pouco mais essa abordagem através de uma cinética de decaimento mais elaborada, considerando fatores de inibição de biodegradação, reações em fase aquosa e em sedimentos, entre outras reações de primeira ordem, utilizando a abordagem de pseudo-componentes e resultados obtidos em laboratório.

Os esforços de Odokuma (ODOKUMA e WILLIAMS, 2012) trazem uma perspectiva positiva para os estudos de biodegradação e as possibilidades de modelagens futuras, mas a diferença na escala temporal entre os efeitos equacionados por Odokuma e os e as simulações numéricas ainda são muito díspares.

Segundo Spaulding (SPAULDING, 2017) o atual estado da arte nesse assunto são os trabalhos desenvolvidos por Li e French McCay (LI e FRENCH MCCAY, 2016). Nesse trabalho foram propostos mecanismos diferentes de biodegradação para compostos solúveis e insolúveis (LI e FRENCH MCCAY, 2016), *in*: (SPAULDING, 2017).

A biodegradação dos compostos solúveis e dos compostos aromáticos semi-solúveis ocorre primeiro e pode ser simulada através de taxas de biodegradação aplicadas nas taxas de dissolução da parte orgânica do óleo derramado (LI e FRENCH MCCAY, 2016), *in*: (SPAULDING, 2017).

A biodegradação dos compostos insolúveis (compostos alifáticos insolúveis e HPA de alto peso molecular) ocorre durante a fase de agregação do óleo ao sedimento marinho em suspensão e ao longo do período de deposição, sendo simulado como taxas de biodegradação aplicadas nas taxas de dispersão e sedimentação das gotículas do óleo derramado (LI e FRENCH MCCAY, 2016), *in*: (SPAULDING, 2017).

3.11 Propriedades Físico-Químicas

Uma das características mais importantes de modelos de transporte e intemperismo de óleos derramados é o controle das propriedades físico-químicas do óleo degradado, em especial a densidade, a viscosidade e a tensão superficial (WANG, SHEN e ZHENG, 2005).

A densidade de uma mancha de óleo é função das condições de seus constituintes internos e das propriedades físico-químicas de cada um deles. As alterações desses constituintes internos implicam diretamente em alterações no valor final da densidade da mancha (ZADEH e HEJAZI, 2012).

A viscosidade é uma propriedade do fluido que caracteriza a resistência desse fluído ao escoamento, ou seja, ao movimento. A viscosidade pode ser descrita como o atrito interno dos fluidos, ou resistência ao cisalhamento. A viscosidade pode ser expressa como dinâmica (ou absoluta) e cinemática. A viscosidade cinemática é mais utilizada nos modelos por ser uma função viscosidade absoluta e da densidade (sendo, consequentemente, função inversa da temperatura).

A tensão superficial atua na interface de separação entre a mancha e a água marinha, atuando tanto no sentido de manter a mancha unida (evitando a quebra em manchas menores), quanto no sentido de evitar a mistura entre os componentes da mancha e do meio (FAY, 1971).

A evaporação atua removendo componentes do óleo de forma seletiva, ou seja, as frações mais leves evaporam primeiro, e, gradativamente, vão evaporando as frações remanescentes menos leves, restando por fim as frações cada vez mais pesadas. A consequência imediata desse efeito é um aumento gradativo da densidade e da viscosidade do óleo remanescente, acompanhando o tempo de vida (envelhecimento) da mancha de óleo.

A emulsificação favorece a entrada de água no óleo derramado, embora não altere a densidade do óleo, acaba alterando a densidade da mancha, pois a entrada de água altera as características estruturais da mancha, dando ao óleo a forma de emulsão. A emulsão tem sua densidade própria, que é dada pela soma das densidades do óleo remanescente e da água adquirida. A estrutura diferenciada da emulsão também resulta em uma viscosidade própria, com valores diferentes dos valores de viscosidade do óleo remanescente (ZADEH e HEJAZI, 2012).

Os modelos, no geral, descrevem as alterações das propriedades do óleo (densidade, viscosidade e tensão superficial) como funções empíricas específicas para cada tipo de óleo registrado. Essa metodologia é bastante eficaz, mesmo não sendo muito sofisticada, pois o banco de dados disponível sobre esse tipo de transformação é bem vasto, pois os testes laboratoriais para se determinar as alterações dessas propriedades são relativamente simples (ZADEH e HEJAZI, 2012).

3.12 Interações Costeiras

Uma das propriedades mais importantes de um modelo de trajetória e intemperismo de óleo é a representatividade das interações da mancha de óleo com a linha costeira, principalmente em simulações prognósticas.

Ao percorrer a linha de costa, parte do óleo irá interagir com o sedimento, contaminando as praias, seus sedimentos e sua biota. A outra parte do óleo irá retornar ao mar e ser transportado pelas correntes e pelo vento, para outros locais, podendo atingir novas praias.

Uma boa descrição dessa estimativa permite aos órgãos responsáveis pelas contramedidas tomarem decisões mais acertadas, e conseqüentemente, diminuindo o impacto ambiental da chegada do óleo na linha costeira.

Existem alguns modelos que tratam especificamente de derramamentos de óleo em zonas costeiras (REED, GUNDLACH e KANAY, 1989), como por exemplo, o COZOIL (HOWLETT, 1998). Além de uma representação relativamente completa de interações entre o óleo e os sedimentos, o Coastal Zone Oil Spill Model – COZOIL incorpora um modelo de propagação de onda para a zona de rebentação, uma velocidade de propagação pela costa induzida pelas ondas, e uma representação da linha de costa que varia segmento por segmento (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

A capacidade de retenção, ou a quantidade de óleo que um determinado tipo de sedimento reterá por unidade de comprimento ou por unidade de área, ainda hoje não está bem documentada na literatura com a descrição de seus principais aspectos físicos. No geral, os principais modelos acabam optando por descrever a retenção em função da viscosidade do óleo, da permeabilidade e porosidade do sedimento e do estado do mar (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999).

A maioria dos modelos acaba utilizando esses parâmetros em uma função de primeira ordem para determinar a massa que ficará retida na costa.

Os modelos mais recentes já tratam também a questão da remoção pelas correntes do óleo depositado na costa, fazendo assim que o óleo efetivamente remanescente seja um saldo entre o volume depositado e o volume removido (REED, JOHASEN, *et al.*, 1999), mas mesmo assim, o uso de equações de primeira ordem para descrever os dois processos é algo bastante simplificado, e que não descreve totalmente a física do processo, sendo este um campo que ainda tem muito para ser construído.

4 Características da Região Estudada

4.1 Costa Sudeste do Brasil

A área de estudo escolhida foi a costa sudeste do Brasil, mais especificamente a região costeira e oceânica localizada entre 20° S e 30°S e 50°W e 40°W. Esta região compreende os litorais dos estados do Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, além das bacias sedimentares do Espírito Santo, Campos, Santos e Pelotas (Figura 2).

A bacia sedimentar de Santos está localizada na região sudeste da costa brasileira, entre 23° S e 28° S, com área total de 352.000 km² (CHANG, ASSINE, *et al.*, 2008). A bacia abrange a costa dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, tendo como limites a bacia de Campos e a bacia de Pelotas (Figura 2).

A bacia sedimentar de Pelotas está localizada na região sul da costa brasileira, entre 28° S e 34° S, com área total de 210.000 km² (ABREU, 1998). A bacia abrange a costa dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, sendo limitada ao norte pela bacia de Santos (Figura 2).

A bacia sedimentar de Campos está localizada na região sudeste da costa brasileira, entre 21° S e 23° S, com área total de 115.000 km², sendo a menor das três bacias no domínio desse estudo. A bacia abrange a costa dos estados de Rio de Janeiro e Espírito Santo, sendo limitada ao sul pela bacia de Santos na altura de Cabo Frio e ao norte pela bacia do Espírito Santo (Figura 2).

Figura 2: Limites do domínio estudado (em vermelho) com as respectivas bacias sedimentares da costa Sul e Sudeste do Brasil, abrangidas neste trabalho

Fonte: Google Earth e http://www.danilodomingos.com.br/bacias_sedimentares_kmz.php

A bacia de Santos pode ser dividida, segundo sua geologia, em duas partes distintas, separadas por um talude. A plataforma continental de Santos é rasa, não atingindo mais de 200 m de profundidade, sendo limitada de um lado pela costa e do outro pelo talude. A extensão mais profunda da bacia é o Platô de São Paulo, que limitado pelo talude na sua porção próxima à costa parte em direção ao interior do oceano atingindo profundidades de até 4000 m, dentro da área de domínio do estudo (MACHADO, 2010).

A estrutura da bacia de Pelotas, dentro da área de domínio do estudo, é muito semelhante à área da bacia de Santos, também sendo dividida, segundo sua geologia, em duas partes distintas, separadas por um talude (MACHADO, 2010).

A plataforma continental de Pelotas é rasa, não atingindo mais de 200 m de profundidade, sendo limitada de um lado pela costa e do outro pelo talude, com a plataforma

estrutural de Florianópolis servindo como limitante norte. A extensão mais profunda acaba sendo dividida em sub-bacia Norte e sub-bacia Sul, orientadas a partir do talude em direção ao interior do oceano atingindo profundidades de até 4000 m, dentro da área de domínio do estudo (MACHADO, 2010).

A bacia de Cantos pode ser dividida, segundo sua geologia, em duas partes distintas, separadas por um talude. A plataforma continental de Santos é rasa, não atingindo mais de 200 m de profundidade, sendo limitada de um lado pela costa e do outro pelo talude bastante fragmentado por uma estrutura de cânions. A extensão mais profunda da bacia é o Platô de São Paulo, que limitado pelo talude na sua porção próxima à costa parte em direção ao interior do oceano atingindo profundidades de até 4000 m, dentro da área de domínio do estudo (PELLIZZON, 2005).

4.2 Circulação Oceânica

A área utilizada nesse estudo é caracterizada principalmente pela Corrente do Brasil, CB (Figura 3), que é a corrente de contorno oeste associada ao Giro Subtropical do Atlântico Sul (PETERSON e STRAMMA, 1991). A Corrente do Brasil origina-se na costa nordeste do Brasil (STRAMMA, 1991), a partir da divisão da Corrente Sul Equatorial, mais especificamente do seu ramo sul (SILVEIRA, MIRANDA e BROWN, 1994).

A Corrente do Brasil flui para sul, seguindo a costa do continente sul-americano até a região da Convergência Subtropical (entre 33° S e 38° S), onde conflui com a Corrente das Malvinas e se separa da costa. A Corrente do Brasil é uma corrente de contorno oeste, e, portanto, caracterizada por fluxo intenso, estreito e bem definido, fluindo ao longo da costa, mas relativamente fraca, se comparada com a corrente análoga no Atlântico Norte (SILVEIRA, SCHMIDT, *et al.*, 2000).

A região da Corrente do Brasil é formada pelo empilhamento das massas de água características do Atlântico Sul, sendo que nos primeiros três quilômetros de profundidade verifica-se a existência de águas de origem tropical, de origem central do Atlântico Sul, águas de origem intermediária Antártica, águas de origem Circumpolar Superior e águas profundas de origem do Atlântico Norte (SILVEIRA, SCHMIDT, *et al.*, 2000).

A Corrente do Brasil se depara com a Cordilheira Trindade-Vitória em aproximadamente 20,5° S e fluiu continuamente através da passagem mais próxima à costa, sendo que, mais próximo à Cabo Frio, em 23° S, a Corrente do Brasil apresenta meandros

na sua topografia dinâmica, ao longo de duas seções meridionais (SILVEIRA, SCHMIDT, *et al.*, 2000).

Figura 3: Representação das correntes de superfície, com destaque na Corrente do Brasil, e dos limites do domínio estudado (em vermelho)

Fonte: Adaptado de Peterson & Stramma (1991)

As análises dos dados de fundeios entre 20° S e 28° S, confirmam estimativas pretéritas que a CB se torna mais profunda e com maior transporte em direção ao sul. A CB tem profundidade em torno de 200 m no fundeio ao largo de Cabo Frio e 670 m de profundidade em 28° S nas proximidades do Cabo de Santa Marta Grande (SILVEIRA, SCHMIDT, *et al.*, 2000).

Os fenômenos transientes da Corrente do Brasil (vórtices e meandros) também são fatores bastante relevantes de sua dinâmica (Figura 4), com há uma intensa atividade de mesoescala, com meandros e vórtices sendo observados, principalmente entre Vitória (20° S) e o Cabo de Santa Marta (28° S), com destaque em Vitória, Cabo de São Tomé e Cabo

Frio, sendo esse último ocasionado pela mudança abrupta da orientação da linha de costa e pelo gradiente batimétrico da região (SOARES, 2014).

No deslocamento da corrente do Brasil para o sul, ao passar por Cabo Frio, a corrente do Brasil começa a atingir regiões mais profundas, se estirando e adquirindo vorticidade ciclônica, desencadeando uma onda de vorticidade ao longo da Bacia de Santos (SILVEIRA, 2007).

Figura 4: Representação do sistema de recirculação em superfície observado por Mattos (2006), com destaque na Corrente do Brasil, e dos limites do domínio estudado (em amarelo)

Fonte: Adaptado de Mattos (2016) e Soares (2014)

A existência de células de recirculação associadas às correntes de contorno oeste poderia explicar as variações do transporte de volume ao longo de seu percurso (Figura 4), com ocorrência de subdivisão do Giro Subtropical do Atlântico Sul em duas células de circulação, centradas em aproximadamente 23° S e 30° S, apresentando movimento

anticiclônico, sendo que, próximo a 27°S, parte do fluxo da CB se separa do contorno oeste, caracterizando a Contra-Corrente Subtropical do Atlântico Sul, como o ramo sul da célula de recirculação localizada mais ao norte (MATTOS, 2006).

Na região da plataforma continental sudeste brasileira, é observado o movimento de uma pluma de água fria que flui em direção ao norte (Figura 4). A ressurgência na região de Arraial do Cabo – RJ também está inclusa no domínio do estudo, sendo que este fenômeno decorre da divergência gerada pela presença da costa e devido ao rotacional do campo de vento em oceano aberto (SOARES, 2014).

Soares (2014) analisou a região através de estudos numéricos e seus resultados de vorticidade relativa indicaram que podem ocorrer vórtices na corrente do Brasil ao longo de todo o ano, principalmente no caso do Vórtice de Cabo Frio (Figura 4).

4.3 Circulação Atmosférica

A circulação atmosférica da área utilizada nesse estudo (costa S/SE do Brasil) é caracterizada em escala sinótica, principalmente, pela movimentação de sistemas transientes sobre a região, ou ao largo dela, dos quais se destacam: vórtices ciclônicos, sistemas frontais, sistemas associados ao Jato Subtropical e a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS).

O Jato Subtropical forma-se no lado polar da célula de Hadley e pode resultar em uma frente subtropical, mais perceptível em altos níveis, sem que sua estrutura alcance a superfície, mas pode produzir ventos fortes que influenciam nas condições atmosféricas mais localizadas, principalmente no inverno (YNOUE, REBOITA, *et al.*, 2017). O Jato Subtropical é relativamente constante em sua posição durante determinada estação do ano em uma faixa de latitude que varia entre 20° e 40° S, usualmente mais centrado entre as latitudes 30° e 35° S (CAVALCANTI, FERREIRA, *et al.*, 2009).

A Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) é uma banda de nebulosidade que se estende desde o sudoeste do oceano Atlântico, passando pela região de domínio desse estudo e entrando para o continente. Esse tipo de formação permanece estacionário por períodos superiores à três dias, resultando em longos períodos de chuva (YNOUE, REBOITA, *et al.*, 2017).

No limiar entre a escala sinótica e a grande escala, ainda podemos citar dois sistemas atmosféricos mais distantes, porém com influência direta na região, que são os

bloqueios atmosféricos ao sul da área de interesse e a Alta Subtropical do Atlântico Sul (ASAS).

As condições climáticas dessa região apresentam características de transição entre os trópicos e subtrópicos, consequentemente, a atmosfera local acaba sendo regida por uma alternância de sistemas tropicais e extratropicais. A circulação atmosférica está sob o controle da dinâmica das passagens das frentes polares e de sua alternância com a influência da Alta Subtropical do Atlântico Sul sobre a região (CAVALCANTI, FERREIRA, *et al.*, 2009).

As Altas Subtropicais são sistemas de alta pressão (anticiclônicos no HS) localizados em torno de 30° S (com o centro podendo variar entre 20 e 40° S) nos oceanos do hemisfério sul (VIANELLO e ALVES, 1991). Esses anticiclones semipermanentes estão associados à subsidência da circulação meridional das células de Hadley (YNOUE, REBOITA, *et al.*, 2017).

As Altas Subtropicais são sistemas semipermanentes relativamente quentes se comparados com as altas pressões migratórias. A ASAS se movimenta sobre o oceano Atlântico Sul de acordo com as estações do ano, ocupando uma área maior durante o inverno e ficando mais restrita e mais definida durante o verão (YNOUE, REBOITA, *et al.*, 2017).

No verão as temperaturas continentais são maiores que as oceânicas, restringindo a região de influência da ASAS, em contrapartida, durante o inverno, com as temperaturas continentais menores que as oceânicas, a ASAS pode assumir porções continentais, principalmente sobre a costa oeste da África (VIANELLO e ALVES, 1991).

A condição climatológica predominante na região do domínio estudado é a influência da porção oeste da Alta Subtropical do Atlântico Sul (Figura 5), sendo alterada, em escala sinótica, basicamente, pela passagem dos sistemas ciclônicos, frentes polares e formação de ZCAS (CAVALCANTI, FERREIRA, *et al.*, 2009). Nessa condição climatológica, o regime de ventos sobre a porção oceânica do domínio é de origem E/NE (Figura 6), acompanhando a corrente do Brasil (Figura 3).

Na condição climatológica básica (Figura 5) a expectativa é que tanto a direção principal do vento (Figura 6) quanto a direção principal da corrente (Figura 3) atuem para levar o óleo derramada até a costa do litoral Sul do Brasil. Em contrapartida, observa-se que, na condição de influência da alta pressão, os ventos são predominantemente fracos no interior do domínio, possuindo menos capacidade de determinar a trajetória da mancha do que os vórtices e meandros da Corrente do Brasil e da Contracorrente Subtropical do Atlântico Sul (Figura 4).

Figura 5: Climatologia da pressão reduzida ao nível do mar a partir das reanálises do NCEP (National Centers for Environmental Prediction) e os limites do domínio estudado (quadrado branco)

Fonte: <https://www.esrl.noaa.gov/psd/cgi-bin/data/composites> (visitado em: 05/06/2017)

Ainda que a condição climatológica básica seja de influência da ASAS sobre o domínio, também é observado um leve contorno de giro do vento no sentido horário no interior do domínio (Figura 6), resultante das perturbações de escala sinótica no escoamento da grande escala, principalmente pelos sistemas ciclônicos e frontais.

Figura 6: Climatologia do vento em superfície a partir das reanálises do NCEP (National Centers for Environmental Prediction) e os limites do domínio estudado (quadrado vermelho)

Fonte: <https://www.esrl.noaa.gov/psd/cgi-bin/data/composites> (visitado em: 05/06/2017)

Os ciclones são sistemas de escala sinótica caracterizados por baixa pressão atmosférica em superfície, giro no sentido horário no HS, capacidade de alterar o escoamento do vento, sendo um mecanismo importante de transporte de energia e umidade entre as latitudes (DUTRA, 2012).

Na costa SE do Brasil, o desenvolvimento e passagem de ciclones pode afetar diretamente as condições de tempo, resultando em chuvas intensas, ventos fortes e agitação marítima, afetando negativamente as atividades portuárias e de navegação (DUTRA, 2012).

Os ciclones são classificados em três tipos: Tropicais, Extratropicais e Subtropicais, cada um dos tipos com suas características e peculiaridades (YNOUE, REBOITA, *et al.*, 2017).

Os ciclones tropicais, devido às suas singularidades, não apresentam relevância para esse estudo.

Os ciclones extratropicais são definidos, de forma geral, como sistemas de baixa pressão com frentes associadas que recebem energia principalmente dos gradientes horizontais de temperatura, possuem ventos mais intensos na região próxima à tropopausa e são iniciados devido à instabilidade baroclínica. Esse é o tipo de ciclone mais “clássico”, sendo que os estudos de sua existência remontam ao século XIX (DUTRA, 2012).

A região de separação entre as massas de ar quente e fria que acompanham esses ciclones são chamadas de frentes. A massa de ar frio se movimenta no entorno do centro de baixa pressão mais rapidamente do que a massa de ar quente de origem subtropical, forçando a mistura entre essas massas de ar de propriedades distintas, resultando em nebulosidade e precipitação (YNOUE, REBOITA, *et al.*, 2017).

Os ciclones subtropicais são sistemas de baixa pressão não-frontais com características de ciclones extratropicais e de ciclones tropicais ao mesmo tempo. A formação mais comum de ciclone subtropical possui uma baixa fria em altos níveis com circulação alcançando a superfície. Os ciclones subtropicais apresentam uma região relativamente ampla de ventos intensos e área de convecção menos simétrica (DUTRA, 2012).

Independentemente do tipo do ciclone que possa vir a ocorrer, a área do domínio simulado está em uma das três regiões de ciclogênese da América do Sul e muito próxima das outras duas áreas (REBOITA, NIETO, *et al.*, 2010).

Em uma análise bastante simplificada, a Figura 7 mostra que, na média, ao menos uma vez por mês ocorre uma ciclogênese dentro da área do domínio ou muito próxima a ela. Essa condição de perturbação pela ciclogênese local, acrescida da passagem periódica de sistemas ciclônicos e frontais de origem extratropical (CAVALCANTI, FERREIRA, *et al.*, 2009), acabam mostrando que a condição de perturbação do estado climatológico pelos sistemas frontais/ciclônicos é bastante frequente na atmosfera local, modulando o estado básico dado pela grande escala (CAVALCANTI, FERREIRA, *et al.*, 2009).

Figura 7: Quantidade de ciclogêneses detectadas no período de 1990 a 1999, com vorticidade inicial inferior à $-1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e tempo de vida superior à 24 horas na reanálise do NCEP (National Centers for Environmental Prediction) e os limites do domínio estudado (quadrado vermelho)

Fonte: Adaptado de Reboita (2010)

A condição climatológica na região da grade mostra um predomínio de vento com origem nos quadrantes E/NE (Figura 6), possuindo orientação semelhante ao eixo principal da Corrente do Brasil (Figura 3). No contraponto dessa situação, existem os sistemas ciclônicos (Figura 7) transientes (migratórios), imersos no escoamento de oeste, que alteram o vento dessa região para origem de NW (situação pré-frontal) e S/SW (situação pós-frontal).

Nessas condições, a deriva da mancha de óleo pode assumir diversas trajetórias distintas, por exemplo, ganhando velocidade (caso o vento e os meandros da corrente estejam na mesma direção e sentido), ou, ficando estacionada (caso o vento e os meandros da corrente estejam na mesma direção e sentidos opostos), ou ainda, se movimentando em círculos (caso o vento a carregue para algum vórtice da corrente) e por fim, fragmentando a mancha em duas ou mais manchas menores, que assumem trajetórias distintas.

4.4 Exploração de Petróleo Offshore

A exploração de petróleo offshore apresentou inegáveis resultados de produção e desenvolvimento tecnológico pela Petrobrás, desde o período do monopólio na exploração e produção, até os dias atuais. A capacidade tecnológica e as informações estratégicas obtidas após anos de investimento refletiram em profundo conhecimento geológico, no pioneirismo em projetos de exploração em águas profundas e conhecimento sobre as bacias brasileiras (COSTA e ALBAGLI, 2016).

A descoberta das reservas marítimas de petróleo obrigou o desenvolvimento de tecnologia nacional para explora-las. A descoberta do campo terrestre de Carmópolis, em Sergipe, em 1963, comprovou a competência dos pesquisadores brasileiros nessa área e a descoberta do campo de Guaricema, no litoral do Sergipe, em 1968, mudou a trajetória da exploração do petróleo no país (COELHO, 2010).

O primeiro campo explorado na Bacia de Campos foi batizado como Garoupa, em 1976, embora a primeira exploração tenha ocorrido no campo de Enchova com produção inicial de 10 mil barris/dia em 1977 (SANTOS, AMARAL, *et al.*, 2017).

A Bacia de Campos compreende toda a plataforma continental, desde a cidade de Vitória, no Espírito Santo, até o Arraial do Cabo, no litoral norte no Rio de Janeiro. Essa é uma das maiores reservas petrolíferas brasileiras, sendo a exploração iniciada em 1977 e facilitada por serem encontradas reservas em partes relativamente rasas (120 m) da plataforma continental de Campos (COELHO, 2010).

Após 40 anos de exploração, os campos (Figura 8) ainda são considerados maduros (estão no auge da produção de petróleo e gás), mas são reservas finitas, resultando em descomissionamento e mudanças de plataformas e pontos de exploração nos próximos anos (COELHO, 2010).

A produção de petróleo no Brasil cresceu 8% em 2015 no comparativo com 2014, devido ao aumento da extração nos poços do pré-sal (OLIVEIRA, 2016). A produção média em 2015 somou mais de 2,4 milhões de barris de petróleo por dia, sendo a média anterior de 2,2 milhões barris/dia, registrada em 2014 (ANP, 2017).

A quantidade de acidentes em três anos (2012-14) envolvendo descarga de óleo, substâncias nocivas ou perigosas foram de aproximadamente 374 eventos, com volume total derramado de aproximadamente 140 m³ (SANTOS, AMARAL, *et al.*, 2017). O volume dessas descargas é relativamente pequeno, mas algumas das substâncias derramadas são, potencialmente bem perigosas para a vida marinha, tais como ácido acético puro, xileno líquido, entre outros (SANTOS, AMARAL, *et al.*, 2017).

Figura 8: Poços de petróleo em operação em 2016, existentes na área de estudo, com suas respectivas bacias sedimentares

Fonte: Agência Nacional de Petróleo – ANP: <http://app.anp.gov.br/webmaps/> (última visita em 03/10/2016)

A produção do pré-sal em dezembro de 2015 foi de 875 mil barris/dia e 34,3 milhões de m³/d de gás natural, totalizando 1,091 milhões de barris de óleo equivalente por dia (OLIVEIRA, 2016). O volume é 6,6% maior que o registrado no mês anterior e 33,7% superior a dezembro de 2014 (ANP, 2017).

Com a exploração maciça da bacia de Campos, a produção de petróleo *offshore* do estado do Rio de Janeiro passou de 57 milhões de m³/ano (resultado do ano 2000) para 97 milhões de m³/ano (resultado do ano de 2016), sendo que a expectativa para 2017 é de ultrapassar o valor de 100 milhões de m³/ano (ANP, 2017).

Os dados de exploração de petróleo offshore na bacia de Santos são ainda mais impressionantes que os anteriores, com a exploração do pré-sal, o estado de São Paulo passou da produção de 89 mil de m³/ano (resultado do ano 2000) para 16 milhões de m³/ano (resultado do ano de 2016), sendo que a expectativa para 2017 é de ultrapassar o valor de 18 milhões de m³/ano (ANP, 2017).

A bacia de Campos possui atualmente (dados de 2017) o total de 863 poços *offshore* perfurados, sendo 537 poços produtores no momento (Figura 8). A bacia de Santos apresenta valores mais modestos, com 114 poços *offshore* perfurados e 55 em produção nesse momento (ANP, 2017), totalizando 977 possíveis pontos de risco de vazamento, no domínio analisado nesse estudo, sem considerar as possibilidades de derramamento por vazamento de navios.

Além das plataformas existentes na bacia de Santos (Figura 8), também são realizadas operações de carregamento e alívio *Ship-to-Ship* (STS), operação na qual todo o petróleo é transferido de um navio-sonda para um petroleiro, através de acoplamento e conexão direta em alto-mar (AGÊNCIA PETROBRÁS, 2015).

Os navios podem estar ancorados, atracados em um porto ou em movimento em alto mar, sendo uma solução logística com flexibilidade operacional e otimização de ativos com resultado financeiro direto, além de apresentar índice de segurança operacional reconhecido pelas autoridades internacionais (AGÊNCIA PETROBRÁS, 2015).

A Petrobrás realizou 225 dessas operações somente no ano de 2014, na bacia de Santos, e mais 14 operações *underway* (com navios em movimento) na bacia do Espírito Santo. Além dessas, ainda existem outras novas operações *Ship-to-Ship* na modalidade em processo nos terminais de Angra dos Reis - Tebig (RJ) e São Sebastião - Tebar (SP), com o objetivo de realizar essas operações em toda a costa brasileira para otimizar a infraestrutura existente (AGÊNCIA PETROBRÁS, 2015).

A operação das plataformas offshore, navios-sondas e transferências *Ship-to-Ship* nas bacias de Santos e Campos compõem todo o espectro de possíveis causas de acidentes, com derramamento de petróleo, analisadas no presente estudo.

5 Metodologia

A metodologia de trabalho desta tese de doutorado consistiu em gerar algoritmos baseados nos em modelos existentes na literatura, testa-los, avaliar as principais qualidades e deficiências, e propor uma nova formulação ou combinação de formulações para resolver a físico-química das manchas de óleo offshore.

Os resultados obtidos foram comparados com dados de boias e de outros modelos disponíveis on-line, sendo aplicados testes estatísticos para avaliação da qualidade dos resultados.

5.1 Modelos Utilizados

Esse trabalho utilizou como modelos de referência aqueles disponibilizados pela NOAA: Automated Data Inquiry for Oil Spills – ADIOS2 (NOAA, 1994), GNOME (NOAA, 2012) e atualizações (NOAA OR&R, 2017).

Os algoritmos foram desenvolvidos em cima dos modelos de transporte e intemperismo de óleo offshore propostos por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012). Os testes estatísticos utilizados são referências usuais para testes de modelos ambientais (CHANG e HANNA, 2004).

5.1.1 General NOAA Operational Modeling Environment (GNOME)

O modelo GNOME (NOAA, 2012) resolve a advecção através da movimentação das partículas pelos campos ambientais (oceânicos e atmosféricos) como dado na equação (1).

$$\Delta \vec{X} = \left(1 + R_{(\alpha_b, \alpha_f)} + R_{(0,1)} * \gamma_D\right) * \vec{V} + \left(1 + R_{(\beta_l, \beta_r)} + R_{(0,1)} * \gamma_D\right) * \vec{V}_\perp \quad (1)$$

Onde:

$\Delta \vec{X}$ é o vetor deslocamento ($\Delta X\hat{i} + \Delta Y\hat{j}$).

$\vec{V}_\perp$ é o vetor de mesma magnitude mas na direção ortogonal à $\vec{V}$.

$R_{(i,j)}$ é o número aleatório com probabilidade uniforme no intervalo (n,m).

As incertezas no movimento da equação 1 são dadas pela variação da velocidade (equação 2) e da direção da advecção (equação 3).

$$\begin{aligned}\Delta X &= R_{(0,1)} * \vec{V} \\ \Delta Y &= R_{(0,1)} * \vec{V}_{\perp}\end{aligned}\quad (2)$$

$$\Delta \vec{X} = [1 + \cos(d\theta)] * \vec{V} + \sin(d\theta) * \vec{V}_{\perp} \quad (3)$$

$$d\theta = \sigma_{dir} * \frac{\pi}{180} * \sin(2 * \pi * R_{(0,1)}) * \sqrt{-2 * \ln(R_{(0,1)})}$$

Onde:

σ_{dir} é a variância da direção dos elementos Lagrangeanos

$d\theta$ é a direção resultante da movimentação do elemento

O GNOME (NOAA, 2012) e suas atualizações (NOAA OR&R, 2017) utilizam a metodologia clássica de equação da difusão para resolver tanto o espalhamento (equação 4) quanto a difusão turbulenta horizontal (equação 5).

$$\frac{d\sigma^2}{dt} = S(t) \quad (4)$$

Onde:

σ^2 é a variância da posição dos elementos Lagrangeanos.

$S(t)$ é parâmetro de espalhamento.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x * \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y * \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (5)$$

Onde:

$D_{x,y}$ é o coeficiente de difusão horizontal.

C é a concentração das partículas de óleo.

O GNOME (NOAA, 2012) possui poucas equações para tratar o intemperismo do óleo derramado, mas possui algumas das equações principais, dentre elas, a mais importante é a evaporação (equação 6).

$$E_{evap} = \frac{P_1 * \left(2^{\frac{-t_i}{H_1}} - 2^{\frac{t_{i-1}-2*t_i}{H_1}} \right) + P_2 * \left(2^{\frac{-t_i}{H_2}} - 2^{\frac{t_{i-1}-2*t_i}{H_2}} \right) + P_3 * \left(2^{\frac{-t_i}{H_3}} - 2^{\frac{t_{i-1}-2*t_i}{H_3}} \right)}{P_1 * 2^{\frac{-t_i}{H_1}} + P_2 * 2^{\frac{-t_i}{H_2}} + P_3 * 2^{\frac{-t_i}{H_3}}} \quad (6)$$

Onde:

$t_{1,2}$ é o tempo decorrido em horas, a cada passo de tempo.

$H_{1,2,3}$ é a meia-vida de cada constituinte agrupado (alcanos, alcenos, etc) do óleo derramado.

$P_{1,2,3}$ é a porcentagem de cada constituinte do óleo derramado.

A aderência à linha de costa é calculada pelo GNOME (NOAA, 2012) como uma probabilidade em função do tempo, determinada para cada elemento Lagrangeano em cada passo de tempo, a partir do momento de toque na costa (probabilidade estatística de retorno ao mar das partículas aderidas à linha de costa dada pela equação 7).

$$P_{retorno} = 1 - e^{\frac{-t * \ln(2)}{(1 \text{ hour})}} = 1 - 2^{-t} \quad (7)$$

Onde:

$t_{1,2}$ é o tempo decorrido em horas, a cada passo de tempo.

$R_{1,2,3}$ é o número randômico de cada partícula.

$R < P_{retorno}$ é a ocorrência de retorno da partícula analisada.

5.1.2 Automated Data Inquiry for Oil Spills (ADIOS2)

O modelo ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) não resolve a advecção mas utiliza médias espaço-temporais dos campos ambientais ou séries temporais pontuais no espaço

para resolver o espalhamento a partir das parametrizações de Fay (FAY, 1969), com crescimento da área da mancha dado pela movimentação das partículas pelos campos ambientais (oceânicos e atmosféricos) como dado na equação 8.

$$D_{Fay} \propto \frac{1}{\sqrt{t}} \left(\frac{\Delta g V^2}{\nu_w^{-2}} \right)^{1/3}$$

Onde:

ν_w^{-2} é a viscosidade cinemática da água do mar.

Δ é a densidade relativa do óleo na água.

g é a gravidade.

V é o volume inicial do óleo derramado.

t é o tempo decorrido desde o derramamento.

O modelo ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) resolve equações para a separação da mancha em partículas Lagrangeanas e a lei de Stokes, estimando o tempo de flotação (DELVIGNE e SWEENEY, 1988), o tempo de permanência das partículas na coluna e na superfície, mas não dá nenhuma saída desses resultados, pois eles são utilizados apenas internamente como dados de entradas das outras equações de intemperismo. Esse tratamento decorre do modelo ADIOS2 ter sido desenhado unicamente para lidar com parte química e de intemperismo das manchas, e não com o transporte, que fica a cargo do GNOME (NOAA, 2012).

A taxa de evaporação (equação 9) no modelo ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) é estimada pelo método de pseudocomponentes (JONES, 1997), também utilizados em modelos mais recentes de intemperismo, com algumas atualizações (FRENCH MCCAY, JAYKO, *et al.*, 2015).

$$\left(\frac{dV}{dt} \right) \propto \frac{U^{\frac{7}{9}} V (P_v f_m v)_f}{d} \quad (9)$$

Onde:

v_i é a viscosidade dos pseudocomponentes, sendo cada grupo parametrizado a partir da viscosidade dos alcanos.

f_m é a fração molar de cada pseudocomponentes.

P_v é a pressão de vapor obtida a partir do conjunto de equações de Antoine.

d é a espessura da mancha do óleo derramado.

t é o tempo decorrido desde o derramamento.

U é o vento à 10 m de altura.

A taxa de emulsificação dY (equação 10) no modelo ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) utiliza um método diferencial simples de primeira ordem na forma que foi desenvolvido por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980).

$$\frac{dY}{dt} = U^2 k_{em} \frac{Y}{Y_{m\acute{a}x}} \quad (10)$$

Onde:

Y é a fração de água inserida na mancha de óleo.

k_{em} é a constante de emulsificação de do óleo.

A dispersão do óleo (Q) na água é simulada no modelo ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) a partir de uma parametrização que considera a energia das ondas na superfície oceânica. As ondas de superfície atuam como catalizadores no fracionamento da mancha em pequenas gotículas que podem ser dispersadas verticalmente na coluna de água, ou horizontalmente pela superfície oceânica. O método utilizado foi desenvolvido a partir da contagem de gotículas de óleo, e distribuição de tamanho, resultante da quebra das ondas superficiais (DELVIGNE e SWEENEY, 1988).

Os experimentos resultados realizaram na formulação de Delvigne-Sweeney (equação 11) utilizada no modelo ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) para a taxa de dispersão utilizada no modelo.

$$Q = c_{disp} D_e^{0,57} f_{bw} V_{disp} \quad (11)$$

Onde:

C_{disp} é a taxa de dispersão determinada experimentalmente.

f_{bw} é a fração de quebra das ondas por período e unidade de área.

V_{disp} é o volume dispersado na coluna de água.

D_e é a energia de dissipação das ondas por unidade de área.

A taxa de sedimentação utilizada no modelo, dada pela equação 11, é complementada no modelo ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) por uma taxa de sedimentação (Q_{sed}) dada pela equação 12 (PAYNE, KIRSTEIN, *et al.*, 1987), que descreve a probabilidade das partículas de óleo atingirem o sedimento em suspensão oceânica e permanecer aderido a ele. As gotículas aderidas ao sedimento ou inferiores ao tamanho mínimo de 70 microns são consideradas removidas permanentemente da mancha de óleo.

$$Q_{sed} = k_a \sqrt{\frac{D_e f_{bw}}{H_{rms} \rho_w v_w}} C_0 C_{sed} \quad (12)$$

Onde:

Q_{sed} é a taxa de sedimentação do óleo entranhando na coluna de água.

C_0 é a concentração do óleo entranhando na coluna de água.

C_{sed} é a concentração do sedimento em suspensão.

k_a é o parâmetro de sedimentação dependente do tipo e tamanho das partículas.

As transformações físico-químicas simuladas no modelo ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) estão reduzidas à transformações da viscosidade, v (equação 13), e densidade, ρ (equação 14), propostas na formulação básica de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980).

$$v = v_{ref} \exp \left(c_{temp} \frac{T_{ref} - T}{T_{ref} T} + c_{evap} f_{evap} + \frac{c_{eml 1} Y}{1 - c_{eml 2}} \right) \quad (13)$$

$$\rho = Y \rho_w + (1 - Y) \rho_{ref} [1 - c_1 (T - T_{ref})] (1 + c_2 f_{evap}) \quad (14)$$

Onde:

c_{temp} , c_{evap} , c_{eml} são as constantes definidas pelo modelo.

T_{ref} , v_{ref} são variáveis no ponto de referência da curva de evaporação, avaliada em laboratório.

5.1.3 Wang

O modelo proposto por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) resolve a advecção através da movimentação das partículas pelos campos ambientais (oceânicos e atmosféricos) dada pela velocidade de deriva (SHEN e YAPA, 1987), como dado na equação 15.

$$\vec{V}_t = \vec{V} + \vec{V}^l \quad (15)$$

Onde:

$\vec{V}$ é a velocidade de deriva das partículas.

$\vec{V}^l$ é a flutuação turbulenta da velocidade de deriva.

No modelo proposto por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) a advecção é obtida pela combinação da velocidade de deriva dada pelo vento (w) e da deriva dada pela corrente (c) através da soma vetorial (SHEN e YAPA, 1987), como dado na equação 16.

$$\vec{V}_s = \alpha_w D \vec{V}_w + \alpha_c \vec{V}_c \quad (16)$$

Nessa formulação, a deriva da mancha resultante da movimentação pela forçante do vento adquire um desvio angular no coeficiente da advecção pela corrente (α_c) diretamente relacionado com a intensidade da velocidade do vento. A transformação do ângulo de desvio da advecção pela corrente utilizada no modelo numérico proposto por Wang é dada pela equação 17.

$$D = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (17)$$

sendo: $\theta = 40^\circ - 8\sqrt{V_w}\theta$, quando $0 \leq V_w \leq 25 \text{ m/s}$ e $\theta = 0^\circ$, quando $V_w > 25 \text{ m/s}$

O transporte decorrente da difusão turbulenta horizontal (equação 18) é calculado por um processo randômico simplificado (FISCHER, LIST, *et al.*, 1979).

$$\vec{V}' = \left(\left(\frac{4E_T}{\delta t} \right)^{0,5} \right) R_{(0,1)} e^{i\theta'} \quad (18)$$

$$para: E_T = 0,4n_b V g^{1/2} h^{5/6}$$

Onde:

E_T é a difusividade turbulenta.

h é a profundidade da água.

δt é o passo de tempo.

g é a gravidade.

O primeiro efeito a ser considerado no estudo do intemperismo é a formação da mancha de óleo, devido ao espalhamento gravitacional iniciado no momento que o óleo é derramado na superfície marítima. Esse espalhamento inicial é horizontalmente simétrico, assumindo em seguida uma direção preferencial de acordo com as forças ambientais e cobrindo rapidamente toda uma área necessária para formar a mancha de óleo.

O espalhamento ocorre devido à influência das forças de gravidade, inércia, viscosidade e tensão superficial nos estágios iniciais de formação da mancha. A teoria de espalhamento utilizada (FAY, 1971) por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) foi inicialmente proposta por Fay (FAY, 1969) e desenvolvida em três estágios, bastante abrangente e validade por experimentos em laboratório e observações em campo, que sugerem um tamanho máximo da mancha devido ao espalhamento (equação 19).

$$A_S = 10^5 V^{3/4} \quad (19)$$

O modelo de espalhamento em três etapas proposto por Fay (FAY, 1971) consiste em uma primeira fase regida pelo balanço entre as forças gravitacional e inercial que dura poucos minutos, seguida por uma fase de balanço entre as forças gravitacional e viscosa, e, por fim, uma fase regida pela tensão viscosa superficial.

O modelo utilizado considera um espalhamento com comprimento alongado da mancha na direção do vento e um espalhamento radial isotrópico nas demais direções (FAY, 1971).

Os modelos computacionais desenvolvidos usualmente consideram apenas a segunda fase do espalhamento de proposto por Fay (FAY, 1971) por ser efetivamente decisiva na escala temporal dessas simulações, conforme descrito na equação 20.

$$L_e = 1,39 (\Delta g A^2 t^{1,5} \nu^{-0,5})^{1/4} \quad (20)$$

$$R_e = 0,98 (\Delta g V^2 t^{1,5} \nu^{-0,5})^{1/6}$$

Onde:

A é a metade do volume pelo comprimento da mancha de óleo.

Δ é a densidade relativa do óleo na água.

A taxa de evaporação (F_v) é o principal efeito redutor do volume de óleo derramado no modelo proposto por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), a perda dos componentes orgânicos mais leves resulta no aumento da viscosidade e densidade do óleo residual, interferindo na físico-química do óleo derramado. Na formulação de Wang foi utilizado o modelo de evaporação proposto por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980), apresentado na equação 21.

$$F_v = \frac{\left[\ln P_0 + \ln \left(0,0025 V_W^{0,78} C A V_M (RTV_0) t + \frac{1}{P_0} \right) \right]}{C} \quad (21)$$

Onde:

V_M é o volume molar do óleo.

R é a constante dos gases.

T é a temperatura da superfície do óleo (K).

P_0 é a pressão de vapor da mistura dos compostos voláteis que constituem a mancha de óleo.

C é definido em função do Grau API do óleo.

O Grau API é uma graduação dos petróleos em função de sua densidade, essa graduação foi desenvolvida pelo *American Petroleum Institute - API* para classificar os diferentes tipos de petróleos existentes ao redor do mundo. Nessa classificação gravimétrica, os valores acima de 30º API são considerados óleos (ou derivados) leves, ao

passo que, valores entre 22° e 30° API são típicos de óleos médios (com 20-40% de conteúdo aromático) e abaixo de 22° API são óleos pesados (FINGAS, 2011).

A emulsificação é o processo de entranhamento de água na mancha de óleo, resultando em uma emulsão altamente viscosa, resistente aos dispersantes químicos e dificultando a recuperação mecânica. Os processos que governam a formação do emulsificado ainda não são totalmente compreendidos, por isso é utilizado um tratamento empírico para obter as taxas de emulsificação. O modelo ambiental proposto por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) utiliza a formulação elaborada por Rasmussen (RASMUSSEN, 1985) para calcular a taxa de emulsificação (equação 22).

$$Y_W = \frac{(1 - e^{-K_A K_B (1+V_W)^2 t})}{K_B} \quad (22)$$

$$\text{para: } K_B = 1/Y_W^F = 1,25$$

Onde:

Y_W é o conteúdo de água da emulsão.

K_A é a curva de ajuste em função do vento.

Y_W^F é o conteúdo estável de água em uma emulsão.

A dissolução de partes dos constituintes do petróleo na coluna de água ocorre através do contato com a superfície inferior da mancha. Esse processo é restrito apenas aos compostos orgânicos solúveis, e pouco efetivo em termos de transferência de massa do volume de óleo derramado, sendo um processo ambiental menos relevante, em termos das transformações da mancha de óleo, mas as consequências ambientais da dissolução podem ser significativas, dependendo dos compostos e dos organismos marinhos existentes no local.

O modelo de dissolução utilizado por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) utiliza a formulação elaborada por Cohen (COHEN, MACKAY e SHIU, 1980), com parâmetro de solubilidade previamente definido (HUANG e MONASTERO, 1982) e aplicado na equação 23.

$$S_d = K_d A_s S; \quad \text{Sendo: } S = S_0 e^{-\alpha t} \quad (23)$$

Onde:

S_d a taxa total de dissolução (g/h).

K_d o coeficiente de transferência de massa da dissolução.

S é a solubilidade do óleo na água.

S_0 a solubilidade inicial do óleo.

α a constante de decaimento.

A mancha de óleo pode tocar a linha de costa e se depositar sobre as praias, nesse caso, parte do óleo ficará aderido à costa e parte do óleo será re-entranhada na corrente marinha. O modelo ambiental de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) utilizou a formulação descrita na equação 24 para simular a meia-vida do material aderido à costa e das condições locais (SHEN e YAPA, 1987).

$$\frac{\Delta V_b}{V_b} = 1 - 0,5^{\frac{\Delta t}{L}} \quad (24)$$

Onde:

ΔV_b é o volume de óleo na praia re-entranhado ao mar à cada passo de tempo.

V_b é o total de volume de óleo na praia.

L é a meia-vida.

O processo de emulsificação altera as principais características físico-químicas do óleo, por conta disso, o cálculo da alteração da densidade da emulsão é parametrizado no modelo ambiental de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) pela proposição de Bommelé (BOMMELÉ, 1985) apresentada na equação 25.

$$\rho_e = (1 - Y_W)\rho + Y_W\rho_W \quad (25)$$

Onde:

ρ_e é a densidade da emulsão.

ρ a densidade do óleo.

ρ_w é a densidade da água.

A alteração da tensão superficial da mancha de óleo, por conta da emulsificação, utilizada por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) e dada pela proposição de Bommelé (BOMMELÉ, 1985) é apresentada na equação 26.

$$\sigma = \frac{\sigma(0)V_r}{V_r + V_{em}} \quad (26)$$

Onde

$\sigma(0)$ é o valor inicial da tensão superficial.

V_r é o volume de óleo não emulsificado remanescente.

V_{em} o volume da emulsão.

O processo de emulsificação e evaporação tende a aumentar a viscosidade cinemática da mancha de óleo. A formulação de ambos os processos é descrita por Bommelé (BOMMELÉ, 1985) na equação 27.

$$v_i = v_0 10^{4F_v} \exp\left(\frac{2,5Y_w}{1 - 0,654Y_w}\right) \quad (27)$$

Onde:

v_i é a viscosidade remanescente da mancha.

v_0 o valor inicial da viscosidade do óleo.

F_v é a fração evaporada.

Y_w é o conteúdo de água.

5.1.4 Stringari

No modelo ambiental proposto por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) a movimentação da mancha de óleo é dada pela posição anterior de cada elemento Lagrangeano e pela somatória da velocidade advectiva (SHEN e YAPA, 1987),

espalhamento (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) e difusiva (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), com isso, a formulação proposta é dada pela equação 28.

$$\begin{aligned}x_i^{t+\Delta t} &= x_i^t + \Delta t (U_{Ai}^t + U_{Si}^t + U_{Di}^t) \\y_i^{t+\Delta t} &= y_i^t + \Delta t (V_{Ai}^t + V_{Si}^t + V_{Di}^t)\end{aligned}\quad (28)$$

$$\text{Sendo: } U_{Ai} = k_c U_c + k_w U_w \quad e \quad V_{Ai} = k_c V_c + k_w V_w$$

Onde:

U_{Ai} e V_{Ai} são as velocidades advectivas de cada partícula Lagrangeana.

U_{Si} e V_{Si} são as velocidades de espalhamento de cada partícula Lagrangeana.

U_{Di} e V_{Di} são as velocidades de dispersão de cada partícula Lagrangeana

Na proposição de Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), o cálculo da área inicial do óleo derramado utiliza o modelo clássico em mar calmo de Fay (FAY, 1969), apresentado na equação 29. Após a área inicial ser determinada pela equação 29, a evolução temporal da mancha é dada pela equação 28.

$$A_0 = \pi \frac{k_2^4}{k_1^2} \left(\frac{\left(\frac{\rho_w - \rho_0}{\rho_0} \right) g V^5}{\nu_w} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (29)$$

Onde:

k_1 e k_2 são os coeficientes de espalhamentos devidamente tabelados (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

Nessa formulação, a variação turbulenta da velocidade vertical das gotículas de óleo se movimentando verticalmente na coluna de água é dada pelo balanço de forças entre a gravidade, a densidade e as forças viscosas (equação 30).

$$w_i = \frac{g \Delta d_i}{18 \nu_w} \quad (30)$$

Com diâmetro dado por:

$$d_{m\acute{a}x} = \sqrt{\frac{12\sigma}{g(\rho_w - \rho_o)}} \quad (30.a)$$

$$d_{min} = \frac{0,12 \sigma^{3/5} \omega^{2/5}}{g^{4/5} \rho_w^{3/5}} \quad (30.b)$$

$$d_i = \frac{d_{min} + d_{max}}{2} \quad (30.c)$$

Onde:

d_i é o diâmetro da gotícula

g é a gravidade

ρ é a densidade da água (w) e do óleo (o)

σ é a energia das ondas

ω é o período das ondas

O espalhamento é um dos efeitos mais importantes para a correta descrição do desenvolvimento da mancha de óleo derramado sobre o oceano. Essa expansão horizontal mecânica é, basicamente, o primeiro efeito ambiental atuante sobre a mancha. Esse efeito é determinante para estabelecer a área da mancha, e, conseqüentemente, influencia na taxa dos processos de intemperismo, tais como evaporação, dissolução, foto-oxidação e de biodegradação (HUANG, 1983).

O algoritmo utilizado no modelo de Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) utiliza velocidades de espalhamento de acordo com as equações propostas no trabalho de Leitão (LEITÃO, 1996), com coeficientes de radom-walk dados pela equação 31 e velocidades de propagação das partículas Lagrangeanas decorrentes do efeito de espalhamento mecânico/gravitacional apresentadas pela equação 32 (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013).

$$D_x = D_y = \frac{\pi k_2^2}{16\sqrt{t}} \left(\frac{\Delta g V^2}{v_w^2} \right)^{1/3} \quad (31)$$

Onde:

D_x e D_y são os coeficientes de espalhamento em x e y

$$U_r = V_r = \sqrt{\frac{2D_x}{\Delta t}} \quad (32)$$

$$U_{Si} = U_r R_1 \cos(2\pi R_2)$$

$$V_{Si} = V_r R_1 \sin(2\pi R_2)$$

Onde:

R_x são os coeficientes randômicos, com valores entre 0 e 1.

A difusão turbulenta utilizada por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) foi um modelo modificado de turbulência para comprimento de mistura (S_D) da área da mancha. A distância máxima que uma partícula pode percorrer no período (t) é dada pela equação 33, com respectivas velocidades randômicas (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013).

$$\Delta S_D = R_1 \sqrt{12 \Delta t D_x} \quad (33)$$

$$U_{Di} = \Delta S_D \cos(2\pi R_2)$$

$$V_{Di} = \Delta S_D \sin(2\pi R_2)$$

Onde:

D_x e D_y são os coeficientes de espalhamento em x e y

Δt é o passo de tempo.

A evaporação é o principal efeito redutor do volume de óleo derramado (FINGAS, 1999), sendo que no modelo de Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) foi utilizada a proposição de Stiver (STIVER e MACKAY, 1984), para a taxa de evaporação (dF_e), conforme apresentado na equação 34:

$$\frac{dF_e}{dt} = \frac{K_e A_s}{V_0} \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T} (T_0 + T_G F_e)\right) \quad (34)$$

Onde:

K_e é o coeficiente de evaporação em função do vento.

A e B são constantes do óleo.

T_0 é a temperatura de referência do ponto de fulgor.

T_G é o gradiente de temperatura do ponto de fulgor em função da perda de massa por evaporação.

O aumento da mancha por formação de emulsão água-óleo utiliza o modelo de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) na forma proposta por Buchanan (BUCHANAN e HURFORD, 1988) e descrito na equação 35.

$$\frac{dF_w}{dt} = K_{FW} \left(1 - \frac{F_w}{F_w^{final}} \right) \quad (35)$$

Onde:

K_{FW} é o coeficiente de formação da emulsão.

F_w^{final} é o conteúdo máximo de água absorvida pelo óleo.

O processo de emulsificação altera as principais características físico-químicas do óleo, por conta disso, o cálculo da alteração da densidade da emulsão (equação 36) é realizado em função da fração evaporada (F_e) e da fração em emulsão (F_{ww}) de acordo com a proposição de Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), adaptado de Lehr (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984).

$$\rho = \rho_{oil} (1 + C_{DE}F_e)[1 - C_{DT}(T - T_0)] \quad (36)$$

$$\rho_{eml} = F_{ww}\rho_w + \rho(1 - F_{ww})$$

Onde:

ρ é a densidade final do óleo.

ρ_{eml} é a densidade da mancha emulsificada.

C_{DE} e C_{DT} são os coeficientes de densidade em função da transferência de massa e variação de temperatura.

5.1.5 Zadeh

O modelo de transporte e intemperismo de óleo derramado proposto por Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) utiliza proposições semelhantes aos modelos de derramamento de óleo apresentados anteriormente nesse trabalho, mas também traz algumas diferenças importantes.

A primeira diferença na proposição de Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) foi utilizar as equações de Lehr (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984) para equacionar o espalhamento da mancha de óleo.

A proposição inicial de espalhamento em água calma dada por Fay (FAY, 1969) e posteriormente ampliada para compreender melhor a movimentação da mancha (FAY, 1971) foi parametrizada pelo vento na proposição de Lehr (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984), utilizada no estudo de Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) e apresentada na equação 37, na forma de área para mancha elíptica.

$$\begin{aligned}
 L_{min} &= 53,76 \Delta^{\frac{1}{3}} V^{\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{4}} \\
 L_{m\acute{a}x} &= L_{m\acute{i}n} + 0,95 U^{4/3} t^{3/4} \\
 A_s &= \frac{\pi}{4} l_{min} l_{m\acute{a}x}
 \end{aligned} \tag{37}$$

Onde:

A_s é a área da superfície da mancha.

V é o volume do óleo derramado (em barril)

U é a velocidade do vento (em nós)

t é o tempo (em minutos)

O modelo de Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) resolve a equação de transporte proposta por Tkalic (TKALICH, 2006) para a advecção, difusão e espalhamento (equação 38).

$$\begin{aligned}
 R_h &= \frac{\partial h}{\partial t} + \bar{\nabla}(hU) - \bar{\nabla}(D\bar{\nabla}h) \\
 D &= g\Delta h^2 C_f^{-1}
 \end{aligned} \tag{38}$$

$$U = \left(u_x + \frac{\tau_x^w}{C_f}, u_y + \frac{\tau_y^w}{C_f} \right)$$

Onde:

h é a espessura da mancha de óleo.

U é a velocidade de deriva da mancha pela corrente e pela tensão de cisalhamento do vento.

D é o coeficiente de difusão/espalhamento da mancha.

C_f é o coeficiente de fricção na interface água-óleo.

A função da evaporação utilizada no modelo de Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) foi proposta por de Stiver (STIVER e MACKAY, 1984), como uma forma diferencial da equação analítica de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980), sendo que esta última é utilizada no modelo de Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) para resolver a evaporação (equação 39).

$$F_e = \left(\frac{T}{BT_G} \right) \cdot \ln \left(\frac{K_e A_S t}{V_0} \left(\frac{BT_G}{T} \right) \exp \left(A - \frac{B T_0}{T} \right) + 1 \right) \quad (39)$$

Onde:

K_e é o coeficiente de evaporação em função do vento.

A e B são constantes do óleo.

T_0 é a temperatura de referência do ponto de fulgor.

T_G é o gradiente de temperatura do ponto de fulgor em função da perda de massa por evaporação.

A_S é a área da mancha.

O modelo de dissolução utilizado por Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) utiliza a formulação elaborada por Cohen (COHEN, MACKAY e SHIU, 1980), com parâmetro de solubilidade previamente definido (HUANG e MONASTERO, 1982) e aplicado na equação 40.

$$S_d = K_d A_S S; \quad \text{Sendo: } S = S_0 e^{-\alpha t} \quad (40)$$

Onde:

S_d a taxa total de dissolução (g/h).

K_d o coeficiente de transferência de massa da dissolução.

S é a solubilidade do óleo na água.

S_0 a solubilidade inicial do óleo.

α a constante de decaimento.

A função da formação de emulsão da água no óleo utilizada no modelo de Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) é uma forma analítica proposta por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) e apresentada na equação 41.

$$F_w = K_b \left(1 - \exp \left(\frac{-K_a}{K_b} \cdot (U_w + 1)^2 t \right) + 1 \right) \quad (41)$$

Onde:

K_a é o coeficiente de transferência de massa.

K_b é o conteúdo máximo de água na mancha de óleo.

U_w é o vento à 10 m.

O comportamento do intemperismo do óleo derramado depende das características físico-químicas do próprio óleo, das condições ambientais e das transformações ocorridas no período pós derramamento, por conta disso, Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) utiliza uma formulação proposta por Guo (GUO e WANG, 2009) para descrever o volume (equação 42), a densidade (equação 43) e a viscosidade (equação 44).

$$V_{mancha} = \frac{V_0 (1 - (F_e + F_d))}{(1 - F_w)} \quad (42)$$

$$\rho_{resultante} = F_w \rho_w + (1 - F_w) (\rho_0 + K_b F_e) \quad (43)$$

$$\mu = \mu_0 \exp(K_c F_e) \exp \left(\frac{2,5 F_w}{1 - K_b F_w} \right), \quad \mu_0 = 224 A_c^{0,5} \quad (44)$$

Onde:

A_c é o conteúdo de asfaltenos no óleo

Os modelos propostos por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) não apresentaram uma abordagem explícita para tratamento da dispersão do óleo em seus trabalhos, não sendo possível saber se eles consideraram a dispersão como um efeito pouco relevante, ou apenas não divulgaram a abordagem escolhida.

Como forma de testar os modelos, foi aplicado Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) a dispersão na coluna de água utilizando uma parametrização de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) na forma diferencial, evitando assim o tratamento explícito de Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988). Na proposição de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) a taxa de dispersão vertical é dada pela equação 45.

$$\frac{dm_d}{dt} = 0,11m_{\text{óleo}} \frac{(1 + U)^2}{1 + 50h\sigma\sqrt{\mu}} \quad (45)$$

Onde:

dm_d é a taxa de massa dispersada na coluna de água.

$M_{\text{óleo}}$ é a massa de óleo na superfície oceânica.

μ é a viscosidade dinâmica do óleo (cP).

h é a espessura da mancha (cm).

σ é a tensão interfacial água-óleo (dyne/cm).

5.1.6 STFM (Formulação Proposta)

O STFM (Spill, Transport and Fate Model) resolve numericamente a equação Langevin (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015) para descrever a movimentação determinística e aleatórias das partículas imersas em um fluido (equação 46).

$$\frac{dP}{dt} = V_{fe}(P, t) + V_{esp}(P, t) + V_{dif}(P, t) \quad (46)$$

Onde:

P é a posição da partícula no espaço.

V_{fe} é a velocidade do fluído Euleriano que transporta as partículas.

V_{esp} é a velocidade de espalhamento do fluído Lagrangeano sobre os campos ambientais Eulerianos.

V_{dif} é a velocidade de difusão das partículas dentro do fluído Lagrangeano.

Com base nos trabalhos de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) e Fingas (FINGAS, 2011), foi construída a equação de balanço de massa que o STFM utiliza para resolver o intemperismo da mancha de óleo (equação 47).

$$\frac{dM}{dt} = M_{derr}(t) - M_{evap}(t) - M_{diss}(t) - M_{sed}(t) - M_{dep}(t) - M_{bio}(t) \quad (47)$$

Onde:

M_{derr} é a entrada de massa por derramamento contínuo.

M_{evap} é a massa evaporada em função do tempo.

M_{diss} é a massa dissolvida na coluna de água em função do tempo.

M_{sed} é a massa de óleo aderida ao sedimento em função do tempo.

M_{dep} é a massa de óleo depositada no sedimento de fundo.

M_{bio} é a massa de óleo consumida pela biodegradação (e foto-oxidação).

A emulsificação é uma intemperismo extremamente importante, requerendo um equacionamento específico do balanço de volume, por alterar as propriedades físico-químicas do óleo derramado (equação 48).

$$\frac{dV}{dt} = V_{derr}^0(t) + V_{emuls}(t) - \frac{M'_{\acute{o}leo}(t)}{\rho'_{\acute{o}leo}(t)} \quad (48)$$

Onde:

V_{derr}^0 é a entrada de volume nas condições iniciais por derramamento contínuo.

V_{emuls} é o volume de água agregado à mancha de óleo em função do tempo.

$M'_{\acute{o}leo}$ é a massa de óleo resultante do intemperismo.

$\rho'_{\text{óleo}}$ é a densidade de óleo resultante do intemperismo.

O STFM (Spill, Transport and Fate Model) resolve a advecção da forma clássica, a partir da soma vetorial dos campos ambientais Eulerianos (STOLZENBACH, MADSEN, *et al.*, 1977), como apresentado na equação 49.

$$V_{fe}(P, t) = k_{sea} V_{sea}(P, t) + k_{wind} V_{wind}(P, t) \quad (49)$$

Onde:

K_{sea} é o coeficiente de transporte pela corrente de superfície oceânica (= 1).

V_{sea} é a velocidade da corrente de superfície.

K_{wind} é o coeficiente de transporte pelo vento (= 0,03).

V_{wind} é a velocidade do vento à 10 m.

O STFM utiliza o cálculo da área inicial do óleo derramado pelo modelo clássico de Fay (FAY, 1969), apresentado na equação 50. O espalhamento circular em mar calmo de Fay é bem detalhado por Lynch (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015), tanto para a formação da área inicial, quanto para a evolução temporal do espalhamento.

$$A_0 = \pi \frac{k_2^4}{k_1^2} \left(\frac{\Delta g V^5}{v_w} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (50)$$

O trabalho de Lynch (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015) apresenta a expansão de Dodge (DODGE, PARK, *et al.*, 1983) para a lei do espalhamento circular de Fay, resultando na evolução temporal da mancha dada pela equação 51.

$$\frac{dA}{dt} = \left(\frac{k_2^4 \pi^2}{2} \right) \left(\frac{\Delta g}{\sqrt{v_w}} \right)^{2/3} A^{1/3} \left(\frac{V}{A} \right)^{4/3} + \frac{A}{3} \left[\frac{2}{M} \frac{dM}{dt} \right] \quad (51)$$

Onde:

A é a área da mancha.

V é o volume de óleo derramado.

M é a massa do óleo remanescente na mancha.

No equacionamento do STFM optou-se por substituir a difusão simples não-correlacionada no espaço (Random Walk) utilizada por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) por um método de velocidade auto-correlacionada (Random Flight), ou seja, o distúrbio estocástico passado afeta a velocidade de difusão turbulenta instantânea, conforme proposto por de Lynch (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

O STFM resolve a Equação Diferencial Ordinária de segunda ordem (equação 52) para determinar o efeito estocástico da difusão e alterar a velocidade turbulenta ao longo do tempo, resultando em mudanças menos abruptas na velocidade e posição das partículas Lagrangeanas (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

$$\frac{d^2 X'}{dt^2} + \frac{1}{T} \frac{dX'}{dt} = R_v \quad (52)$$

Onde:

X' é a posição da partícula em escala de sub-grade

R_v é o nível estocástico.

A constante T na equação 51 também é conhecida como tempo de decorrelação da velocidade, ou seja, essa constante determina a relaxação da condição inicial, nesse caso, a velocidade turbulenta (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015). A equação 52 também pode ser escrita em termos da velocidade turbulenta na escala de sub-grade, em uma EDO de 1ª ordem (equação 53).

$$\frac{dV'}{dt} + \frac{V'}{T} = R_v \quad (53)$$

Onde:

V' é a velocidade da partícula em escala de sub-grade

A integração computacional da equação 53 aceita bem o método de Euler e Crank-Nicolson para simular a difusão turbulenta em escala sub-grade no referencial Euleriano (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

Uma das vantagens mais conhecidas dos modelos descritos em referencial Lagrangeano é não necessitar de métodos de integração numérica avançados no tempo, tais como Euler e Crank-Nicolson, para resolver a movimentação turbulenta, dessa forma, a equação 51 pode ser também pode ser discretizada no referencial Lagrangeano (equação 53).

$$\Delta X'_t = \rho \Delta X'_{t-1} + R_t \quad (54)$$

$$R \approx (1 - \rho)(2D_x \Delta t)^{0,5} G(0,1)$$

$$\rho = \exp\left(-\frac{\Delta t}{T}\right) \cong 1 - \frac{\Delta t}{T}$$

Onde:

T é a escala de tempo da decorrelação da velocidade.

G(0,1) é a função de distribuição Gaussiana entre 0 e 1.

Os autores estudados nesse trabalho não apresentaram nenhum tratamento específico para variações da área da mancha que decorressem de outros efeitos, por exemplo, regiões de convergência ou divergência na superfície oceânica.

Na ausência desse tratamento, existem algumas hipóteses:

1 – A posição dos elementos Lagrangeanos, ao se movimentar livremente pela soma das velocidades advectivas, de espalhamento e de difusão, não tem relação forte com a área esperada da mancha;

2 – A movimentação dos elementos Lagrangeanos fica restrita à área determinada pela equação de espalhamento, supondo que as forças viscosas e de tensão superficial são superiores à divergência hidrodinâmica.

As duas hipóteses acima não parecem muito aplicáveis em uma região oceânica com muitos vórtices e meandros, tais como o litoral SE do Brasil, com movimentação predominante dada pela Corrente do Brasil.

Por fim, existe ainda a hipótese de os modelos possuírem algum tratamento intrínseco ao código para a integração da área da mancha a partir da posição das partículas, mas esse tratamento não ser apresentado nos artigos publicados pelos autores.

O STFM assume a premissa de que os movimentos convergentes e, principalmente, divergentes dos campos ambientais afetam diretamente a área total da mancha de óleo, alterando sua velocidade de crescimento e que isso pode ser estimado a partir das posições dos elementos Lagrangeanos. Com essa premissa, o STFM recalcula a área a cada passo de tempo, considerando essa nova área como um processo resultante das velocidades advectivas, de espalhamento e de difusão.

O STFM calcula a área da mancha estabelecendo uma grade móvel de espaçamento regular, ajustada para a área da mancha e realizando a somatória dos elementos de grade com registro da presença de óleo, como apresentada na equação 55:

$$A_S = \sum_{x_i}^{x_f} \sum_{y_i}^{y_f} \Delta x \cdot \Delta y \quad (55)$$

(na presença de óleo em (x_i, y_i) , do contrário, $A_i = 0$)

O STFM também calcula a área da mancha pela somatória das áreas dos triângulos (equação 56) formados pelos elementos Lagrangeanos (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015). O cálculo das áreas dos triângulos não utiliza a triangulação de Delaunay (e nem dos respectivos círculos circunscritos) para não aumentar excessivamente o custo computacional do modelo.

$$A_S = \sum_{i=1}^{i=n} A_i \quad (56)$$

$$A_i = \frac{1}{2} \text{Det}_i \begin{pmatrix} x_i & y_i & 1 \\ x_j & y_j & 1 \\ x_k & y_k & 1 \end{pmatrix}$$

Onde:

J e K são os índices dos elementos Lagrangeanos mais próximos e não repetidos em trio.

O STFM pode expressar os resultados da área em pelo método de gradeamento da mancha, que tende a superestimar um pouco a área, ou pelo método dos triângulos, que tende a subestimar um pouco a área, ou ainda, pode compensar esse efeito apresentando resultados da área da mancha utilizando a média entre os dois métodos.

O modelo de dissolução utiliza a formulação elaborada por Cohen (COHEN, MACKAY e SHIU, 1980), com parâmetro de solubilidade previamente definido (HUANG e MONASTERO, 1982) e aplicado na equação 57 na forma diferencial (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

$$\frac{d S_d}{dt} = K_d A_s f_s S_0 e^{\alpha t} \quad (57)$$

Onde:

S_d a taxa total de dissolução (g/h).

F_s é a fração da superfície coberta por óleo cru.

K_d é o coeficiente de transferência de massa da dissolução (m/h).

S_0 a solubilidade inicial do óleo (g/m³).

α a constante de decaimento (h⁻¹).

t é o tempo após o derramamento, em horas.

O entranhamento é o processo de conversão da mancha de óleo em pequenas gotículas que se dispersam naturalmente na coluna de água. Esse processo é regido pela turbulência de superfície, principalmente pela energia da quebra das ondas (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

O STFM simula a dispersão na coluna de água utilizando a formulação completa na forma diferencial Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988), dada pela equação 58.

$$dQ = C_0 E^{0,57} D^{0,7} S_{cov} F_{wc} dD \quad (58)$$

Onde:

dQ é a taxa de massa entranhada na coluna de água pela classe de diâmetro D (dD) por unidade de área (kg/m²/s).

E é a energia das ondas dissipada por unidade de área, para uma única onda quebrando (J/m²).

F_{wc} é a fração de cobertura oceânica com ondas.

S_{cov} é a fração de cobertura oceânica com óleo.

C_0 é a constante empírica do óleo.

O STFM utiliza a mesma parametrização do ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) para a fração de cobertura de ondas gerada pelo vento (equação 58.a) e para a energia dissipada pelas ondas (equação 58.b).

A evaporação é calculada pelo STFM utilizando as equações empíricas obtidas por

$$F_{wc} = 0,01 * U_{10\ m} + 0,01 \quad (58.a)$$

$$E = 0,0034 \rho_w g H_{rms}^2 \quad (58.b)$$

Onde:

H_{rms} é a altura média das ondas (m).

O entranhamento é o processo de conversão da mancha de óleo em pequenas gotículas que se dispersam naturalmente na coluna de água, sendo que, nesse processo turbulento, as gotículas menores tendem a permanecer mais tempo na coluna, ou ainda se dispersar totalmente, ao passo que, as gotículas maiores tendem a retornar à superfície (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

O STFM utiliza a abordagem de Lynch (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015) para determinar o tamanho máximo das gotículas com entranhamento permanente na coluna (dispersão), em função da profundidade de submersão e do período das ondas (58.c).

$$D_{m\acute{a}x} = \sqrt{\frac{18}{dT_w} \frac{z_i}{\left(\frac{\rho_w - \rho_0}{\rho_0}\right)} \frac{v_w}{g}} \quad (58.c)$$

Onde:

$D_{m\acute{a}x}$ é o diâmetro máximo das gotículas que permanecem submersas por todo o intervalo entre duas ondas (em m).

z_i é o afundamento máximo da gotícula, em função da altura máxima da onda (m).

dT_w é o período entre duas ondas quebrando (s).

O STFM resolve o entranhamento para 25 classes de gotículas distribuídas por tamanho entre 0 e $D_{m\acute{a}x}$, de acordo com a frequência de ocorrência proposta por Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988).

A evaporação é calculada pelo STFM utilizando as equações empíricas obtidas por Fingas (equação 59), baseadas no tempo de exposição atmosférica da mancha de óleo e na temperatura do óleo (FINGAS, 2011).

$$F_e = (K_{Fa} + K_{Fb} T) \cdot \ln(t) \quad (59)$$

Onde:

K_a é o coeficiente A de evaporação do óleo.

K_b é o coeficiente B de evaporação do óleo.

T é a temperatura do óleo (° C)

t é o tempo, em minutos.

O aumento da mancha por formação de emulsão água-óleo utiliza o modelo de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) na forma proposta por temperatura (FINGAS, 2011) e descrito na equação 60.

$$\frac{dF_w}{dt} = 2 \times 10^{-5} (U + 1)^2 \left(1 - \frac{F_w}{F_w^{final}} \right) \quad (60)$$

Onde:

K_{FW} é o coeficiente de formação da emulsão.

F_w^{final} é o conteúdo máximo de água absorvida pelo óleo.

O processo de emulsificação altera as principais características físico-químicas do óleo, por conta disso, o cálculo da alteração da densidade da emulsão (equação 36) utilizado no STFM é mesmo que utilizado por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), à rever:

$$\rho = \rho_{oil} (1 + C_{DE} F_e) [1 - C_{DT} (T - T_0)] \quad (36)$$

$$\rho_{eml} = F_{wv} \rho_w + \rho (1 - F_{wv})$$

Onde:

ρ é a densidade final do óleo.

C_{DE} e C_{DT} são os coeficientes de densidade em função da transferência de massa e variação de temperatura.

O comportamento do intemperismo do óleo derramado depende das características físico-químicas do próprio óleo, das condições ambientais e das transformações ocorridas no período pós derramamento, por conta disso, o STFM utiliza um equacionamento semelhante à Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) a partir da uma formulação proposta por Guo (GUO e WANG, 2009) para descrever o volume (equação 42), a densidade (equação 43) e a viscosidade (equação 44).

$$V_{mancha} = \frac{V_0 (1 - (F_e + F_d))}{(1 - F_w)} \quad (42)$$

$$\rho_{resultante} = F_w \rho_w + (1 - F_w) (\rho_0 + K_b F_e) \quad (43)$$

$$\mu = \mu_0 \exp(K_c F_e) \exp\left(\frac{2,5 F_w}{1 - K_b F_w}\right), \quad \mu_0 = 224 A_c^{0,5} \quad (44)$$

Onde:

Ac é o conteúdo de asfaltenos no óleo

5.1.7 Estrutura Básica do Código

O código foi inteiro escrito em linguagem Fortran 90 (SPRINGER, 2003) com os arquivos de entrada e saída dos campos ambientais dispostos em formato NetCDF: (<http://www.unidata.ucar.edu/software/netcdf/>).

O modelo foi desenhado em estrutura modular para comportar diversas opções de simulações numéricas. O STFM pode realizar a interpolação dos campos ambientais Eulerianos para a localização de cada partícula pelos métodos: “*Nearest Neighbor*”, Linear, Bilinear e Quadrática Inversa.

Nessa concepção, o algoritmo permite que a mesma simulação seja realizada com o modelo proposto de cada autor, variando os métodos de interpolação, ou ainda, mesclando transporte e intemperismo de autores diferentes, resultando assim em bastante versatilidade na realização de testes numéricos.

A estrutura simples e robusta do código (Tabela 5) permite ligar e desligar cada um dos módulos e opções de cálculo através de dados de entrada colocados no *Namelist*.

Tabela 5: Estrutura básica do algoritmo desenvolvido.

PROGRAM STFM (Controle das estruturas, controle de tempo, chamada das sub-rotinas e I/O)

+ USE NETCDF
+ USE VARIABEIS.MOD

+ INICIATE_DATE (Estipula o início e o final da simulação)
+ CALC_DATE (Retorna o tempo decorrido, em minutos a partir do ano 2000)

+ INICIATE_SPILL (Inicia o processo de derramamento e determina o número partículas)

+ INICIATE_ENVIRONMENT (Inicia as variáveis ambientais)

+ SHIPS (Derramamento por navios em movimento)

+ INICIATE_DENSITY (Inicia o modelo de densidade da água do mar)

+ INICIATE_KINEMATIC_VISCOSITY (Inicia o modelo de viscosidade cinemática da água)

+ INICIATE_AREA (Determina a área inicial da mancha, de acordo com o modelo simulado)

+ CALC_DATE (Fixa as condições de passo tempo, determina o $t=0$, ajusta os eixos de tempo dos campos de entrada para o mesmo padrão binário)

+ CALL OPEN_GFS (Abre os arquivos do GFS e armazena as variáveis)

+ CALL SEEK_GFS (Determina os 4 pontos de grade mais próximos de cada partícula)

+ CALL OPEN_HYCOM (Abre os arquivos do HYCOM e armazena as variáveis)

+ CALL SEEK_HYCOM (Determina os 4 pontos de grade mais próximos de cada partícula)

DO WHILE (controle do ciclo do tempo)

+ CALL SPILLS (Acrescenta partículas à cada passo de tempo aumentando o volume derramado
– utilizado para derramamentos contínuos no intervalo de tempo)

+ CALC_DATE (Controle de tempo)

+ CALL CALC_GFS (Interpolação espaço-temporal do vento)

+ SELECT OPTION (WIND)
+ CALL WIND_NEAREST
+ CALL WIND_CENTER
+ CALL WIND_BILINEAR
+ END SELECT OPTION

+ CALL CALC_HYCOM

+ SELECT OPTION (CURRENT)
+ CALL SEEK_HYCOM
+ CALL CURRENT_NEAREST
+ CALL CURRENT_CENTER
+ CALL CURRENT_BILINEAR
+ END SELECT OPTION

+ SELECT OPTION (WANG, STRINGARI, ZADEH, STFM)

+ CALL MECHANICS_WANG (Calcula o transporte, espalhamento e difusão da mancha de óleo em função do tempo)

```
        + CALL WEATHERING_WANG (Calcula a evaporação, dissolução, emulsificação,  
        variação de densidade, variação de tensão superficial e variação da viscosidade cinemática do  
        óleo derramado).  
  
        + CALL MECHANICS_STRINGARI (...)  
        + CALL WEATHERING_STRINGARI (...)  
  
        + CALL MECHANICS_ZADEH (...)  
        + CALL WEATHERING_ZADEH (...)  
  
        + CALL MECHANICS_STFM (...)  
        + CALL WEATHERING_STFM (...)  
  
    + END SELECT OPTION  
  
        + CALL CALC_AREA_GRADE (Calcula a área da mancha de óleo pelo método da grade  
móvel)  
        + CALL CALC_AREA_DELAUNAY (Calcula a área da mancha de óleo pelo método da  
triangulação de Delaunay)  
        + CALL WGS84 (Converte as posições em metros para coordenadas geográficas)  
  
    + WRITE OUTPUT  
END DO  
  
END PROGRAM STFM
```

5.2 Testes Estatísticos e Validação do Modelo

A validação dos modelos e algoritmos elaborados seguiu a metodologia descrita por Chang (CHANG e HANNA, 2004) para avaliação do desempenho de modelos ambientais e atmosféricos. A avaliação de desempenho do modelo consiste em observar a distância entre os resultados obtidos e os valores esperados, quanto menor for essa distância e quanto menos sistemáticos forem os erros, melhor será o desempenho.

A avaliação mais usual do desempenho de modelos de transporte é através da comparação entre os resultados do modelo e as observações ambientais (FINGAS, 2011). Como existem modelos de referência para o problema proposto nesse estudo, os resultados obtidos pelos algoritmos desenvolvidos foram comparados com os valores apresentados pelos modelos de referência ADIOS2 (NOAA, 1994) e GNOME (NOAA, 2012).

O viés (ou tendência) positivo indica que os resultados simulados pelos modelos excederam os valores observados (valores de referência). Um viés negativo indica que os resultados dos modelos são inferiores aos valores das observações.

O viés normalizado pode se tornar muito grande quando um limite mínimo de concentração não é utilizado, por isso, o viés fracionado ($FB = \textit{Fractional Bias}$) é um indicador útil porque tem a vantagem de distribuir igualmente o peso das estimativas positiva e negativa (CHANG e HANNA, 2004). O critério de aceitação do viés fracionado, para esse estudo, é:

$$- 0,25 \leq FB \leq +0,25 \text{ (equação 61).}$$

$$FB = \frac{(\overline{C_{mod}} - \overline{C_{ref}})}{0,5 (\overline{C_{mod}} + \overline{C_{ref}})} \quad (61)$$

A média geométrica do viés calcula a média residual do modelo pareado no tempo, dimensionado pelo logaritmo, sendo um indicador útil porque tem a vantagem de explicitar os desvios menores (CHANG e HANNA, 2004). O critério de aceitação da média geométrica do viés ($MG = \textit{Geometric Mean Bias}$), para esse estudo, é: $0,75 \leq MG \leq 1,25$ (equação 62).

$$MG = \exp(\overline{\ln C_{mod}} - \overline{\ln C_{ref}}) \quad (62)$$

A média quadrática do erro normalizado (NMSE) é obtida calculando-se média da diferença absoluta ao quadrado, normalizado. Nesse teste, quanto mais próximo à zero, melhor é o resultado. O critério de aceitação da Média Quadrática do Erro Normalizado (NMSE = Normalized Mean Square Error), para esse estudo, é: $0,0 \leq NMSE \leq 0,5$ (equação 63).

$$NMSE = \frac{\overline{(C_{mod} - C_{ref})^2}}{C_{mod} \times C_{ref}} \quad (63)$$

A variância geométrica (VG) é obtida calculando-se média das diferenças logarítmicas entre o simulado e a referência. O critério de aceitação da Variância Geométrica (VG = Geometric Variance) para esse estudo, é: $1,0 \leq VG \leq 2,5$ (equação 64).

$$VG = \exp\left(\overline{(\ln C_{mod} - \ln C_{ref})^2}\right) \quad (64)$$

O coeficiente de correlação (R) demonstra a intensidade da relação linear entre duas variáveis, uma prognosticada e outra observada (equação 65). Uma correlação positiva indica que ambas variáveis crescem juntas e uma correlação negativa indica que quando uma variável cresce, a outra decresce e quanto mais próximo de 1,0 melhor é sua correlação. O critério de aceitação do coeficiente de correlação linear (R), para esse estudo, é: $0,75 \leq R$.

$$R = \frac{(C_{mod} - \bar{C}_{mod})(C_{ref} - \bar{C}_{ref})}{\sigma_{C_{mod}} \sigma_{C_{ref}}} \quad (65)$$

A fração de previsões que está dentro do fator dois (FAC2) demonstra a quantidade dos resultados que estão em níveis aceitáveis de valores, alinhados no tempo (equação 66). O critério de aceitação da Fração de Dados, para esse estudo, é: $0,75 \leq FAC2$.

$$FAC2 = \text{Fração de dados que satisfaz:} \quad 0,5 \leq \frac{C_{mod}}{C_{ref}} \leq 2,0 \quad (66)$$

5.3 Dados de Entrada e Campos Ambientais

5.3.1 GNOME Online Oceanographic Data Server (GOODS)

A plataforma de acesso aos dados ambientais (linha de costa, campos meteorológicos e hidrodinâmicos) utilizada nesse estudo foi o GOODS (GNOME Online Oceanographic Data Server). Essa plataforma pode ser acessada pelo site <https://gnome.orr.noaa.gov/goods> (último acesso em 16/10/2017). O objetivo dessa plataforma é servir de interface amigável para os servidores de dados online dos bancos de dados globais da NOAA, permitindo extrair as informações ambientais necessárias e exportá-las nos formatos dos arquivos de entrada do GNOME.

A partir do GOODS é possível desenhar mapas, grades, linhas de costa, gerar arquivos de campos de correntes, campos de vento e todas as informações necessárias para o GNOME.

A comparação de trajetória entre os modelos necessita que os campos ambientais sejam exatamente os mesmos, assim como o formato de leitura e interpolação dos dados e o passo de tempo da simulação de transporte.

A opção pelo uso dessa plataforma para extrair os dados de linha de costa e campos ambientais decorreu da necessidade de comparação e validação dos resultados de trajetória e espalhamento da mancha com o GNOME.

5.3.2 Global Self-consistent, Hierarchical, High-resolution Geography database (GSHHG)

O uso da interface GOODS permite acessar rapidamente os dados geográficos do GSHHG (Global Self-consistent, Hierarchical, High-resolution Geography database) para estipular os contornos das linhas de costa para o GNOME e demais modelos capazes de ler informações cartográficas georreferenciadas em um formato de texto simples (*.txt). O GSHHG é um banco de dados de domínio público, com abrangência global, capaz de delimitar em alta resolução as linhas de costa, lagos, rios, estuários, entre outros, em polígonos fechados com delimitação de domínio (WESSEL e SMITH, 1996).

A versão em uso até o fechamento desse trabalho (2.3.7) do GSHHG data de 15/07/2017, e abrange os bancos de dados primários World Vector Shorelines (WVS), CIA World Data Bank II (WDBII) e Atlas of the Cryosphere (AC), sendo possível acessar esses dados em seus originais através da página <http://www.soest.hawaii.edu/pwessel/gshhg/> (último acesso em: 16/10/2017), nos formatos ESRI shapefiles e Native binary, largamente utilizados pelos softwares de georreferenciamento mais comuns.

Os dados utilizados nesse estudo foram obtidos em alta resolução, sendo essa a segunda categoria com maior qualidade dos dados disponíveis (WESSEL e SMITH, 1996) e muito superior à resolução dos demais campos ambientais utilizados.

5.3.3 Hybrid Coordinate Ocean Model (HYCOM)

O *Hybrid Coordinate Ocean Model* (HYCOM) é um modelo computacional de circulação geral oceânica que resolve numericamente as equações hidrodinâmicas primitivas (BLECK, 2002). A principal característica evolutiva do HYCOM (com relação aos seus predecessores) é o emprego de coordenadas verticais híbridas, estabelecendo níveis verticais por isóbaras (níveis de mesma pressão), isopicnais (mesma densidade) ou por coordenadas sigma (altura com relação ao nível do fundo oceânico), obtendo assim melhores resultados em simulações costeiras (águas rasas) e oceânicas (águas mais profundas).

O GOODS extrai os dados de corrente de superfície diretamente do Global HYCOM, que simula operacionalmente as condições oceânicas com $1/12^\circ$ de resolução horizontal (ou seja, um elemento de grade a cada 7 km, aproximadamente, para o domínio desse estudo), sendo capaz de resolver a circulação oceânica em escala turbulenta (eddy), apresentando os vórtices e meandros das principais correntes da região (WALLCRAFT, METZGER e CARROLL, 2009). O acesso ao modelo e aos seus dados pode ser feito pela página: <https://hycom.org/> (último acesso em: 16/10/2017), assim como obtidas mais informações sobre seu uso, previsões e reanálises.

O HYCOM é um modelo amplamente utilizado para estudos de circulação oceânica na região do Atlântico Sul para analisar as condições de superfície e as circulações mais profundas. O recente trabalho de Calixto estudou os vórtices da Corrente de Contorno Oeste Profunda (CCP) ao largo da costa leste brasileira (CALIXTO, 2016). O trabalho de Calixto demonstrou uma das aplicações do HYCOM para simulações da circulação profunda ao

longo da costa, permitindo analisar a região de estudo de forma mais ampla, tanto espacial como temporalmente (CALIXTO, 2016).

O uso dos resultados do HYCOM como dados de entrada para os modelos de deriva de óleo derramado consiste, principalmente, em estabelecer os campos de corrente em superfície. O trabalho de Carvalho (2014) utilizou as simulações do HYCOM para investigar a variabilidade do transporte de volume da Corrente do Brasil (CB) em sua região central ($\sim 30^\circ\text{S}$), em uma análise de longo período (CARVALHO, 2014).

Na porção extratropical do oceano Atlântico Sul, as simulações da circulação da Confluência Brasil-Malvinas (CBM) realizadas com o modelo HYCOM foram comparadas com observações de satélite e perfilhadores lançados para estudar a formação de águas modais ao final do inverno (FERREIRA, 2017).

Os estudos citados (CARVALHO, 2014; CALIXTO, 2016 e FERREIRA, 2017) são apenas alguns dos diversos trabalhos recentes que utilizaram os resultados do HYCOM, como dados de entrada para as respectivas análises da circulação oceânica na costa leste do Brasil.

5.3.4 Global Forecast System (GFS)

O Global Forecast System (GFS) é um sistema completo de previsão do tempo em escala global produzido pelo National Centers for Environmental Prediction (NCEP), com fornecimento de dados em resoluções que variam de $0,25^\circ$ até $2,5^\circ$ (entre 28 e 275 km, aproximadamente). A plataforma GOODS permite acesso apenas aos dados de $0,5^\circ$ e 1° de resolução espacial, portanto, devido à necessidade de compatibilização com o GNOME, foram utilizados os dados com resolução espacial de $0,5^\circ$, fornecidos a cada 6h.

A resolução utilizada para os campos atmosféricos está longe de ser a melhor possível (tanto no quesito espacial quanto no temporal), mas por se tratar de simulações em oceano aberto, longe de qualquer fronteira com relevo, esses dados de entrada podem ser considerados como aceitáveis para a finalidade proposta (estudo e validação de modelo e código fonte).

O acesso direto ao modelo/sistema e aos seus dados pode ser feito pela página: <https://www.ncdc.noaa.gov/data-access/model-data/model-datasets/global-forecast-system-gfs> (último acesso em: 16/10/2017), assim como obtidas mais informações sobre seu uso, previsões e reanálises.

O GFS é um sistema completo de modelos acoplados, composto por quatro principais modelos (atmosférico, oceânico, relevo/uso do solo e gelo marinho), que integrados aumentam a acurácia das previsões do tempo (fonte: site do NCDC/NOAA – <https://www.ncdc.noaa.gov/data-access/model-data/model-datasets/global-forcast-system-gfs>, último acesso em: 16/10/2017).

Atualmente, um dos principais usos dos dados providos pelo GFS é como forçantes de entrada e borda para modelos atmosféricos regionais e de mesoescala, seja para previsão do tempo, ou ainda acoplados com modelos de fotoquímica da atmosfera.

O GFS também é bastante utilizado como forçante atmosférica para modelos hidrodinâmicos tais como, HYCOM, POM (Princeton Ocean Model), DELFT (modelo hidrodinâmico multidimensional da Deltares) e modelos de ondas oceânicas como o WAVEWATCH III.

5.3.5 Global Ocean Observing System (GOOS)

O Global Ocean Observing System (GOOS) é um programa colaborativo de construção de uma rede global de observações oceânicas (fonte: site do GOOS - <http://www.goosocean.org>, última visita em: 16/10/2017), que fornece, dentre outras informações, dados de boias de deriva oceânica.

O GOOS-BRASIL é um sistema nacional de observação dos oceanos visando a coleta, controle de qualidade, distribuição operacional de dados oceanográficos e monitoramento oceanográfico e climatológico no Atlântico Sul, sendo a componente brasileira da Aliança Regional para a Oceanografia no Atlântico Sudoeste Superior e Tropical – OCEATLAN (fonte: site do GOOS Brasil - <http://www.goosbrasil.org/>, última visita em: 16/10/2017).

A implantação do sistema de boias fundeadas (*Prediction and Research Moored Array in the Tropical Atlantic – PIRATA*) e boias de deriva (Programa Nacional de Boias – PNBOIA) para monitoramento do nível médio do mar, correntes, vento de superfície, previsão de propagação de ondas em águas rasas e obtenção de dados oceanográficos, climáticos e meteorológicos, para fins de pesquisa e aplicações práticas; estão nos objetivos do GOOS-BRASIL (fonte: site do GOOS Brasil - <http://www.goosbrasil.org/>, última visita em: 16/10/2017).

Os dados de boias do GOOS Brasil foram comparados os resultados de trajetórias calculadas pelo modelo STFM para avaliar a eficácia do modelo em descrever trajetórias sobre a superfície oceânica, partindo da premissa de que uma mancha de petróleo derramado deva ter trajetória similar à de uma boia de deriva para uma mesma localização no espaço e no tempo.

6 Resultados

A completa análise dos algoritmos envolvidos em todos os modelos testados neste estudo: ADIOS2 (NOAA, 1994), GNOME (NOAA OR&R, 2017), Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) e STFM (modelo proposto neste trabalho), envolveu pelo menos 125 diferentes simulações numéricas cujos resultados são apresentados nesse trabalho e os resultados validados perante os testes estatísticos propostos por Chang (CHANG e HANNA, 2004).

6.1 Advecção: Transporte da Mancha de Óleo em Deriva

O primeiro conjunto de simulações numéricas abrange a parte essencialmente física dos modelos de deriva de óleo, compreendendo, a advecção (transporte), espalhamento e difusão turbulenta (SHEN e YAPA, 1987).

Nesse primeiro conjunto de simulações, foram escolhidos três pontos de lançamento, um alcançando a extensão mais profunda da bacia (Ponto 01: 26° S e 42° W), o segundo ponto nas proximidades do talude, sendo esta a área de transição entre a parte rasa e a parte profunda (Ponto 02: 26° S e 44° W) e o terceiro já sobre a plataforma continental de Santos, parte mais rasa, não atingindo mais de 200 m de profundidade (Ponto 03: 26° S e 46° W), conforme as posições da Figura 9.

As simulações utilizadas como referência para a validação dos demais resultados foram realizadas com o modelo GNOME (NOAA, 2012) e comparadas com os outros modelos cujos códigos-fonte foram desenvolvidos nesse trabalho. O passo de tempo utilizado nas simulações (10 min), assim como o método de interpolação (*Nearest Neighbor*, ou seja, sem interpolação) e a quantidade de partículas, são relativamente grosseiros, mas essa escolha é devida à necessária de compatibilização com o modelo de referência - GNOME (NOAA, 2012), para a correta análise dos resultados (Tabela 6).

Figura 9: Localização para dos pontos iniciais das simulações de derramamento *offshore* e trajetória da mancha de óleo na bacia sedimentar de Santos. Ponto 01 (26° S e 42° W): extensão mais profunda da bacia, Ponto 02 (26° S e 44° W): nas proximidades do talude, sendo esta a área de transição entre a parte rasa e a parte profunda e o Ponto 03 (26° S e 46° W): já sobre a plataforma continental de Santos, parte mais rasa, não atingindo mais de 200 m de profundidade.

Fonte: Google Earth e
http://www.danilodomingos.com.br/bacias_sedimentares_kmz.php

Como o objetivo das simulações iniciais foi tratar da trajetória e comparação entre modelos, foi escolhido o *Arabian Medium Crude Oil* (Tabela 6) como componente derramado, pela sua estabilidade em longo período (baixa capacidade evaporativa ~30% e alta capacidade de emulsão estável ~80%) permanecendo assim, rastreável até o final da simulação, e possuindo um dos bancos de dados mais completos no modelo químico de referência – ADIOS2 (NOAA, 1994).

Em cada um dos três pontos de lançamento (Tabela 6) foram realizadas cinco simulações numéricas, uma com cada modelo (GNOME, WANG, STRINGARI, ZADEH e

STFM), para cada uma das datas iniciais dos derramamentos teóricos na costa brasileira (Tabela 6).

Tabela 6: Dados de entrada das simulações iniciais realizadas

DADOS DE ENTRADA	VALOR INICIAL
Volume derramado	500 bbl
Elementos Lagrangeanos	500
Ponto 01	26° S e 42° W
Ponto 02	26° S e 44° W
Ponto 03	26° S e 46° W
Início da simulação 01-05	19/06/2013 às 0h01
Início da simulação 06-10	07/08/2016 às 0h01
Início da simulação 11-15	17/01/2017 às 0h01
Início da simulação 16-20	18/02/2017 às 0h01
Início da simulação 21-25	06/03/2017 às 0h01
Início da simulação 26-30	01/04/2017 às 0h01
Duração das Simulações	240 h
Interpolação/Leitura dos Campos Ambientais	NEAREST NEIGHBOR
Passo de tempo	10 min
Tipo de óleo	<i>Arabian Medium Crude Oil</i>
Grau API	29,5

Fonte: GNOME (NOAA, 2012) e ADIOS2 (NOAA, 1994)

O campo de vento das simulações de 19-29/06//2013 mostra uma região de intensa convergência em superfície, criando, basicamente, duas áreas de movimentação da mancha, sendo a primeira, mais ao norte, com maior influência do campo de vento sobre a trajetória da mancha, e a segunda, mais ao sul, com baixa velocidade do vento e predominância significativa das correntes marinhas (Figura 10).

A escolha dos pontos de lançamento da Figura 9 busca testar, não apenas partes diferentes da plataforma e da bacia, mas também condições distintas de correntes marítimas, nessa simulação (Figura 10), a corrente do Brasil (CB) fica bastante evidente nas coordenadas 46° W e 26° S, justificando a escolha do ponto de lançamento P03 (Figura 9) como uma forma de estudar o efeito das correntes mais intensas sobre a mancha derramada.

O ponto de lançamento P02 coordenadas 44° W e 26° S (Figura 9), busca atingir uma área de cisalhamento entre dois vórtices turbulentos no campo de corrente de superfície (Figura 10) para forçar a quebra da mancha em duas manchas menores e testar a habilidade do modelo de representar esse efeito e descrever a área resultante da mancha ao final da simulação (Figura 10).

O ponto de lançamento P01 coordenadas 42° W e 26° S (Figura 9), busca atingir com pouca velocidade no campo de corrente de superfície, forçando o modelo a descrever uma situação aonde o campo de vento é mais intenso e principal responsável pela movimentação da mancha em superfície (Figura 10).

As simulações no período de 07-17/08/2016 já buscaram testar o modelo em condições ambientais muito diferentes das anteriores (Figura 11). O campo de vento utilizado descreve uma situação típica de inverno para a costa SE do Brasil, com ventos fracos, subsidência, divergência em superfície e uma atmosfera mais estável (Figura 11). O campo de corrente de superfície estava mais turbulento para todos os pontos simulados (Figura 11), com um aspecto um pouco mais semelhante com a onda de vorticidade variando ao longo da Bacia de Santos citada por Silveira (SILVEIRA, 2007).

MEDIA DO CAMPO DE VENTO – JUN/2013

MEDIA DO CAMPO DE CORRENTE – JUN/2013

Figura 10: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de junho de 2013.

Fonte: FERRET (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

MEDIA DO CAMPO DE VENTO – AGO/2016

MEDIA DO CAMPO DE CORRENTE – AGO/2016

Figura 11: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de agosto de 2016.

Fonte: FERRET (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

As simulações seguintes (Tabela 6) já descrevem melhor as estações de transição da costa SE do Brasil, com campos ambientais mais intensos, posição mais central da Alta Subtropical do Atlântico Sul, intensificação de escoamento do vento próximo à costa, entre outros. Efeitos típicos de estações intermediárias, com a transição do verão para o outono (Tabela 6).

Os períodos simulados em janeiro (Figura 12) e fevereiro (Figura 13) mostram um campo de vento intenso e bastante uniforme ao longo da costa SE do Brasil, condizente com uma posição mais central das ASAS, com vento de NE ao longo da costa e um contorno anticiclônico na escala sinótica (Figura 12).

O campo de vento do período de simulação de 17-27/01/2017 (Figura 12) apresentou um contorno de ciclogênese próximo à costa, entre 24° e 30° S, muito semelhante à descrição da climatologia local dada pelo estudo elaborado por Reboita (REBOITA, NIETO, *et al.*, 2010) e apresentado na Figura 7.

O campo de corrente de superfície dos períodos de janeiro (Figura 12) e fevereiro (Figura 13) mostram a intensificação da Corrente do Brasil (CB) na parte NE do domínio, próximo ao alto de Cabo Frio, na porção mais rasa da transição entre as bacias de Santos e Campos (Figura 9), resultando em ondas de vorticidade variando ao longo da Bacia de Santos, divisão da CB e formação de um possível ramo da Contracorrente Subtropical do Atlântico Sul, em uma condição muito semelhante à descrição realizada por Silveira (SILVEIRA, 2007) e apresentada na Figura 4.

Os campos mais intensificados do vento e da corrente, sendo o primeiro bem uniforme e o segundo bastante turbulento, representam bons testes para avaliar a descrição da trajetória feita pelos modelos mediante essas condições de forçantes, principalmente em função da sensibilidade do modelo perante às flutuações no campo de corrente.

Os campos de vento utilizados nas simulações dos períodos 06-16/03/2017 (Figura 14) e 01-11/04/2017 (Figura 15) apresentaram os maiores valores de velocidade do vento em direção à costa e com maior tempo de persistência do vento na mesma direção.

Essas últimas simulações tentam demonstrar a capacidade de transporte óleo pelo vento em direção à costa, mesmo com um campo de corrente desfavorável (raso, pouca velocidade e direções dispersas).

MEDIA DO CAMPO DE VENTO – JAN/2017

MEDIA DO CAMPO DE CORRENTE – JAN/2017

Figura 12: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de janeiro de 2017.

Fonte: FERRET (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

MEDIA DO CAMPO DE VENTO – FEV/2017

MEDIA DO CAMPO DE CORRENTE – FEV/2017

Figura 13: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de fevereiro de 2017.

Fonte: FERRET (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

MEDIA DO CAMPO DE VENTO - MAR/2017

MEDIA DO CAMPO DE CORRENTE - MAR/2017

Figura 14: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de 2017.

Fonte: FERRET (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Figura 15: Média do período para os campos de vento e corrente de superfície da simulação de 2017.

Fonte: FERRET (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Com os dados de entrada da Tabela 6 e os respectivos campos de vento e corrente de superfície (Figura 10 até Figura 15), foram simulados os derramamentos iniciais com o GNOME (Figura 16), Wang (Figura 17), Stringari (Figura 18), Zadeh (Figura 19) e STFM (Figura 20). O GNOME foi utilizado como modelo de referência para validação dos demais resultados, para maior destaque, as manchas de óleo resultantes da simulação com o GNOME foram destacadas em vermelho (Figura 16). Os resultados apresentados nas figuras a seguir (Figura 16 até Figura 20) demonstram a trajetória da mancha ao longo de todo o período em cada simulação.

Os resultados foram agrupados por período simulado (três lançamentos em cada gráfico), as mesmas posições iniciais (no espaço e no tempo) em todos os derramamentos simulados (Tabela 6). Analisando os resultados apresentados nas simulações (Figura 16 até Figura 20) e comparando as trajetórias das manchas com os campos ambientais de superfície (Figura 10 até Figura 15), fica evidente que o vento exerce muita influência na trajetória de deriva das manchas de óleo devido por ser espacialmente mais homogêneo.

A corrente de superfície não é tão intensa quanto o vento, porém, é temporalmente mais constante, mantendo a persistência na mesma direção ou do mesmo sistema transiente (ex.: vórtice, meandro, etc.) por mais tempo. Com isso, embora o vento consiga alterar a trajetória ou ainda o tamanho da mancha, na trajetória de deriva à longo prazo acaba existindo predominância do campo de correntes de superfície. Esses efeitos podem ser evidenciados pelos contornos de vórtice fechado apresentado na maioria das trajetórias das manchas iniciadas em 42° W e 26° S (Figura 16 até Figura 20).

Figura 16: Simulação com o modelo GNOME (NOAA, 2012) das trajetórias das manchas de óleo derramadas nos pontos 01, 02 e 03.

Visualização e análise de dados e das simulações com o software FERRET
<http://ferret.pmel.noaa.gov>

Figura 17: Simulação com o modelo de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) das trajetórias das manchas de óleo derramadas nos pontos 01, 02 e 03.

Visualização e análise de dados e das simulações com o software FERRET
<http://ferret.pmel.noaa.gov>

Figura 18: Simulação com o modelo Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) das trajetórias das manchas de óleo derramadas nos pontos 01, 02 e 03.

Visualização e análise de dados e das simulações com o software FERRET
<http://ferret.pmel.noaa.gov>

Figura 19: Simulação com o modelo Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) das trajetórias das manchas de óleo derramadas nos pontos 01, 02 e 03.

Visualização e análise de dados e das simulações com o software FERRET
<http://ferret.pmel.noaa.gov>

Figura 20: Simulação com o modelo STFM (proposto neste trabalho) das trajetórias das manchas de óleo derramadas nos pontos 01, 02 e 03.

Visualização e análise de dados e das simulações com o software FERRET
<http://ferret.pmel.noaa.gov>

Os resultados das simulações apresentadas (Figura 17 até Figura 20) foram comparados com os resultados do modelo de referência (Figura 16), utilizando os testes estatísticos descritos (CHANG e HANNA, 2004), para a validação dos resultados obtidos (Tabela 7).

Tabela 7: Validação dos modelos e algoritmos (CHANG e HANNA, 2004) de transporte desenvolvidos perante o método de referência (GNOME).

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGÁRI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,11	0,11	0,06	0,11	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,83	0,83	0,90	0,83	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,12	0,12	0,13	0,12	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,73	1,74	1,76	1,73	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,77	0,77	<u>0,74</u>	0,77	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,88	0,88	0,87	0,88	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Os resultados da Tabela 7 mostram que todos os modelos testados tiveram bom desempenho quando comparados ao modelo de referência, para todos os testes estatísticos utilizados. Esse resultado demonstra que os modelos propostos e os algoritmos desenvolvidos são concordantes entre si e conseguem reproduzir os mesmos efeitos de transporte que o modelo de referência.

Nos resultados da Tabela 7 cabem algumas ressalvas, a primeira é que o coeficiente de desvio (D) utilizado por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), na equação 17, possui uma funcionalidade débil e limitada, sendo que, em situações de vento constante com valores na faixa do desvio, a mancha assume direção distante da trajetória dos demais modelos.

Os artigos consultados nos quais os autores desenvolveram modelos semelhantes não utilizam esse coeficiente de desvio (D). Os artigos mais recentes consultados de revisão do estado da arte não explicitam esse coeficiente (LI, CAI, *et al.*, 2016), (SPAULDING, 2017).

Com essas informações, e após várias simulações sem sustentação nos testes estatísticos, o coeficiente de desvio utilizado por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) foi desativado do código elaborado, logo, os resultados da Tabela 7 são apresentados sem a utilização do coeficiente de deriva (D) descrito na equação 17.

A segunda ressalva mostra um aspecto positivo dos resultados da Tabela 7. O modelo GNOME (NOAA, 2012) não possui um tratamento específico para o espalhamento da mancha, deixando à cargo da difusão turbulenta toda a dispersão das partículas, resultando em uma distribuição de posição de partículas diferente dos demais modelos ao longo do tempo. Essa ressalva é adicionada à interpolação dos campos ambientais por *Nearest Neighbor* utilizada pelo GNOME (NOAA, 2012).

As duas características citadas (ausência de espalhamento e *Nearest Neighbor*) potencializam significativamente as diferenças de trajetória entre o GNOME e os demais modelos utilizados. Com isso, os resultados da Tabela 7, embora com valores no limite de alguns critérios estatísticos, devem ser olhados como muito promissores em função da baixa capacidade do método de referência.

Essa análise pode ser verificada refazendo os testes estatísticos da Tabela 7, agora utilizando o STFM como modelo de referência (Tabela 8).

Tabela 8: Resultados dos testes estatísticos (CHANG e HANNA, 2004) da comparação entre os algoritmos de transporte dos demais modelos com o STFM.

TESTE ESTATÍSTICO	GNOME	WANG	STRINGÁRI	ZADEH	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	-0,11	0,00	0,00	-0,04	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	1,21	1,01	0,99	1,08	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,12	0,00	0,00	0,03	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,73	1,02	1,01	1,30	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,77	0,99	0,99	0,94	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,88	0,99	0,99	0,92	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Os resultados da referência Tabela 8 mostram que o GNOME foi o único modelo que demonstrou variação de trajetória com relação ao STFM, por conta das questões já citadas. Esse resultado torna-se ainda mais interessante ao analisar os valores apresentados pelos testes estatísticos com o modelo proposto por Zadeh que utiliza um equacionamento diferente dos outros quatro modelos para as trajetórias de deriva (ZADEH e HEJAZI, 2012).

6.2 Espalhamento e Difusão Turbulenta: Crescimento da Mancha de Óleo Derramado

A análise do desempenho do espalhamento e da difusão turbulenta sobre o tamanho da mancha utilizou as simulações apresentadas na Tabela 6, com visualização dada a partir da Figura 9 até a Figura 20.

Como o objetivo dessas simulações foi tratar do espalhamento, difusão e comparação entre modelos, foi escolhido o *Arabian Medium Crude Oil* (Tabela 6) como componente derramado, pela sua estabilidade em período comparável ao da simulação, verificado com o ADIOS2 (NOAA, 1994).

O primeiro evento de transporte das partículas que ocorre após o derramamento é o espalhamento mecânico/gravitacional, que age distribuindo uniformemente as partículas na área inicial calculada para formar a representação da mancha de óleo.

A parametrização mais comum da mancha foi proposta por Fay (FAY, 1971), que representa a mancha na forma de elipse alongada na direção do vento, com o ponto de derramamento em um de seus vértices.

Na distribuição uniforme das partículas pela área da elipse, os autores pesquisados adicionam dois elementos randômicos (um na direção e outro na distância do movimento da partícula) que resultam uma distribuição Gaussiana das partículas ao longo da mancha, mais condizente com um fluxo de massa da área central da mancha para as bordas.

Após o espalhamento é aplicado sobre a mancha uma segunda movimentação aleatória para redistribuir as partículas dentro da área da mancha, como forma de parametrizar a turbulência e os movimentos internos. Essa movimentação também é realizada mediante à aplicação de dois elementos randômicos em uma equação de difusão parametrizada.

Os autores divergem um pouco na forma escolhida para parametrizar a turbulência, alguns utilizam métodos baseados em covariância e dados ambientais – GNOME (NOAA, 2002), mas a maioria acaba estabelecendo algum tipo de coeficiente de difusividade obtido a partir de algum termo simples, seja pela variação da espessura da camada hidrodinâmica local – Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), seja por algum modelo de comprimento de zona de mistura turbulenta parametrizado no tempo – Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), seja na difusividade forçada pela diferença de espessura das camadas de óleo nas áreas internas à mancha – Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) ou ainda por métodos de coeficiente difusivo avançado ou regredido no tempo – STFM (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

A escolha dos métodos de espalhamento e difusão determinam o crescimento efetivo da mancha no modelo e as relações aleatórias entre esses dois efeitos numéricos (espalhamento e difusão) podem resultar em subestimativa, superestimativa ou estagnação no crescimento da mancha, apenas pela disposição inadequada das partículas.

O teste inicial da distribuição das partículas dos modelos considerou a avaliação da distribuição espacial em dois eixos (paralelo e perpendicular à direção do vento).

Os métodos que parametrizam o crescimento da mancha (ou a difusão turbulenta) em função do vento tendem a apresentar distribuições mais alongadas que a Gaussiana na direção do vento, compatíveis com a premissa elíptica (Figura 21).

O GNOME (NOAA, 2002) não possui um método explícito de espalhamento gravitacional para o crescimento da mancha, por isso o modelo parametriza toda a movimentação das partículas a partir dos efeitos difusivos gerados pelo vento, isso resulta em uma distribuição bastante razoável das partículas na direção do vento, compatível com uma elipse alongada (Figura 21), e uma distribuição praticamente inexistente na direção perpendicular ao vento (Figura 22), o que proporciona certa instabilidade no cálculo da área, pois pequenas variações no eixo menor resultam em grandes variações na área da mancha.

Figura 21: Distribuição das partículas na direção do vento após 5h de simulação.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Figura 22: Distribuição das partículas na direção perpendicular ao vento após 5h de simulação.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

O modelo utilizado por Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) sofre de problema semelhante, pois utiliza um método de espalhamento da mancha proposto por Lehr (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984) baseando no crescimento de água-calma de Fay (FAY, 1969) acrescido de um termo parametrizado pelo vento, que cresce muito rapidamente em situações de ventos intensos, e, aparentemente, a equação de difusão proposta não consegue se contrapor, resultando em uma elipse alongada na direção do vento (Figura 21) e uma distribuição relativamente pequena na direção perpendicular ao vento (Figura 22).

O modelo utilizado por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) utiliza a proposta elíptica de Fay (FAY, 1971) com uma parametrização turbulenta unicamente em função do volume e das características locais, resultando em distribuição bastante homogênea na direção principal (Figura 21) e distribuição mais suave na direção perpendicular ao vento (Figura 22).

A abordagem clássica utilizada por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) utiliza as derivações das equações originais de Fay (FAY, 1971) realizadas por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980), utilizando a hipótese simplificada que não inclui o termo de perda de massa no espalhamento (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015). A abordagem utilizada por Stringari sobrepõe coeficientes de difusividade com quatro elementos randômicos não auto-correlacionados (AR0 – “*Random Walk*”), conforme a descrição de Lynch (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015), resultando em distribuição bastante homogênea em ambas as direções, com formato não-elíptico dado pela identidade dos coeficientes de difusão ($D_x=D_y$), contrastando com as proposições iniciais de Fay (FAY, 1971) e Lehr (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984).

O STFM parte da mesma abordagem utilizada por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) mas utiliza a derivação de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980), incluindo o termo de perda de massa (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015) e coeficientes de difusividade com aplicação de quatro elementos randômicos auto-correlacionados no tempo (AR1 – “*Random Flight*”), resultando em um formato ainda menos elíptico (Figura 21) que os modelos anteriores (Figura 22).

A inclusão do termo de perda de massa na equação de espalhamento do STFM e os coeficientes de difusão auto-correlacionados no tempo resultaram em crescimento mais gradual e constante da mancha simulada, fazendo com que a distribuição das partículas ao longo da área fosse mais uniforme (não-Gaussiana), como evidenciado pelos resultados de curtose da posição paralela ao vento (Tabela 9) e perpendicular ao vento (Tabela 10).

Tabela 9: Análise da distribuição Gaussiana de partículas na direção do vento após 5h de simulação (ROBERTS e EVERSON, 2001).

TESTE ESTATÍSTICO	GNOME	STFM	WANG	STRINGÁRI	ZADEH	CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO
Variância	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01	~ 0
Assimetria	0,60	0,48	0,20	-0,71	0,56	~ 0
Curtose	0,33	<u>0,96</u>	0,13	-0,13	0,15	~ 0

Tabela 10: Análise da distribuição Gaussiana de partículas na direção perpendicular do vento após 5h de simulação (ROBERTS e EVERSON, 2001).

TESTE ESTATÍSTICO	GNOME	STFM	WANG	STRINGÁRI	ZADEH	CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO
Variância	0,06	0,01	0,42	0,05	0,14	~ 0
Assimetria	0,21	-0,19	-0,23	-0,20	-0,04	~ 0
Curtose	0,36	<u>0,77</u>	0,14	0,38	0,24	~ 0

Analisando a disposição das partículas no espaço cartesiano (1 x 1 km), sendo o ponto (0,0) o centro da mancha, não relacionado com a localização do derramamento, após 1h de simulação (Figura 23), verifica-se que o GNOME (NOAA, 2002) não possui nenhum mecanismo efetivo para distribuição das partículas ao longo da área da mancha. O GNOME (NOAA, 2002) possui algum cálculo intrínseco que informa a área da mancha ao usuário ao longo da simulação, mas o modelo não utiliza essa informação na distribuição das partículas (Figura 23).

Figura 23: Distribuição das partículas Lagrangeanas no espaço cartesiano (1 x 1 km) após 1h de simulação.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Uma distribuição efetiva das partículas na área da mancha proporciona melhor assimilação dos campos ambientais no transporte dessas partículas (advecção), principalmente, em situações de divergência atmosférica, quando porções da mesma mancha podem receber velocidades de vento diferentes e dividir a mancha em partes menores, através da movimentação dos elementos Lagrangeanos.

A característica praticamente unidimensional da distribuição das partículas pelo GNOME (NOAA, 2002), na prática, instabiliza o cálculo efetivo da área da mancha pela posição das partículas, pois qualquer variação na distribuição das partículas no eixo perpendicular representa grande variação de área (Figura 24).

Comparando a distribuição de partículas apresentadas na formulação de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) com a distribuição apresentada na formulação proposta por Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012), verifica-se que, nas primeiras horas após o derramamento, a distribuição das partículas ocorre mais rapidamente na formulação de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), que parte de valores iniciais (raio de espalhamento e coeficiente de difusão) mais elevados (Figura 23), porém, esse tipo de formulação não sustenta um crescimento efetivo da mancha em longo prazo, sendo assim, a formulação proposta por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), acaba apresentando valores de área final menores que os obtidos pela formulação de Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012), como apresentado na área (Figura 24).

Na disposição das partículas pela abordagem do STFM e pela abordagem utilizada por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), verifica-se novamente que a formulação utilizada por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) evolui mais rapidamente nas horas iniciais após o derramamento (Figura 23), mas, no longo prazo, o STFM acaba apresentando áreas com valores finais maiores (Figura 24) por conta da formulação “*Random Flight*” da difusão (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

O cálculo da área da mancha impacta diretamente na estimativa da espessura da camada de óleo, que é uma variável importante, pois impacta diretamente na eficiência dos métodos de remoção, na utilização de dispersantes, no cálculo de evaporação (de acordo com a metodologia), etc. Na literatura são encontrados diversos valores possíveis de espessura detectável, mas, usualmente são encontrados valores finais (após vários dias de simulação) que variam entre 6 μm (ZADEH e HEJAZI, 2012) e 1 mm (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

Figura 24: Área da mancha de óleo derramado após 240 h de simulação, valores calculados a partir da disposição das partículas.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Os experimentos numéricos realizados encontraram valores de espessura (após 10 dias de simulação) variando entre 1 μm e 70 μm , sendo esses valores condizentes com a expectativa fornecida pela literatura (entre 6 e 1000 μm), ainda que muito próximo ao limite inferior (Figura 25).

Os valores encontrados no gráfico da Figura 25 estão bastante condizentes com a teoria de espalhamento de Fay (FAY, 1971), que, para um derramamento de 500 bbl, estima que o espalhamento se encerra quando a espessura atinge 30 μm (equação 19).

Figura 25: Espessura da mancha (em micrometros) de óleo derramado após 240 h de simulação, valores calculados a partir da disposição das partículas.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Os valores encontrados pelo STFM para espessura da mancha após 240 h de simulação ficaram um pouco abaixo da média, em comparação com os demais modelos (Figura 26), o que é possível de ser ajustado ou calibrado, mas a formulação utilizada pelo STFM mostrou estabilidade nos resultados bem superior aos demais modelos (menor desvio padrão, menor variância, menor amplitude, segunda menor diferença entre média e mediana - Figura 26).

Figura 26: Distribuição da espessura da mancha de óleo derramado após 240 h de simulação, separado por modelo.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Analisando os resultados da Tabela 11 e comparando-os com a Tabela 12, verifica-se que o modelo de referência, GNOME (NOAA, 2002), não trata de forma satisfatória a questão do espalhamento e área da mancha (Tabela 11).

Tabela 11: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de espalhamento e difusão perante o método de referência (GNOME).

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	1,07	1,10	1,03	0,95	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,66	0,50	0,55	0,51	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	9,48	9,69	8,52	7,17	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	5,13	4,12	3,74	2,80	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,50	0,46	0,52	0,53	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,39	0,44	0,47	0,51	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Tabela 12: Resultados dos testes estatísticos (CHANG e HANNA, 2004) da comparação entre os algoritmos de espalhamento e difusão dos demais modelos com o STFM.

TESTE ESTATÍSTICO	GNOME	WANG	STRINGARI	ZADEH	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	<u>-0,95</u>	0,16	0,20	0,11	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	<u>1,96</u>	1,29	<u>0,98</u>	1,07	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	<u>7,17</u>	0,82	0,30	0,56	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	<u>2,80</u>	2,38	<u>69,66</u>	1,59	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	<u>0,53</u>	0,74	<u>0,94</u>	0,79	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	<u>0,51</u>	0,68	<u>0,11</u>	0,75	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Comparando os resultados do STFM (Tabela 12) com os valores obtidos pela formulação proposta por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), verifica-se ótimos

valores para a média geométrica (MG) e correlação linear (R), porém, valores anormais de variância geométrica (VG) e fração de dados (FAC2), isso decorre dos modelos serem muito semelhantes no comportamento (série temporal) e possuírem quase sempre a mesma defasagem de valores (séries paralelas).

6.3 Alterações Físico-Químicas: Intemperismo da Mancha de Óleo Derramado

A análise da físico-química dos modelos utilizados foi baseada na comparação entre os resultados das equações descritas na metodologia com as simulações realizadas diretamente no ADIOS2 (NOAA, 1994).

Nesse estudo foram avaliados os tipos de óleos crus mais comuns e largamente utilizados. Essa escolha decorre da facilidade na determinação da sua composição e pelo conhecimento público de suas características, permitindo assim a adequada validação dos resultados obtidos a partir dos algoritmos propostos.

O estudo utilizou os óleos crus da série ***Arabian*** (*Extra Light, Light, Medium e Heavy*), obtidos a partir do banco de dados do ADIOS2 (NOAA, 1994).

As principais características dos óleos da série *Arabian* (Grau API, densidade, viscosidade, ponto de fulgor, gradiente da temperatura do ponto de fulgor, gradiente da densidade a partir da fração evaporada, tensão superficial, capacidade de assimilação de água para emulsificação e porcentagem de asfaltenos) estão descritos no banco de dados do ADIOS2 (NOAA, 1994) e apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Dados de entrada das simulações das alterações físico-químicas do óleo derramado.

	ARABIAN EXTRA-LIGHT	ARABIAN LIGHT	ARABIAN MEDIUM	ARABIAN HEAVY
TEMPERATURA (°C)	18,0	18,0	18,0	18,0
GRAU API	36,9	33,4	29,5	27,4
DENSIDADE (g/cm ³)	0,839	0,866	0,8732	0,887
VISCOSIDADE (m ² /s)	4,2E-06	1,2E-05	1,6E-05	4,8E-05
PONTO DE FULGOR (°C)	50	60	80	200
GRADIENTE TEMPERATURA	540	600	695	370
GRADIENTE DENSIDADE	0,2000	0,2167	0,2462	0,2932
TENSÃO INTERFACIAL (N/m)	0,015	0,017	0,018	0,020
FRAÇÃO MÁXIMA DE ÁGUA	0,89	0,87	0,85	0,90
FRAÇÃO DE ASFALTENOS	0,02	0,03	0,06	0,08
SOLUBILIDADE DO ÓLEO (kg/m ³)	0,021	0,019	0,018	0,016
TAXA DE DISSOLUÇÃO (m/min)	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
TAXA DE DECAIMENTO (min ⁻¹)	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
A	5,3	4,3	5,3	6,3
B	10,9	10,3	10,3	10,3
K _a	4,16	3,41	1,89	2,71
K _b	0,045	0,045	0,045	0,045

Adaptado de: Automated Data Inquiry for Oil Spills – ADIOS2 (NOAA, 1994) e Oil Spill Science and Technology (FINGAS, 2011).

Os coeficientes de evaporação (A, B) para óleos crus considerados como indefinidos (ou seja, não descritos pelo trabalho de Bobra) são, respectivamente, 6,3 e 10,3 (BOBRA, 1992). Os coeficientes genéricos estabelecidos no trabalho de Bobra (BOBRA, 1992) atendem muito bem os óleos caracterizados como mais pesados, sendo que, para os óleos médios e leves, esses valores de A e B não apresentaram resultados satisfatórios de evaporação (Tabela 13).

Com a realização de diversos testes numéricos, tendo como referência as curvas de evaporação do ADIOS2 (NOAA, 1994), o presente trabalho de doutorado estimou que o coeficiente A para óleos indefinidos médios e leves pode ser melhor ajustado para 4,3 e 5,3 (Tabela 13). Os coeficientes de evaporação das equações propostas por Fingas (FINGAS, 1999) foram obtidos nas tabelas do livro “*Oil Spill Science and Technology*” (FINGAS, 2011).

A análise dos algoritmos utilizados para simular o intemperismo consistiu em cinco casos teóricos, pré-determinados de corrente, vento e temperaturas constantes devido à necessidade de compatibilidade com a capacidade de simulação do ADIOS2 (NOAA, 1994).

O conjunto de simulações propostas aqui utilizou os dados de entrada da Tabela 13 e as condições ambientais homogêneas e constantes da Tabela 14.

Tabela 14: Dados de entrada das simulações das alterações físico-químicas do óleo derramado.

TESTE	VENTO	CORRENTE	TEMPERATURA
Teste 01	1 m/s	0,1 m/s	18° C
Teste 02	2 m/s	0,2 m/s	18° C
Teste 03	3 m/s	0,3 m/s	18° C
Teste 04	4 m/s	0,4 m/s	18° C
Teste 05	5 m/s	0,5 m/s	18° C

Adaptado de: Automated Data Inquiry for Oil Spills – ADIOS2 (NOAA, 1994).

6.3.1 Evaporação

Os resultados do primeiro conjunto de testes mostraram muita divergência entre o equacionamento da evaporação proposto por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) com os coeficientes para óleo indeterminados propostos por Bobra (BOBRA, 1992) – e utilizados por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) – e o método de pseudo-componentes utilizado pelo ADIOS2 (NOAA, 1994).

As parametrizações dos coeficientes A e B pelo Grau API na proposição de Shen (SHEN, YAPA e PETROSKI, 1986) utilizada por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) mitigou bastante as diferenças entre os dois diferentes métodos de estimativa da evaporação.

Analisando os resultados divergentes entre o método de pseudo componentes (NOAA, 1994) e o coeficiente genérico (BOBRA, 1992), e os resultados a partir do ajuste pelo Grau API (SHEN, YAPA e PETROSKI, 1986), foram realizados teste numéricos para estimar valores mais adequados do coeficiente A (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) para óleos médios e leves. Os coeficientes estão apresentados na Tabela 13, e foram utilizados nos testes apresentados a seguir.

A taxa de evaporação proposta por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) é definida, entre outros termos, como função da exposição evaporativa, como visto novamente, a seguir em (34):

$$\frac{dF_e}{dt} = \frac{K_e A_S}{V_0} \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T} (T_O + T_G F_e)\right) \quad (34)$$

A exposição evaporativa é dada por:

$$\frac{K_e A_S}{V_0}; \text{ sendo: } K_e = 0,0048 U^{0,78} Z^{-0,11} Sc^{0,67} \quad (66)$$

Onde:

U é o vento à 10 m.

Z é o fator de escala do tamanho da mancha

Sc é o número de Schmidt (usualmente 2,7)

Esse termo de exposição evaporativa funciona muito bem para descrever o aumento da evaporação de água em grandes superfícies, mas a mancha de óleo não responde da mesma forma, resultando em sub ou superestimativas da evaporação, dependendo das condições locais e do tempo decorrido (FINGAS, 2011).

Nos anos seguintes da publicação de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) já ficava evidente que a maioria dos óleos possuía uma taxa de evaporação com perfil logarítmico e que parametrizações mais simples poderiam descrever esse efeito (BOBRA, 1992) com a mesma acurácia ou superior (FINGAS, 2011).

A discrepância devido ao termo de exposição evaporativa é ainda mais intensa para óleos mais leves ou de maior taxa evaporativa (FINGAS, 2011), uma maneira de mitigar um pouco essa diferença foi, através de testes numéricos, determinar coeficientes mais representativos de cada tipo de óleo (Tabela 13).

Mesmo utilizando os coeficientes mais ajustados propostos na Tabela 13, ao se comparar os resultados dos modelos que utilizam as equações de Mackay (Wang, Stringari e Zadeh) com o ADIOS2 e com a equação específica de Fingas (STFM), verifica-se que a exposição evaporativa controla as taxas de emissão nesses modelos, divergindo dos modelos de referência e entre as próprias implementações da mesma equação nos diferentes modelos (Figura 27). O STFM obteve melhor desempenho na simulação de óleos extra leves em cinco dos seis testes estatísticos realizados (Tabela 15), perante o modelo de referência – ADIOS2 (NOAA, 1994).

Figura 27: Curvas de evaporação do óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 15: Validação dos modelos e algoritmos de evaporação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,239	0,074	0,082	0,033	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,779	0,905	0,915	0,968	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,064	0,020	0,012	0,003	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,076	1,038	1,016	1,006	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,859	0,878	0,880	0,910	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	1,000	0,995	1,000	0,998	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

No caso das comparações entre os modelos para os óleos *Arabian Light* (Figura 28) e *Arabian Medium* (Figura 29) o método utilizado pelo STFM atendeu o critério determinado por todos os testes estatísticos, mas não se obteve o melhor resultado dentre os modelos testados (Tabela 16 e Tabela 17), exceto pelo teste de correlação (R). O STFM obteve o melhor resultado no teste de correlação pois não possui o termo de exposição evaporativa no seu equacionamento, assim como o ADIOS2, ficando evidente que os dois modelos possuem o mesmo comportamento ao longo do período (Figura 28 e Figura 29).

Os gráficos de evaporação do *Arabian Light* (Figura 28) e *Arabian Medium* (Figura 29) permitem uma compreensão melhor dos resultados das simulações, ficando evidente que os testes estatísticos dos demais modelos foram um pouco mascarados pelo efeito de exposição evaporativa. Nesses gráficos, se observa que nas situações de menor vento os resultados foram inferiores à referência, e nos testes com maior velocidade do vento a evaporação foi superior, ajudando assim a obter melhores valores nos testes estatísticos que utilizam média em sua formulação (Tabela 16 e Tabela 17).

A diferença entre os resultados do ADIOS2 e do STFM ficou entre 3 e 7%, sendo este um valor bastante significativo para emissões em derramamentos grandes. Em parte, essa diferença pode ser explicada pelo método de concepção de cada formulação, o ADIOS2 parametriza as emissões a partir dos constituintes e o STFM (FINGAS, 2011) utiliza equações empíricas obtidas em testes de campo.

Os óleos oriundos de bacias grandes, com diversos campos heterogêneos, como os óleos da classe *Arabian*, acabam apresentando diferenças na constituição do óleo de cada campo, divergindo no resultado final da evaporação – o ADIOS2 possui sete diferentes composições de *Arabian Light* e nove composições de *Arabian Medium* (NOAA, 1994).

Nesse contexto, a abordagem da evaporação feita por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) acaba sendo bastante versátil em comparação à proposição original de Mackay e Bobra – utilizada por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) – por depender, basicamente, do Grau API do óleo, sendo esta a informação mais conhecida para todos os tipos de óleo.

Figura 28: Curvas de evaporação do óleo *Arabian Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 16: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de evaporação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Light* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,050	0,097	0,113	-0,077	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,946	0,869	0,881	1,085	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,010	0,030	0,021	0,008	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,012	1,075	1,029	1,015	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,866	0,877	0,887	0,923	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	1,000	0,968	1,000	0,995	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Figura 29: Curvas de evaporação do óleo *Arabian Medium* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 17: Validação dos modelos e algoritmos de evaporação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Medium* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,049	0,086	0,102	0,263	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,949	0,887	0,895	0,771	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,009	0,025	0,018	0,075	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,013	1,053	1,024	1,081	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,853	0,872	0,879	0,916	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,998	0,982	1,000	0,997	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

As simulações realizadas com o óleo *Arabian Heavy* apresentaram maior variação na evaporação ao longo dos testes realizados (Figura 30), sendo que, o modelo de referência apresenta as maiores taxas de evaporação justamente nas situações com menor velocidade do vento e os modelos baseados em Mackay – Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) mostram exatamente o contrário.

Esse resultado decorre diretamente da formulação utilizada no ADIOS2 (NOAA, 1994), na qual o volume e as frações molares evoluem ao longo do tempo e influenciam na taxa de emissão, ao passo que, no modelo original proposto por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980), e utilizado por Wang, Stringari e Zadeh, o equacionamento é dado em função do volume inicial derramado.

O gráfico da Figura 30 mostra, ainda que implicitamente, o modelo de referência ADIOS2 (NOAA, 1994), descrevendo o efeito da turbulência sobre um óleo mais pesado, ou seja, mais vento, mais turbulência na superfície oceânica, mais entranhamento da macha e maior é a dispersão do óleo para dentro da coluna de água, portanto menos óleo disponível para ser evaporado.

Analisando em termos de massa e fração molar, nessa situação, os constituintes mais voláteis (usualmente de menor massa) evaporam primeiro e os constituintes menos voláteis (usualmente de maior massa) acabam capturados na coluna de água pela agitação oceânica diminuindo o peso proporcional da evaporação (Figura 30).

No caso das simulações como o *Arabian Heavy* (Tabela 18), o modelo de referência mostrou diminuição da evaporação com o aumento do vento, e os modelos baseados em Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) mostraram o aumento da evaporação com o aumento do vento, por isso não ocorreu o mascaramento dos testes estatísticos baseados na média, como ocorreu com o *Arabian Medium* e o *Arabian Light*. Com isso, os resultados obtidos pelo STFM apresentaram melhor desempenho nos seis testes estatísticos realizados (Tabela 18).

Os resultados da Tabela 18 mostram que o efeito do termo de exposição evaporativa da proposição inicial de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) está evidentemente superestimado, visto que, ao menos duas formulações não atenderam a todos os critérios estatísticos estabelecidos (Tabela 18).

Figura 30: Curvas de evaporação do óleo *Arabian Heavy* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 18: Validação dos modelos e algoritmos de evaporação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Heavy* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,132	<u>0,319</u>	<u>0,384</u>	0,034	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,888	<u>0,606</u>	<u>0,619</u>	0,986	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,027	0,158	0,179	0,007	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,045	1,892	1,438	1,038	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,859	0,825	0,849	0,953	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,990	0,785	0,818	0,988	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

As curvas de evaporação utilizando o óleo *Arabian Extra Light* em simulações com velocidade do vento fixada em 1 m/s e temperatura do óleo variando entre 10-26° C (Figura 31) mostram novamente um desempenho estatístico superior (Tabela 19) da proposição simplificada de Fingas (FINGAS, 2011) com relação às demais, baseadas em Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980).

Os resultados das simulações dos modelos perante a variação da temperatura é uma forma de mitigar o efeito da exposição evaporativa sobre as estatísticas e análises dos resultados. Analisando o gráfico da evaporação pela temperatura (Figura 31) verifica-se que os modelos baseados em Mackay apresentam um aumento na taxa de emissão compatível com o aumento da temperatura, evoluindo adequadamente a cada cenário (teste) simulado (Figura 31). A comparação entre os modelos para as simulações baseadas na temperatura (Figura 31) mostram uma variação menor entre as diferentes proposições (Wang, Stringari e Zadeh) baseadas em Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980). Isso ocorreu devido à mitigação da variação da exposição evaporativa desse teste (Figura 31).

Cada uma das proposições utilizadas (Wang, Stringari e Zadeh) apresenta valores distintos de área da mancha e evoluções temporais distintas dessa área, sendo assim, o termo de exposição evaporativa evolui de forma distinta em cada proposição, sendo este um termo que possui muito peso no modelo de evaporação de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980), produzindo assim maior divergência de resultados quando o termo de exposição evaporativa não está controlado (Figura 27).

A proposição de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) se mostrou dependente demais do termo de exposição evaporativa para ajustar a evaporação (Tabela 19), apesar da parametrização pelo Grau API (SHEN, YAPA e PETROSKI, 1986) aparentar ser bastante promissora para usos mais gerais do modelo.

Figura 31: Curvas de evaporação do óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação com vento constante em 1 m/s.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 19: Validação dos modelos de evaporação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação variando a temperatura.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,339	0,172	0,148	0,036	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,706	0,820	0,861	0,973	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,121	0,036	0,024	0,004	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,134	1,061	1,028	1,012	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,956	0,952	0,958	0,956	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	1,000	0,990	1,000	0,992	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

A Tabela 20 mostra os resultados da comparação entre os testes estatísticos apresentados na Tabela 15 com os testes apresentados na Tabela 19. Os resultados marcados em vermelho na Tabela 20 mostram os testes estatísticos nos quais a simulação pela temperatura (Figura 31) apresentou desempenho pior do que a simulação pelo vento (Figura 27). Os resultados marcados em verde na Tabela 20 mostram os testes estatísticos nos quais a simulação pela temperatura (Figura 31) apresentou desempenho melhor do que a simulação pelo vento (Figura 27).

Os resultados da Tabela 20 mostram que os modelos baseados em Mackay perdem parte da capacidade de atingir os valores adequados de evaporação nas situações de vento constante (simulação pela temperatura), ou seja, esses modelos representam muito melhor as flutuações do vento do que as flutuações da temperatura. A Tabela 20 também mostra que, mesmo piorando os valores de evaporação (FB e NMSE), o comportamento da série temporal inteira melhora em simulações com vento constante e baixo (1 m/s) pelos resultados da correlação (R).

Tabela 20: Avaliação dos resultados dos testes estatísticos (CHANG e HANNA, 2004) com o óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação comparando Vento x Temperatura constantes.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM
FB	<u>-35%</u>	<u>-79%</u>	<u>-58%</u>	-9%
MG	-10%	-10%	-6%	0%
NMSE	<u>-61%</u>	<u>-56%</u>	<u>-64%</u>	-11%
VG	-5%	-2%	-1%	-1%
R	<u>11%</u>	<u>8%</u>	<u>8%</u>	<u>5%</u>
FAC2	0%	-1%	0%	-1%

Esses resultados indicam que, de fato, como citado por Fingas (FINGAS, 1997), a temperatura é muito mais importante do que o vento para a descrição adequada da evolução temporal da evaporação da mancha de óleo, e que o efeito da exposição

evaporativa, embora exista de forma minoritária, apresenta um peso elevado nessa formulação e acaba por instabilizar os resultados obtidos.

Metodologicamente existe certa perda de qualidade na representação da evaporação pela abordagem de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), pois insere uma parametrização pelo Grau API (SHEN, YAPA e PETROSKI, 1986) dentro de outra parametrização (BOBRA, 1992), mas, mesmo assim, a abordagem de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) apresentou melhores resultados nas simulações realizadas.

Os desvios (erros) apresentados pelos modelos com relação à referência são menores quando se utilizam a parametrização pelo Grau API (SHEN, YAPA e PETROSKI, 1986) do que ao se utilizar os coeficientes para óleos indefinidos (BOBRA, 1992), mesmo quando ajustados, como nesse trabalho.

Esses resultados mostram que, em situações mais genéricas (ou seja, sem os coeficientes A e B muito bem definidos) é melhor utilizar a parametrização pelo Grau API (SHEN, YAPA e PETROSKI, 1986) do que os coeficientes para óleos crus indefinidos (BOBRA, 1992).

As parametrizações dos coeficientes A e B pelo Grau API (SHEN, YAPA e PETROSKI, 1986) tornam o modelo muito mais versátil e utilizável, em comparação às demais proposições, pois são poucos os valores disponíveis para A e B, sendo que, na maioria das vezes é necessário usar os valores para óleos indefinidos, apresentando resultados de pouca qualidade. O grau API é uma informação muito mais fácil de ser encontrada do que os coeficientes (A e B) e os constituintes (para determinar os pseudo componentes), sendo que, o grau API já está determinado para praticamente todos os óleos existentes e seus derivados.

Na situação brasileira, com, muitas vezes, ausência de informações e dados confiáveis, uma abordagem de multi-modelos pode ser bastante interessante para ser desenvolvida no código computacional do modelo de intemperismo. Na abordagem multi-modelos, havendo informações suficientes disponíveis, utiliza-se preferencialmente o método original de pseudo componentes (JONES, 1997) por ser o mais representativo da realidade de cada óleo (primeiro modelo). Na ausência de dados suficientes, utiliza-se o modelo simples, mas robusto, das equações empíricas descritas por Fingas (FINGAS, 2011). Como alternativa para a ausência de uma equação empírica disponível, a opção seguinte seria a equação de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) com a parametrização pelo Grau API (SHEN, YAPA e PETROSKI, 1986) e por fim, na ausência de qualquer outra informação, os coeficientes mais genéricos para óleos crus indefinidos (BOBRA, 1992).

6.3.2 Densidade do óleo residual

O modelo de referência ADIOS2 (NOAA, 1994) não apresenta uma saída com os valores de alteração da densidade do óleo devido ao processo de contínuo de evaporação da mancha.

Os modelos utilizados nesse trabalho partem da premissa que as frações mais leves do óleo evaporam primeiro, por isso, o óleo residual derramado vai se tornando mais denso ao longo do tempo de exposição.

O ADIOS2 (NOAA, 1994) não apresenta os valores de densidade do óleo utilizados para tratar internamente desse intemperismo, por isso, não foi possível realizar testes estatísticos para validar os resultados dessas equações.

Com o equacionamento disponível e os resultados obtidos, foi possível apenas realizar uma comparação entre modelos para todos os cenários (testes) simulados. A alteração na densidade do óleo é um efeito que decorre diretamente da evaporação, por isso, os resultados apresentados pelos modelos divergem entre si, tanto quanto divergiram nos resultados de evaporação, multiplicado pelo coeficiente de ganho de massa, utilizado em cada modelo, a partir da densidade inicial.

Simular o aumento de densidade do óleo não acrescenta muitas informações ao modelo computacional inteiro, mas acaba sendo relativamente importante por ser um componente secundário na definição da densidade final da emulsão.

Ainda que não seja um resultado de importância primária ao modelo, conhecer as características do óleo residual poderia ajudar em análises secundárias, tais como: estimativa de dispersantes químicos, potencial de queima para remoção de óleo, avaliação de decantação e toxicidade, etc.

Nos gráficos de densidade dos óleos do tipo *Arabian* (Figura 32 e Figura 35), fica bastante evidente a influência das diferentes parametrizações da evaporação sobre a densidade final do óleo (Figura 32 e Figura 35).

Figura 32: Curvas de densidade do óleo residual *Arabian Extra Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Figura 33: Curvas de densidade do óleo residual *Arabian Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Figura 34: Curvas de densidade do óleo residual *Arabian Medium* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Figura 35: Curvas de densidade do óleo residual *Arabian Heavy* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

6.3.3 Emulsificação

A formulação da emulsificação é basicamente um consenso desde os primeiros desenvolvimentos realizados por Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) até os últimos artigos revisados (SPAULDING, 2017), sendo a forma de utilização (equação analítica ou diferencial), praticamente a única divergência entre os modelos existentes (LI, CAI, *et al.*, 2016).

Os processos que regem a emulsificação ainda não são plenamente conhecidos, embora a taxa de entrada de água na emulsão possa ser razoavelmente bem determinada, ainda existe muito a ser estudado sobre a retenção dessa água pela massa e a formação de emulsões estáveis.

Os estudos de emulsificação realizados por Fingas (FINGAS e FIELDHOUSE, 2004) avaliam e separam esse processo em três categorias de estabilidade e propõem um modelo para descrever essas categorias. O modelo proposto por Fingas (FINGAS, 2011) parte de equações empíricas, tal como a evaporação, porém nesse caso, necessita de diversos termos de entrada obtidos unicamente a partir de um conhecimento mais detalhado da composição do óleo a ser simulado.

O modelo proposto por Fingas (FINGAS, 2011) é mais difícil de ser aplicado em códigos computacionais, por isso, existe uma certa recorrência da utilização do modelo clássico de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) em praticamente todas as proposições consultadas nesse estudo e por outros autores (LI, CAI, *et al.*, 2016). Como todos os modelos utilizam basicamente a mesma formulação, com pequenas variações de coeficientes, as séries temporais apresentaram praticamente o mesmo comportamento em todos os cenários simulados (Figura 36 até Figura 39) e os mesmos resultados em todos os testes estatísticos realizados (Tabela 21 até Tabela 24).

Figura 36: Curvas de emulsificação do óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 21: Validação dos modelos e algoritmos de emulsificação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,046	0,045	0,046	0,045	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,967	0,968	0,967	0,968	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,010	0,010	0,010	0,010	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,042	1,042	1,042	1,042	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,979	0,979	0,979	0,979	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,990	0,990	0,990	0,990	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Figura 37: Curvas de emulsificação do óleo *Arabian Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 22: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de emulsificação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Light* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,063	0,062	0,063	0,062	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,924	0,925	0,924	0,925	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,014	0,014	0,014	0,014	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,037	1,036	1,037	1,036	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,972	0,972	0,972	0,972	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,992	0,992	0,992	0,992	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Figura 38: Curvas de emulsificação do óleo *Arabian Medium* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 23: Validação dos modelos e algoritmos de emulsificação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Medium* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,063	0,062	0,063	0,062	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,931	0,932	0,931	0,932	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,013	0,013	0,013	0,013	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,038	1,038	1,038	1,038	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,974	0,974	0,974	0,974	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,998	0,998	0,998	0,998	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Figura 39: Curvas de emulsificação do óleo *Arabian Heavy* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 24: Validação dos modelos e algoritmos de emulsificação perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Heavy* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,019	0,018	0,019	0,018	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	1,056	1,057	1,056	1,057	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,006	0,006	0,006	0,006	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,162	1,162	1,162	1,162	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,985	0,985	0,985	0,985	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,967	0,967	0,967	0,967	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

6.3.4 Densidade resultante da emulsão

Os modelos utilizam, basicamente, as mesmas equações para as alterações físico-químicas da mancha de óleo, por isso, os resultados obtidos foram, quase sempre, muito parecidos.

A formulação da densidade da mancha de óleo, quando ocorre a emulsificação, consiste, basicamente, em uma soma ponderada das densidades do óleo residual e da água salgada retida na mancha.

A água do mar tem densidade variando entre 30 e 40% superior ao óleo, sendo que, as manchas de derramamento de óleos do tipo *Arabian* podem conter 90% de água em emulsão após alguns dias.

Nessa formulação simples, devido à maior densidade e ao maior volume entranhado, o processo de emulsificação acaba por controlar todo o processo de determinação de densidade da mancha, sendo que, as maiores diferenças verificadas nos resultados de densidade da mancha ocorrem devido aos valores dos próprios coeficientes de emulsão (ou seja, as maiores diferenças apresentadas nos modelos de densidade decorrem dos valores de emulsificação e não dos próprios modelos de densidade da mancha).

Como esse processo é basicamente regido pela emulsificação, o comportamento das séries temporais da densidade da emulsão (Figura 40 até a Figura 43) segue, basicamente, o que foi visto anteriormente nos gráficos de emulsificação.

Mesmo o processo de determinação da densidade da mancha ser regido pela emulsificação, alguma variação decorrente do processo de evaporação e alteração de densidade do óleo residual pode ser percebida nos testes estatísticos (Tabela 25 até Tabela 28).

Os resultados estatísticos apresentaram excelente desempenho em todos os testes, exceto, para a correlação, que ficou proporcionalmente bem abaixo dos demais, em especial, para o STFM (Tabela 25 até Tabela 28).

Esse resultado indica que o modelo de referência ADIOS2 possui uma pobre representação dos efeitos da evaporação sobre a densidade, ou simplesmente não representa esse efeito. A evolução temporal da evaporação do STFM diverge significativamente dos outros modelos utilizados, e isso explica a diferença nos resultados de correlação perante os demais modelos (Tabela 25 até Tabela 28).

Figura 40: Curvas de densidade da emulsão do óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 25: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,007	0,005	0,006	0,002	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,993	0,995	0,994	0,998	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,000	0,000	0,000	0,000	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,000	1,000	1,000	1,000	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,895	0,856	0,852	0,702	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	1,000	1,000	1,000	1,000	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Figura 41: Curvas de densidade da emulsão do óleo *Arabian Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 26: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Light* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	-0,001	0,003	0,004	-0,004	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	1,001	0,997	0,996	1,004	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,000	0,000	0,000	0,000	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,000	1,000	1,000	1,000	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,881	0,839	0,834	0,682	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	1,000	1,000	1,000	1,000	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Figura 42: Curvas de densidade da emulsão do óleo *Arabian Medium* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 27: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Medium* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	-0,001	0,003	0,004	0,005	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	1,001	0,997	0,996	0,995	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,000	0,000	0,000	0,000	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,000	1,000	1,000	1,000	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,887	0,840	0,836	0,686	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	1,000	1,000	1,000	1,000	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Figura 43: Curvas de densidade da emulsão do óleo *Arabian Heavy* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 28: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Heavy* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	-0,006	0,011	0,004	0,005	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	1,006	0,989	0,996	0,995	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,000	0,000	0,000	0,000	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,000	1,000	1,000	1,000	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,917	0,846	0,855	0,734	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	1,000	1,000	1,000	1,000	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

6.3.5 Viscosidade resultante da emulsão

As formulações da viscosidade partem de equações simples ajustadas empiricamente com coeficientes pré-determinados em ensaios para apenas alguns tipos de óleo.

Independente da formulação utilizada em cada modelo, matematicamente, determinar a viscosidade da mancha de óleo é obter valores grandes (viscosidade) a partir de coeficientes com valores pequenos (evaporação e emulsificação) aplicados em uma equação exponencial.

As características intrínsecas à própria formulação da viscosidade tornam essa intempérie muito difícil de ser prevista, exceto em situações de contínuos ajustes de coeficientes por testes de campo, semelhante ao procedimento de Fingas (FINGAS, 1997) para a evaporação ou aos testes numéricos realizados aqui neste trabalho para os coeficientes A e B da equação de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980).

Como a determinação da viscosidade da mancha é altamente dependente da emulsificação e da evaporação, ficar realizando testes numéricos para ajustar coeficientes das equações propostas ajudou a melhorar os resultados, mas não se mostrou muito eficaz e nem prático suficiente para ser implementado de forma contínua.

Analisando os gráficos de viscosidade (Figura 44 até Figura 47), o comportamento inicial das séries temporais parece razoavelmente adequado, mas isso decorre do efeito de distorção do eixo logarítmico, que disfarça um pouco a divergência de resultados (Tabela 29 até Tabela 32).

A diferença entre os resultados simulados, mostram que as equações propostas funcionam bem para óleos crus médios (Tabela 31), sendo esta a provável faixa de ajuste das equações, porém divergem significativamente para os demais óleos simulados, mesmo sendo mais leves (Tabela 29) ou mais pesados (Tabela 32).

Figura 44: Curvas de densidade da emulsão do óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 29: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	<u>0,593</u>	-0,014	<u>0,619</u>	<u>0,373</u>	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	<u>0,416</u>	1,273	<u>0,706</u>	0,979	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	<u>0,828</u>	0,041	<u>1,085</u>	0,455	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	<u>2,647</u>	1,263	1,380	1,295	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,974	0,984	0,987	0,984	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	<u>0,423</u>	0,837	<u>0,742</u>	0,847	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Figura 45: Curvas de densidade da emulsão do óleo *Arabian Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 30: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Light* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	<u>-1,116</u>	<u>0,254</u>	<u>0,273</u>	<u>0,228</u>	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	<u>2,716</u>	1,174	1,165	1,240	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	<u>4,886</u>	0,219	0,245	0,194	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	<u>3,360</u>	1,455	1,474	1,537	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,930	0,980	0,980	0,982	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	<u>0,283</u>	0,753	0,750	<u>0,742</u>	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Figura 46: Curvas de densidade da emulsão do óleo *Arabian Medium* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 31: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Medium* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	-0,204	<u>0,377</u>	0,117	0,234	- 0,25 ≤ FB ≤ +0,25
MG	1,068	<u>0,668</u>	0,918	0,890	0,75 ≤ MG ≤ 1,25
NMSE	0,330	0,326	0,112	0,158	0,0 ≤ NMSE ≤ 0,5
VG	1,179	1,367	1,170	1,205	1,0 ≤ VG ≤ 2,5
R	0,932	0,946	0,951	0,961	0,75 ≤ R ≤ 1
FAC2	0,917	0,778	0,902	0,883	0,75 ≤ FAC2 ≤ 1

Figura 47: Curvas de densidade da emulsão do óleo *Arabian Heavy* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 32: Validação (CHANG e HANNA, 2004) dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Heavy* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	<u>0,450</u>	0,097	0,213	0,094	- 0,25 ≤ FB ≤ +0,25
MG	<u>0,581</u>	<u>0,407</u>	<u>0,388</u>	<u>0,505</u>	0,75 ≤ MG ≤ 1,25
NMSE	0,449	0,172	0,160	0,115	0,0 ≤ NMSE ≤ 0,5
VG	1,441	<u>3,590</u>	<u>3,701</u>	2,206	1,0 ≤ VG ≤ 2,5
R	0,990	0,965	0,967	0,975	0,75 ≤ R ≤ 1
FAC2	<u>0,730</u>	<u>0,358</u>	<u>0,342</u>	<u>0,438</u>	0,75 ≤ FAC2 ≤ 1

6.3.6 Dispersão na coluna de água (“Entranhamento”)

Os modelos propostos por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) não apresentaram uma abordagem explícita para tratamento da dispersão do óleo em seus trabalhos, não sendo possível saber se eles consideraram a dispersão como um efeito pouco relevante, ou apenas não divulgaram a abordagem escolhida.

Como forma de testar os modelos, foi aplicado em Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) a dispersão na coluna de água utilizando uma parametrização de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) na forma diferencial, evitando assim o tratamento explícito de Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988), utilizado pelo ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002), Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e STFM (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

As proposições utilizadas determinam uma velocidade mínima do vento, seja superior à 3 m/s (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) ou 5 m/s (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015), para que a dispersão seja iniciada, formando gotículas e entranhamento, por isso, o ADIOS2 não apresenta resultados nos testes iniciais (Figura 48 até Figura 51).

No modo operacional dos algoritmos desenvolvidos com base nos modelos propostos, a dispersão também é iniciada a partir de 3 m/s, porém, nesse estudo, o código numérico foi desbloqueado para que o comportamento dos algoritmos fosse observado nas velocidades mais baixas (1, 2 e 3 m/s), possibilitando analisar seus resultados (Figura 48 até Figura 51).

A análise dos resultados da dispersão na coluna de água deve considerar que os modelos propostos por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) utilizam, basicamente, formulações similares ao ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002), para determinar o espalhamento gravitacional da mancha proposto por Fay (FAY, 1971) e Lehr (LEHR, FRAGA, *et al.*, 1984), mas utilizam uma proposição totalmente diferente para a dispersão na coluna de água.

A análise dos resultados do modelo proposto por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e do STFM parte da premissa inversa, ou seja, mesma formulação de dispersão ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002), mas formulação diferente para determinar o espalhamento gravitacional e área da mancha (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

Figura 48: Curvas de dispersão do óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 33: Validação dos modelos e algoritmos de densidade da emulsão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Extra Light* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,054	0,039	0,013	0,075	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,971	0,967	1,012	0,854	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,054	0,033	0,040	0,216	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,086	1,025	1,085	1,203	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,926	0,895	0,926	0,816	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,975	0,992	0,975	0,883	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Os resultados dos testes estatísticos (CHANG e HANNA, 2004) aplicados ao espalhamento mostram que os modelos propostos por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) apresentaram desempenho estatístico superior ao modelo proposto por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e ao STFM (Tabela 33 até Tabela 36), na maioria dos testes realizados.

Esses resultados indicam que os modelos de Mackay (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980) e Delvigne (DELVIGNE e SWEENEY, 1988), apresentam taxas de entranhamento e dispersão muito semelhantes, para os casos testados, e que a diferença de resultados se dá pela formulação do espalhamento e área da mancha, ou seja, nos casos testados, a evolução da área da mancha foi o fator dominante no cálculo da dispersão, por conta disso, os modelos (Wang e Zadeh) que utilizam o mesmo conceito de espalhamento que a referência (ADIOS2) apresentaram resultados estatísticos melhores para a dispersão vertical, mesmo quando aplicada uma formulação diferente para o entranhamento (MACKAY, PATERSON e TRUDEL, 1980).

O ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) descreve o espalhamento a partir resolução direta da equação da área da mancha em sua forma analítica, proporcionando uma evolução estável e uniforme ao longo do tempo.

Os modelos propostos por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012), assim como os modelos mais usuais, tendem a utilizar a forma diferencial das equações, para resolve-las por passo de tempo, permitindo a interação com os campos de vento e corrente de superfície, inserindo algum tipo de turbulência, difusão ou efeito estocástico. Com isso, fica evidente que as manchas de óleo tendem a ter crescimentos levemente diferentes entre os três modelos dados por Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) e ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002), mesmo partindo de uma premissa comum. Como o valor da área possui muito peso na equação da dispersão do óleo, mesmo pequenas variações entre os diferentes modelos acabam alterando os resultados finais de dispersão (Figura 48 até Figura 51).

Os testes estatísticos para óleos leves apresentaram resultados dentro dos critérios de aceitação estabelecidos, perante os resultados do modelo de referência (Tabela 33 e Tabela 34), com melhor desempenho nas formulações de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012), mesmo apresentando valores inferiores à referência. O modelo utilizado por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e o STFM apresentaram valores mais elevados, superestimativa do resultado final e curvaturas menos acentuadas, similares à forma de evolução temporal das áreas de suas manchas.

Figura 49: Curvas de dispersão do óleo *Arabian Light* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 34: Validação dos modelos e algoritmos de dispersão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Light* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,146	-0,048	0,116	-0,009	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,902	1,072	0,929	0,940	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,143	0,023	0,106	0,159	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,142	1,047	1,136	1,150	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,931	0,904	0,932	0,834	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,975	0,988	0,975	0,908	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

As simulações numéricas com o óleo *Arabian Medium* apresentaram bons resultados para os testes estatísticos para todos os modelos analisados (Tabela 35), embora, nesse teste, todos os modelos tenham desviado para uma tendência de subestimativa do resultado final (Figura 50).

O modelo utilizado por Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e o STFM apresentaram resultados levemente melhores nos testes estatísticos com o óleo *Arabian Medium* (Tabela 35), mas isso decorre de terem alcançado melhores valores finais de dispersão (Figura 50).

As series temporais das simulações com o óleo *Arabian Heavy* (Figura 51) apresentaram divergências significativas entre os resultados pela formulação de Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e do STFM com o modelo de referência (ADIOS2). A diferença entre os resultados de dispersão do ADIOS2 para o óleo *Arabian Medium* (Figura 50) e para o óleo *Arabian Heavy* (Figura 51) pode indicar que existe alguma diferença na forma que os modelos discretizam as gotículas para o cálculo do volume entranhado (um fluído mais viscoso como o *Arabian Heavy* tende a ter gotículas maiores, que retornam constantemente à superfície, e portanto, uma taxa de entranhamento menor, parametrizada na equação 58 por C_0).

As simulações com o óleo *Arabian Heavy* (Figura 51) apresentaram menor divergência com os resultados de Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012), mas, mesmo assim, ainda bastante perceptíveis (Figura 51), indicando exatamente o oposto do parágrafo anterior, ou seja, que o maior valor de viscosidade influencia na área da mancha, fazendo com que a área seja significativamente menor, e, portanto, menor intrusão de óleo na coluna de água.

O ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002) não apresenta em suas saídas o resultado da área calculada, impossibilitando assim, uma análise mais conclusiva, mas pelos indícios citados nos dois parágrafos anteriores, provavelmente essa diferença ocorra devido a combinação dos dois fatores decorrentes da viscosidade (maior concentração de gotículas grandes e menor área da mancha).

Os testes estatísticos com o óleo *Arabian Heavy* (Figura 51) mostram que, de fato, ocorreram maiores desvios nos testes que avaliam as diferenças nos valores numéricos e finais do que nos testes que avaliam a evolução e o comportamento da série temporal (Figura 51).

Figura 50: Curvas de dispersão do óleo *Arabian Medium* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 35: Validação dos modelos e algoritmos de dispersão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Medium* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	0,248	0,132	0,208	0,172	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	0,799	0,878	0,831	0,768	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,310	0,095	0,231	0,294	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,129	1,034	1,111	1,262	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,924	0,893	0,925	0,812	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,979	0,996	0,979	0,863	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

Figura 51: Curvas de dispersão do óleo *Arabian Heavy* em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Tabela 36: Validação dos modelos e algoritmos de dispersão perante o método de referência (ADIOS2) para o óleo *Arabian Heavy* em 120h de simulação.

TESTE ESTATÍSTICO	WANG	STRINGARI	ZADEH	STFM	CRITÉRIO DE VALIDAÇÃO
FB	-0,100	-0,402	-0,148	-0,362	$-0,25 \leq FB \leq +0,25$
MG	1,134	1,505	1,191	1,320	$0,75 \leq MG \leq 1,25$
NMSE	0,063	0,754	0,109	0,981	$0,0 \leq NMSE \leq 0,5$
VG	1,078	1,213	1,094	1,335	$1,0 \leq VG \leq 2,5$
R	0,932	0,889	0,932	0,796	$0,75 \leq R \leq 1$
FAC2	0,979	0,992	0,979	0,925	$0,75 \leq FAC2 \leq 1$

6.3.7 Dissolução na coluna de água (“Toxicidade”)

As taxas de dissolução de componentes do óleo apresentam valores muito inferiores aos demais efeitos do intemperismo. Analisando a perda de massa da mancha, a dissolução é praticamente desprezível (0-2% de perda) ao ser comparada com a evaporação (30-90% de perda de massa), por conta disso, boa parte dos modelos apresentados na literatura não inclui esse efeito em sua formulação (SPAULDING, 2017).

Os resultados de dissolução para os testes numéricos mostram que, para os óleos e condições ambientais testadas, o Arabian Extra-Light apresentou maior taxa de dissolução, em torno de 0,5% do volume total de óleo derramado (Figura 52).

Figura 52: Curvas de dissolução dos óleos testados em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C e vento constante em 1 m/s.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

O modelo de referência ADIOS2 não tem uma formulação específica para tratar a dissolução, impossibilitando assim, a realização de testes estatísticos para analisar os resultados.

Analisando os resultados de dissolução, com base nas equações propostas (equação 23 e 57), compreende-se rapidamente que a aplicabilidade dessas equações nas formulações propostas pelos modelos, é praticamente nula, uma vez que, a dimensão dos seus resultados é muito inferior às outras formas de perda de massa (evaporação e dispersão), não apresentando assim, compreensão significativa para analisar o comportamento da mancha.

Alterando a abordagem proposta usualmente para descrever a dissolução, podemos analisar o mesmo efeito a partir do ponto de vista de impacto ao meio ambiente, e não mais como, apenas intemperismo da mancha, para tanto, podemos reescrever a equação 57 da seguinte maneira (equação 67):

$$\frac{d S_d}{A_s} = f_s S_0 K_d e^{at} dt \quad (67)$$

Expressando a área da mancha (A_s) em termos de área unitária, e reagrupando a equação, temos (equação 68):

$$dS_d = f_s (S_0 e^{at}) K_d dt \quad (68)$$

Onde:

S_d é a taxa de dissolução por unidade de área (g/h/m²).

$S_0 e^{at}$ é o termo de decaimento da dissolução (envelhecimento) da mancha em função ao período de exposição.

$K_d dt$ é a velocidade da transferência de massa (m/h) pelo tempo (m).

Considerando que, a água imediatamente abaixo da mancha (até ~ 5 m de profundidade) esteja se movimentando junto com a mancha, podemos conhecer a profundidade da dissolução (P_d) a partir da aplicação da equação básica da velocidade (equação 69):

$$\frac{d P_d}{d t} = K_d \quad (69)$$

Ao reaplicar (69) em (68), temos:

$$\frac{d S_d}{d P_d} = f_s S_0 e^{\alpha t} \quad (70)$$

A equação (70) passa a descrever a concentração do óleo dissolvido (g/m^3) abaixo da mancha até uma profundidade P_d . A equação (70) pode ser discretizada por componente do óleo (i), com teor (T), com diferentes taxas de solubilidade específica (E), com relação à solubilidade do óleo (S_0), resultando na equação 71.

$$\frac{d S_d^i}{d P_d} = f_s T^i E^i S_0 e^{\alpha t} \quad (70)$$

Onde:

T^i é o teor mássico (conteúdo) do componente i no óleo derramado (adimensional)

E^i é o incremento da dissolução do componente i perante a dissolução média do óleo derramado (adimensional)

A publicação de Lynch (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015) apresenta alguns termos de incremento de dissolução para os compostos mais comuns (Tabela 37), bem com a solubilidade de alguns dos óleos mais comuns (Tabela 38).

O óleo *Arabian Ligth* possui um teor mássico de 39% de compostos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno, etc) de acordo com a base de dados do ADIOS2 (LEHR, JONES, *et al.*, 2002). Com o fator de incremento para os componentes aromáticos (Tabela 37), a solubilidade do óleo *Arabian Ligth* (Tabela 38) sendo aplicada na equação 70, é possível realizar algumas análises ambientais apresentadas na Figura 53.

Tabela 37: Incremento no fator de solubilidade do óleo derramado.

Tipo de Componente	Fator de Incremento (E)
Alcanos (pentano, octano)	1,4
Cicloalcanos (ciclopentano, ciclooctano)	1,4
Aromáticos (benzeno, tolueno)	2,2
Alcenos (penteno, deceno)	1,8

Adaptado de: Particle in the Coastal Ocean: Theory and Applications (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

Tabela 38: Solubilidades mássica em água destilada.

Tipo de Óleo	Solubilidade S_0 (kg/m ³)
Gasolina Premium	0,112
Diesel	0,003
Alberta	0,025
Arabian Light	0,019
Arabian Medium	0,018
Fuel Oil N°. 2	0,003
Bunker C	0,006

Adaptado de: Particle in the Coastal Ocean: Theory and Applications (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015).

Figura 53: Curvas de dissolução dos óleos Arabian Light em 120h de simulação com temperatura constante em 18° C e vento constante em 1 m/s.

Visualização e análise de dados: (<http://ferret.pmel.noaa.gov>)

Vieira (VIEIRA, 2004) conduziu um estudo de mortalidade do crustáceo *Metamysidopsis elongata atlantica*, coletado entre 0,5 e 1,5 metros de profundidade, no litoral de Santa Catarina, estabelecendo que a mortalidade desse organismo é iniciada em 0,025 g/m³ de benzeno dissolvido na água (CENO – Concentração de Efeito Não Observado), sendo que, a mortalidade total desses organismos é atingida em 0,20 g/m³ de benzeno dissolvido (CEO – Concentração de Efeito Observado) e o CL50 (mortalidade de 50% dos espécies) é atingido em 0,1 g/m³ (VIEIRA, 2004).

Analisando os gráficos da Figura 53, conhecendo os valores de CENO, CL50 e CEO, o STFM pode ser utilizado para estimar a perda de espécies sensíveis ao componente químico nas primeiras camadas abaixo da superfície. Com base nos resultados do experimento de Vieira (VIEIRA, 2004), para o estudo numérico conduzido (Figura 53) a perda de 50% da população do crustáceo *Metamysidopsis elongata atlantica* habitando o

primeiro metro da coluna de água ocorre em aproximadamente 4 dias (100 horas), sendo que, a mortalidade total deverá ocorrer em menos de 6 dias (140 horas).

A equação proposta aqui é uma estimativa bastante simplificada para determinar o impacto ambiental pelos compostos dissolvidos, mas é bastante utilizável para estimativas iniciais de perda de vida marinha, podendo ser utilizado em análises qualitativas, com por exemplo índices de exposição ou susceptibilidade de espécies em determinados locais.

Apenas para exemplificar a aplicação direta dessa equação, de maneira bastante conservadora, e permitir uma melhor avaliação espacial das grandezas descrita, pode-se estimar que, por exemplo, um derramamento de 400 m^3 de óleo, formando uma mancha de $0,1 \text{ mm}$, cobriria uma área de 4 km^2 , contaminando, apenas com benzeno, e apenas pela dissolução, aproximadamente, $6 \times 10^6 \text{ m}^3$ de água, equivalente à água superficial de até $1,5 \text{ m}$ de profundidade, de uma parte do canal de Ilhabela (Figura 54).

Figura 54: Exemplo das dimensões de contaminação da água superficial por benzeno, desconsiderando a movimentação da mancha devido à ação do vento e da corrente de superfície.

Visualização e análise de dados: (<https://www.google.com.br/intl/pt-PT/earth/>)

6.3.8 Comparação com trajetórias de boias de deriva

As simulações de trajetória realizadas com o STFM foram comparadas com trajetórias de boias de deriva do programa GOOS Brasil, localizadas no Oceano Atlântico Sul.

Os dados de boias de deriva pertencem ao projeto PNBOIA e foram obtidas diretamente do site (<http://www.goosbrasil.org/pnboia/>, última visita em: 16/10/2017).

As trajetórias de deriva das boias também foram utilizadas nos testes de sensibilidade espacial e temporal do modelo e dos campos hidrodinâmicos. Os testes de sensibilidade temporal foram conduzidos avançando um passo de tempo do campo hidrodinâmico a cada teste (nesse caso, um passo de tempo de saída do HYCOM equivale a 24 horas).

Os testes de sensibilidade espacial foram conduzidos avançando um elemento de grade do campo hidrodinâmico em cada direção (Norte, Sul, Leste, Oeste) para cada teste (nesse caso, um elemento de grade do HYCOM equivale a 10~12 km).

As configurações do modelo utilizadas nessa simulação foram diferentes das anteriores, a interpolação *Nearest Neighbor* (NOAA, 2002) foi substituída pela interpolação Bilinear (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015) devido à desnecessidade de comparar os resultados com o GNOME (NOAA, 2012).

O teste de sensibilidade do passo de tempo foi realizado com lançamentos no mesmo instante e posição das boias, mas aumentando significativamente o passo de tempo a cada teste.

As boias de deriva (B116359, B127028 e B132756) utilizadas nesse estudo foram lançadas pela Marinha do Brasil nos anos de 2015 e 2016 (Tabela 39), estando em operação na porção central do Oceano Atlântico Sul até a última visualização (nov/2017) do site do GOOS Brasil (Figura 55), com mais de 10 mil km de deriva oceânica percorrida (Tabela 39).

Tabela 39: Dados de entrada dos testes de sensibilidade e comparativos com boias de deriva oceanográficas

BOIAS	DATA DE LANÇAMENTO	POSIÇÃO DE LANÇAMENTO	TRAJETÓRIA DE DERIVA ATÉ NOV/2017
B116359	03/05/2015	31,76° S e 14,62° W	11607 km
B127028	13/10/2015	36,41° S e 51,61° W	15375 km
B132756	04/01/2016	65,69° S e 56,35° W	14920 km

Fonte: PNBOIAS (<http://www.goosbrasil.org/pnboia/>, última visita em: 10/11/2017)

Figura 55: Boias de deriva em operação até novembro de 2017 (em azul, à esquerda), boias de deriva selecionadas para esse estudo (em roxo, à direita), boias fixas fundeadas na costa brasileira (em vermelho, ao centro).

Fonte: GOOS Brasil: (<http://www.goosbrasil.org/pnboia/dados/>)

Os testes foram conduzidos utilizando o *Arabian Medium Crude Oil* como componente de um pequeno derramamento de 5 bbl (para manter a dimensão da mancha comparável à dimensão de uma boia), contando com 10 partículas lagrangeanas por barril, colocadas apenas para dar estabilidade numérica ao centroide da mancha no cálculo do espalhamento e difusão (Tabela 40).

Tabela 40: Dados de entrada dos testes de sensibilidade e comparativos com boias de deriva oceanográficas

DADOS DE ENTRADA	VALOR INICIAL
Volume derramado	5 bbl
Elementos Lagrangeanos	50
Boia B116359	31,763° S e 14,622° W
Boia B127028	34,033° S e 35,789° W
Boia B132756	34,724° S e 24,577° W
Início da simulação	01/06/2017 às 0h01
Teste de Sensibilidade Temporal	Lançamento +0, +1, +2 +3 dias
Teste de Sensibilidade Espacial	Lançamento +0,1°N; +0,1°S; +0,1°E; +0,1°W
Teste de Passo de Tempo	1, 5, 15 e 60 min
Duração das Simulações	480 h
Interpolação dos Campos Ambientais	Bilinear no espaço e Linear no tempo
Modelo Hidrodinâmico	HYCOM: 1/12°
Modelo Atmosférico	GFS: 0,5°
Temperatura da água	18° C
Tipo de óleo	<i>Arabian Medium Crude Oil</i>
Grau API	29,5
DENSIDADE (g/cm ³)	0,8732
VISCOSIDADE (m ² /s)	1,6E-05

Fonte: PNBOIAS (<http://www.goosbrasil.org/pnboia/>, última visita em: 16/10/2017)

Os testes de sensibilidade da trajetória resultantes da variação do período de lançamento em +0, +1, +2 e +3 dias (Figura 56 até Figura 61) mostram bastante variação entre as trajetórias das manchas iniciadas juntamente com a boia (D+0), com um dia de atraso (D+1), com dois dias de atraso (D+2) e com três dias de atraso (D+3).

Os campos hidrodinâmicos estão disponíveis com frequência diária, logo, é razoável pressupor que os campos de corrente são disponibilizados com essa frequência pois, em oceano aberto, mudam muito pouco ao longo do período de 24h, sendo admissível que, nesse intervalo, a interpolação linear é suficiente para descrever as correntes no ponto do elemento Lagrangeano.

O resultado esperado seriam trajetórias razoavelmente semelhantes, com um certo distanciamento no espaço, mas foram observadas trajetórias consideravelmente diferentes nos resultados obtidos. Aparentemente, os campos hidrodinâmicos utilizados estão representando espacialmente bem as condições da corrente de superfície, mas essa primeira análise permite questionar se a frequência diária é adequada para representar temporalmente os campos hidrodinâmicos de superfície nesse tipo de aplicação.

Além da questão da resolução temporal, verifica-se que, mesmo nas simulações iniciadas em D+0, a trajetória de deriva da mancha foi significativamente diferente da trajetória da boia de deriva, mostrando que, ou o campo hidrodinâmico está inadequado espacialmente (diferente da corrente real), seja na direção ou na energia do modelo (muita velocidade da corrente).

Uma evolução possível para minimizar essas diferenças entre as trajetórias simuladas e as trajetórias observadas é incluir um termo de segunda ordem (aceleração) na equação da advecção, ou ainda, diminuir mais o fator de peso do vento no cálculo da trajetória, pois esse efeito já está razoavelmente incluso na corrente de superfície pelo modelo hidrodinâmico (nesse caso, o HYCOM).

As boias de superfície possuem uma certa área de arraste ao vento (efeito vela), que poderia ser uma fonte de discrepância nos resultados, porém as boias também possuem uma certa massa abaixo da linha da água que lhe confere certa inércia ao vento e uma energia de momento da corrente. Esses dois efeitos são bem pequenos e, aparentemente, acabam se cancelando, tornando sua influência praticamente desprezível para trajetórias em análise de campo afastado.

Figura 56: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio temporal inicial, tomando como referência a trajetória da boia B116359.

Figura 57: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B116359 por ocorrência de um desvio temporal inicial.

As simulações realizadas a partir da posição inicial da boia B116359 mostram um afastamento contínuo e constante entre as derivas simuladas para uma pequena mancha de óleo e a deriva observada para a boia (Figura 57).

Esse resultado mostra que os lançamentos ocorreram em uma posição inicial pouco turbulenta, e que, dentro de um certo padrão de escoamento primário, todas as simulações assumiram uma trajetória razoavelmente similar, sendo que, as manchas derramadas primeiro obtiveram mais energia da corrente, assumindo trajetórias maiores (Figura 56).

A primeira simulação realizada (D+0) mostra que, de fato, a trajetória das machas assume velocidades bem maiores que a trajetória das boias (Figura 56).

As simulações realizadas a partir da posição inicial da boia B127028 mostram uma significativa discrepância entre os resultados das simulações, sendo que, as simulações iniciais (D+0 e D+1) apresentaram trajetórias completamente opostas à trajetória de deriva observada pela boia (Figura 58).

Considerando que o campo hidrodinâmico é razoavelmente estável temporalmente (ou ao menos deveria ser), esse tipo de resultado mostra uma zona de lançamento bastante turbulenta, cuja a posição do vórtice e as direções da corrente de superfície se alternam a cada intervalo de tempo de entrada dos dados hidrodinâmicos (Figura 58), ficando ainda mais evidente nas curvas de afastamento/aproximação das trajetórias (Figura 59).

As simulações realizadas a partir da posição inicial da boia B132756 mostram uma condição de lançamento estável com escoamento principal bem definido (Figura 60) e curvas de afastamento assumindo uma certa estabilidade ao longo da simulação (Figura 61).

Os resultados das simulações a partir da posição da boia B132756 apresentam as condições esperadas (ou desejadas) de estabilidade temporal dos modelos numéricos, mas que não foram observadas nas demais simulações.

A melhoria das simulações de derramamento de óleo passa, essencialmente, por aprimorar as equações de transporte (uma equação de advecção de segunda ordem, com algum efeito de atrito para desacelerar um pouco a mancha) e por campos hidrodinâmicos com mais resolução temporal.

Figura 58: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio temporal inicial, tomando como referência a trajetória da boia B127028.

Figura 59: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B127028 por ocorrência de um desvio temporal inicial.

Figura 60: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio temporal inicial, tomando como referência a trajetória da boia B132756.

Figura 61: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B132756 por ocorrência de um desvio temporal inicial.

Os testes de sensibilidade da trajetória resultantes da variação da posição do lançamento em um elemento de grade do modelo hidrodinâmico (10~12 km) nas quatro direções cardeais em $+0,1^\circ$ N; $+0,1^\circ$ S; $+0,1^\circ$ E; $+0,1^\circ$ W (Figura 62 até Figura 67) mostram bastante variação entre as trajetórias das manchas iniciadas na mesma posição e instante da boia (D+0) e nas demais posições distanciadas em $0,1^\circ$.

Os campos hidrodinâmicos possuem resolução espacial ($1/12^\circ$) bem superior à resolução usualmente disponível para os campos meteorológicos globais ($0,5^\circ$), permitindo assim, uma melhor representatividade dos vórtices e meandros das correntes de superfície, sendo bastante adequado para simulações em oceano aberto, e para servir como dados de entrada de modelos costeiros. Com essa resolução espacial, e tomando como base o modelo GNOME (NOAA, 2002), que utiliza método de interpolação espacial *Nearest Neighbor* (ou seja, sem interpolação), é razoável pressupor que os campos de corrente possam ser adequadamente utilizados com uma interpolação simples, tal qual Bilinear no espaço, sendo suficiente para descrever as correntes no ponto do elemento Lagrangeano.

O resultado esperado seriam trajetórias razoavelmente semelhantes, com um certo distanciamento no espaço, mas foram observadas trajetórias consideravelmente diferentes nos resultados obtidos (Figura 62 até Figura 67). Aparentemente, o modelo se mostrou muito sensível às variações espaciais dos campos hidrodinâmicos utilizados, e a interpolação Bilinear (4 elementos) não conseguiu amortecer suficientemente essa instabilidade inicial para estabilizar as trajetórias. Atualizações futuras do modelo deverão contar com interpolações maiores (9 e 16 elementos).

Nas simulações iniciais, o modelo se mostrou mais sensível às pequenas variações (~10 km) na posição inicial de lançamento do que nas variações consideravelmente maiores do momento de lançamento (24 h = 1 intervalo de tempo de entrada do modelo hidrodinâmico). As questões levantadas quanto a trajetória de deriva da mancha significativamente da boia de deriva, mostrando que, ou o campo hidrodinâmico está inadequado espacialmente (diferente da corrente real), seja na direção ou na energia do modelo, acabam potencializadas pelos resultados de sensibilidade espacial.

Os métodos de interpolação com fatores de peso (bicúbico ou inverso do quadrado da distância) não devem ser eficazes para as instabilidades encontradas, pelo contrário, devem anular o efeito de amortecimento obtido pelo uso de mais elementos, por isso, esses métodos não estão previstos de serem incorporados no modelo.

Figura 62: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio espacial inicial, tomando como referência a trajetória da boia B116359.

Figura 63: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B116359 por ocorrência de um desvio espacial inicial.

Figura 64: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio espacial inicial, tomando como referência a trajetória da boia B127028.

Figura 65: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B127028 por ocorrência de um desvio espacial inicial.

As simulações realizadas a partir da variação da posição inicial no entorno da boia B116359 mostram um afastamento contínuo e constante entre as derivas simuladas para uma pequena mancha de óleo e observada para a boia (Figura 63).

Esse resultado deveria mostrar que os lançamentos ocorreram em uma posição inicial pouco turbulenta, e dentro de um certo padrão de escoamento primário, mas ao observar o gráfico das trajetórias (Figura 62) verifica-se que as manchas iniciadas com espaçamento de $+ 0,1^\circ$ W e $+ 0,1^\circ$ E apresentaram trajetórias mais condizentes com a deriva da boia do que as manchas iniciadas em $+ 0,1^\circ$ N e $+ 0,1^\circ$ S, mesmo todos os lançamentos ocorrendo à mesma distância do ponto de origem (início da trajetória da boia).

As simulações que assumiram uma trajetória razoavelmente similar apresentaram mais velocidade de deriva do que a boia, assumindo assim trajetórias maiores e aumentando a distância da posição final (Figura 62).

As simulações que assumiram trajetórias distintas da deriva da boia apresentaram velocidades de deriva reduzidas, assumindo assim trajetórias menores e uma variação horizontal significativa no campo de velocidade da corrente de superfície (Figura 62).

As simulações realizadas a partir da posição inicial da boia B127028 mostram uma significativa discrepância entre os resultados das simulações, sendo que, as simulações apresentaram trajetórias completamente opostas, demonstrando grande sensibilidade do modelo de transporte ao cisalhamento horizontal do campo de corrente e ao efeito de bifurcação (divergência) do escoamento principal (Figura 64).

Considerando que o campo hidrodinâmico é razoavelmente estável, esse tipo de resultado mostra uma zona de lançamento bastante turbulenta, cuja a posição do vórtice e as direções da corrente de superfície se alternam à cada poucos elementos de grade, quando se afasta um pouco do escoamento principal (Figura 64), ficando ainda mais evidente nas curvas de afastamento/aproximação das trajetórias (Figura 65).

As simulações realizadas a partir da posição inicial da boia B132756 mostram uma condição de lançamento estável com escoamento principal bem definido (Figura 66) e curvas de afastamento assumindo uma certa estabilidade ao longo da simulação (Figura 67).

Figura 66: Teste de sensibilidade na trajetória final de deriva por ocorrência de um desvio espacial inicial, tomando como referência a trajetória da boia B132756.

Figura 67: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B132756 por ocorrência de um desvio espacial inicial.

Os resultados das simulações a partir da posição da boia B132756 apresentam as condições esperadas (ou desejadas) de estabilidade espacial dos modelos numéricos, mas que não foram observadas nas demais simulações.

A melhoria das simulações de derramamento de óleo passa, também, por aprimorar os métodos de interpolação dos campos ambientais utilizados como dados de entrada dos modelos de transporte.

As simulações realizadas com alteração de passo de tempo (1, 5, 15 e 60 min) mostraram uma característica já bastante conhecida dos modelos Lagrangeanos, a estabilidade numérica (Figura 68 até Figura 73).

Nos resultados das simulações fica evidente que existe uma diferença sensível entre utilizar o passo de tempo de 1 min para os demais passos de tempo, mas que, acima de 1 min (e até 60 min), o passo de tempo escolhido não incrementa o erro de trajetória da simulação numérica (Figura 68 até Figura 73).

O passo de tempo igual à 1 min se mostrou bem mais sensível aos vórtices e meandros das correntes de superfície do que os demais passos de tempo, em alguns casos, mantendo a trajetória de deriva aprisionada dentro do vórtice (Figura 70).

Os resultados das simulações mostram que o passo de tempo não foi determinante ocasionar para as diferenças encontradas entre as trajetórias simuladas e observadas, sendo portanto, resultados dos dados de entrada (campos hidrodinâmicos) e da formulação da advecção.

Os resultados mostram ainda, que o passo de tempo de 1 min pode apresentar uma melhoria na representatividade do transporte da mancha de óleo, mas que, para valores acima de 1 min, é praticamente indiferente os efeitos do passo de tempo escolhido no resultado da simulação.

Os gráficos de distância com relação à trajetória da boia mostram que praticamente não ocorreram discrepâncias entre as distâncias resultantes de cada um dos passos de tempo simulados, mostrando que a trajetória de deriva se manteve similar no espaço e no tempo para cada um dos valores testados (Figura 69 até Figura 73). A interpolação linear no tempo contribuiu para esse resultado, outros tipos de interpolação (inverso do quadrado ou cúbica) resultariam em discrepâncias maiores entre os resultados nos diversos passos de tempo.

Figura 68: Teste de sensibilidade na trajetória por alteração no passo de tempo interno do modelo de transporte, tomando como referência a trajetória da boia B116359.

Figura 69: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B116359 por ocorrência de alteração no passo de tempo interno do modelo.

Figura 70: Teste de sensibilidade na trajetória por alteração no passo de tempo interno do modelo de transporte, tomando como referência a trajetória da boia B127028.

Figura 71: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B127028 por ocorrência de alteração no passo de tempo interno do modelo.

Figura 72: Teste de sensibilidade na trajetória por alteração no passo de tempo interno do modelo de transporte, tomando como referência a trajetória da boia B132756.

Figura 73: Distanciamento da posição da mancha de óleo à deriva com relação à trajetória da boia B132756 por ocorrência de alteração no passo de tempo interno do modelo.

7 Conclusões

O trabalho desenvolvido nessa tese de doutorado conseguiu atingir todos os objetivos propostos inicialmente com um razoável grau de sucesso e confiabilidade nos resultados e algoritmos desenvolvidos.

Os modelos encontrados na literatura – Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013) e Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) – e tomados como base para o desenvolvimento de algoritmos se mostraram bastante adequados para a descrição do problema proposto (determinação de trajetória de deriva e intemperismo de óleo derramado na superfície oceânica), assim como os testes estatísticos utilizados para verificar os resultados (CHANG e HANNA, 2004).

Os modelos utilizados como referência – GNOME (NOAA, 2012) e ADIOS2 (NOAA, 1994) – são clássicos e bastante confiáveis, sendo que, sua utilização permitiu verificar os resultados e ajustar os algoritmos desenvolvidos, mas esses dois modelos (GNOME e ADIOS2) estão bastante defasados para os desafios atuais, o que acabou prejudicando um pouco a evolução da tese. As versões do WebGnome (NOAA OR&R, 2017), previstas para 2017 e 2018 devem mitigar um pouco essa defasagem, mas ainda ficam bastante aquém de modelos hidrodinâmicos com módulos acoplados, tais como, MOHID (<http://www.mohid.com/>), SISBAHIA (<http://www.sisbahia.coppe.ufri.br/>) e DELFT (<https://oss.deltares.nl/web/delft3d>).

A proposta inicial era de aproveitar os algoritmos desenvolvidos com base na literatura escolhida – Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) – para desenvolver o código do STFM – Spill, Transport and Fate Model, principal objetivo desse trabalho, mas foi aproveitado muito pouco desses três modelos devido ao lançamento dos livros de Fingas (FINGAS, 2011) e Lynch (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015), que detalharam melhor as equações existentes e trouxeram equações não utilizadas até então.

As equações dessas publicações – Fingas (FINGAS, 2011) e Lynch (LYNCH, GREENBERG, *et al.*, 2015) – foram adicionadas ao código do STFM, fazendo com que os modelos iniciais – Wang (WANG, SHEN e ZHENG, 2005), Stringari (STRINGARI, MARQUES, *et al.*, 2013), Zadeh (ZADEH e HEJAZI, 2012) – fossem utilizados como fontes de comparação de resultados e não mais como premissas de desenvolvimento.

O código do STFM foi testado perante os outros códigos desenvolvidos (Wang, Stringari e Zadeh) e perante os modelos de referência (GNOME e ADIOS2), atendendo aos critérios de validação propostos por Chang e Hanna (CHANG e HANNA, 2004),

demonstrando assim, que o código desenvolvido funciona de acordo com as premissas propostas e atende ao objetivo de simular eventos de derramamento de petróleo sobre a superfície oceânica, com determinação de trajetória de deriva e intemperismo do óleo derramado.

Os resultados de trajetória de deriva de mancha de óleo apresentados pelo STFM – Spill, Transport and Fate Model foram comparados com as posições das boias de deriva do programa PNBOIAS (<http://www.goosbrasil.org/pnboia/dados/>), sendo verificadas inconsistências entre os trajetos. Esse resultado demonstra que ainda existem possibilidades de melhorias nos modelos que tratam desse assunto, ou seja, os algoritmos existentes ainda não são suficientes para a plena descrição da trajetória e dos campos hidrodinâmicos (forçantes ambientais).

Os experimentos numéricos e estudos de caso foram realizados para a costa SE do Brasil e para a porção central do Oceano Atlântico Sul, de acordo com a proposição inicial. Os resultados dos experimentos numéricos mostraram que o modelo possui capacidade para realizar simulações computacionais para essa região, incorporando todas as características locais (condições geomorfológicas) e campos ambientais necessários (oceânicos e atmosféricos).

O modelo foi desenvolvido no conceito de modelo-caixa, sendo cada partícula uma caixa com seu próprio balanço de massa, as potencialidades dessa abordagem são enormes, pois permite o tratamento diferenciado de cada parte da mancha ao longo de toda sua extensão. Isso é principalmente interessante em regiões estuarinas e localidades com forte gradiente horizontal de vento de superfície e temperatura.

As equações que tratam as partículas Lagrangeana contemplaram toda a parte da física do movimento da mancha (advecção, espalhamento mecânico/gravitacional e difusão), permitindo assim, descrever tanto o comportamento de campo próximo quanto a trajetória de campo afastado da mancha de óleo.

O STFM não foi testado para movimentação vertical e derramamentos subsuperficiais pois o modelo de referência – GNOME (NOAA, 2012) – não possui essa capacidade e a plataforma utilizada para acesso aos dados – GOODS (GNOME Online Oceanographic Data Server), site: <https://gnome.orr.noaa.gov/goods> (último acesso em 16/10/2017) – não fornece dados hidrodinâmicos tridimensionais no espaço, mas, mesmo assim, o código do STFM já foi desenvolvido para descrever o movimento horizontal e vertical na coluna de água das porções de óleo submersas.

Os dados de corrente de superfície são fornecidos pelo GOODS em frequência diária (ou seja, um campo hidrodinâmico a cada 24h). Esse é um fator limitante que desestimula o

uso do pacote GOODS/GNOME, principalmente para simulações em regiões costeiras, restringindo assim o melhor uso do pacote apenas para simulações de campo afastado em mar aberto.

Os limitados campos de entrada fornecidos pelo GOODS não foram capazes de representar adequadamente as trajetórias das boias de deriva, mas foram adequados para o propósito principal desse trabalho (elaboração, calibração e validação de um modelo de dispersão de óleo).

Os dados meteorológicos utilizados com 0,5° de resolução espacial e 6h de resolução temporal são grosseiros para esse tipo de análise, assim como, a resolução temporal de 24h para o modelo hidrodinâmico.

Os modelos físico-químicos utilizados no STFM funcionaram acoplados aos modelos de transporte, incluindo todos os principais intemperismos (evaporação, alteração da densidade do óleo residual pela perda das frações evaporadas, emulsificação, alteração da densidade da mancha em emulsão, alteração da viscosidade da emulsão, dispersão vertical de frações do óleo na coluna de água e dissolução de componentes solúveis e previsão de toxicidade).

Infelizmente o ADIOS2 (NOAA, 1994) possui poucas saídas com resultados de intemperismo, abordando apenas as principais alterações físico-químicas e inviabilizando a realização de testes estatísticos para todas as equações, portanto, foram testadas apenas as principais alterações das características do óleo, sendo que, as alterações físico-químicas secundárias (decorrentes das principais, exemplo, aumento da densidade decorrente da evaporação das frações mais leves), foram consideradas válidas por similaridade dos resultados dos testes estatísticos das alterações primárias.

Todos os testes numéricos, sejam estes com campos ambientais do GFS, HYCOM, ou teóricos (homogêneos), foram realizados com dados de entrada e saída em NETCDF, permitindo assim que o STFM trabalhe lendo diretamente as saídas do HYCOM, do GFS e do WRF, sem necessidade de programas auxiliares ou de conversão.

O STFM demonstrou capacidade de lidar com os diferentes tipos de óleo existentes na costa brasileira, sendo testado para óleos extra-leves, leves, médios e pesados, abrangendo assim, todo o espectro de óleos utilizados no Brasil, e de possibilidades de derramamento, pois, ainda que as plataformas de Santos e Campos não produzam todos esses tipos de óleo, eles acabam sendo importados e transportados pela costa para usos específicos.

8 Perspectivas

O STFM foi desenvolvido para ser um modelo completo e versátil capaz de simular derramamentos de óleo em superfície e em profundidade, nas mais diversas condições ambientais e com os mais diversos tipos de óleos, porém, os modelos ambientais utilizados para obter as forçantes não atendem as condições necessárias para o pleno desenvolvimento do STFM, dessa forma, o próximo passo do desenvolvimento do modelo é acoplar o STFM com modelos hidrodinâmicos tridimensionais capazes de representar as condições em oceânicas com maior resolução espacial e temporal, tais como, MOHID (<http://www.mohid.com/>), SISBAHIA (<http://www.sisbahia.coppe.ufrj.br/>) e DELFT (<https://oss.deltares.nl/web/delft3d>).

Esses modelos já possuem modelos de partículas integrados aos seus códigos, dessa forma, a contribuição do acoplamento do STFM a esses modelos decorre das atualizações realizadas na parte química do modelo (intemperismo) e do tratamento das partículas como modelo-caixa e balanço de massa.

A parte primária do intemperismo (evaporação, emulsificação e dissolução) decorre diretamente das parametrizações da área da mancha, portanto, ao utilizar os modelos de partículas integrados ao hidrodinâmico, é esperada uma resolução melhor da evolução da área e, como consequência disso, uma resolução melhor na parte físico-química.

A abordagem de modelo-caixa na qual cada elemento Lagrangeano tem seu próprio balanço de massa deverá contribuir significativamente para descrição de acidentes com derramamentos de petróleo e derivados em ambientes contidos, tais como baías e estuários, com forte gradiente horizontal dos campos ambientais, sendo que essas condições são melhores representadas em modelos hidrodinâmicos como MOHID, SISBAHIA, DELFT, e etc.

Os diversos tipos de petróleos extraídos nas bacias de Campos e Santos ainda não estão plenamente descritos nos modelos como uma base de dados robusta e unificada, isso pode ser feito através das fichas FISPQ e das composições desses óleos, permitindo ao STFM uma melhor representatividade da condição brasileira em casos de derramamento oriundo da extração *offshore*.

Referências

- AAMO, O. M.; REED, M.; DOWNING, K. **Oil spill contingency and response (OSCAR) model system**: sensitivity studies. International Oil Spill Conference. Ft. Lauderdale, FL: [s.n.]. 1997.
- ABREU, V. S. Geologic Evolution of Conjugate Volcanic Passive Margins: Pelotas Basin (Brazil) and Offshore Namíbia (Africa): Implication for Global sea-Level Changes. **Tese de Doutorado**, Houston, Texas, USA, p. 354, 1998.
- AGÊNCIA PETROBRÁS. Petrobras chega à marca de 225 operações de transferência de petróleo entre navios na Baía de Ilha Grande. **Revista On-line da Agência Petrobrás - Sala de Imprensa**, 2015. ISSN http://www.agenciapetrobras.com.br/Materia/ExibirMateria?p_materia=977305.
- ANDERSON, C. M.; MAYERS, M.; LA BELLE, R. **Update of Occurrence Rates for Offshore Oil Spills**. OCS Report - BOEM 2012-069 & BSEE 2012-069. 2012.
- ANP. **Estatística de produção por campo**. Agência Nacional do Petróleo. [S.l.]. 2017. (<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>).
- BARATA, C. et al. Predicting single and mixture toxicity of petrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons to the copepod *Oithona davisae*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 2005.
- BEYER, J. et al. Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, n. 1, p. 28-51, 15 Setembro 2016.
- BLECK, R. An oceanic general circulation model framed in hybrid isopycnic-Cartesian coordinates. **Ocean Modelling**, v. 4, p. 55-88, 2002.
- BOBRA, M. **A Study of the Evaporation of Petroleum Oils**. Ottawa: Manuscript Report Number EE-135, Environment Canada, 1992.
- BOMMELÉ. A Simple Computer Model for the Behavior of an Oil Spill at Sea. **Report No. 4**, Rijkswaterstaat, n. North Sea Directorate, 1985.
- BUCHANAN, I.; HURFORD, N. Methods for Predicting the Physical Changes in Oil Split at Sea. **Oil & Chemical Pollution**, v. 4, n. 4, p. 311-328, 1988.
- BUIST, I. A.; TWARDUS, E. M. In-situ burning of uncontained oil slicks. **Proceedings of the 7th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar.**, p. 127-154, 1984.

- CALIXTO, P. S. **Vórtices da Corrente de Contorno Oeste Profunda do Atlântico ao largo da costa leste brasileira - Dissertação de Mestrado**. São Paulo: Instituto Oceanográfico , 2016.
- CARVALHO, J. D. S. D. **Variabilidade de longo-termo do transporte da Corrente do Brasil ao longo de 30° S - Um estudo numérico - Dissertação de Mestrado**. São Paulo: Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 2014.
- CAVALCANTI, I. F. D. A. et al. **Tempo e clima no Brasil**. São Paulo: Oficina de textos, 2009.
- CHANG, H. K. et al. Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos. **Revista Brasileira de Geociências** **38(2)**, p. 29-46, 2008.
- CHANG, J. C.; HANNA, S. R. Air quality model performance evaluation. **Meteorology and Atmospheric Physics** **87 (1)**, p. 167-196, 2004.
- COELHO, A. C. C. C. Risco operacional no descomissionamento de unidade marítima fixa de exploração e produção de petróleo. **Dissertação de Mestrado**, Niterói, 2010.
- COHEN, Y.; MACKAY, D.; SHIU, W. Y. Mass transfer rates between oil slicks and water. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 58, p. 569-574, 1980.
- COSTA, A. D. S.; ALBAGLI, S. **O regime de informação da indústria de petróleo e gás natural brasileira**. In: Encontro Nacional de Pesquisa em Ciência da Informação, 17, Anais. Salvador, Bahia: UFBA. 2016. p. 20.
- DELVIGNE, G. A. L.; SWEENEY, C. E. Natural dispersion of oil. **Oil and Chemical Pollution** **4**, p. 281-310, 1988.
- DODGE, F. T. et al. **Revision and experimental verification of the hazard assessment computer system models for spreading, movement, dissolution and dissipation of insoluble chemicals spilled onto water**. [S.l.]: Contractor report CG-D-35-83, DTIC Document, v. 1, 1983.
- DUTRA, L. M. M. **Ciclones subtropicais sobre o Atlântico Sul: análise da estrutura dinâmica de eventos**. São Paulo, SP: Dissertação apresentada ao Departamento de Ciências atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, 2012.
- EDINGER, J. E. Generalized Environmental Modeling System for Surfacewaters (GEMSS). **I.J.E. Edinger Associates. Wayne, PA**, 2006.
- FAY, J. A. The spread of oil slicks on calm sea. **Oil on the Sea**, 1969.
- FAY, J. A. Physical processes in the spread of oil on a water surface. **Proceedings of the Joint Conference on the Prevention and Control of Oil Spills**, Washington, p. 463-467, 1971.

- FERREIRA, H. O.; CABRAL, A.; SOUZA JUNIOR, Á. **An application of worst case scenario concept in oil spill response planning for offshore drilling operation in Brazil**. International Oil Spill Conference. Washington, DC: IOSC - International Oil Spill Conference. 2003. p. 371-376.
- FERREIRA, M. B. **Caracterização da Água Modal Subtropical na região da Confluência Brasil-Malvinas - Tese de Doutorado**. São Paulo: Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 2017.
- FINGAS, M. The evaporation of oil spills: prediction of equations using distillation data. **Proceedings of the 20th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP). Technical Seminar. Environment Canada**, p. 1-20, 1997.
- FINGAS, M. Evaporation of oil spills: development and implementation of new prediction methodology. **Spill Science and Technology Bulletin (in press)**, 1999.
- FINGAS, M. Oil spill science and technology. **Prevention, Response and Clean-up**, Boston, 2011. ISBN: 978-1-85617-943-0.
- FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Formation of water-in-oil emulsions and application to oil spill modelling. **Journal of Hazardous Materials** **107**, p. 37-50, 2004.
- FISCHER, H. B. et al. Mixing in Inland and Coastal Waters. **Academic Press**, New York, NY, p. 483, 1979.
- FRENCH MCCAY, D. P. et al. Technical Reports for Deepwater Horizon Water Column Injury Assessment – WC_TR14: Modeling Oil Fate and Exposure Concentrations in the Deepwater Plume and Cone of Rising Oil Resulting From the Deepwater Horizon Oil Spill. **DWH NRDA Water Column Technical Working Group Report**, South Kingstown, 2015.
- GALT, J. A.; OVERSTREET, R. Development of spreading algorithms for the response options calculator (ROC), by Genwest Systems, Inc. **Genwest Technical Publication 11-003**, 2011.
- GARSHELIS, D. L. Sea otter mortality estimated from carcasses collected after the Exxon Valdez oil spill. **Conservation Biology**, p. 11:905-916, 1997.
- GUIGUE, C. et al. Occurrence and distribution of hydrocarbons in the surface microlayer and subsurface water from the urban coastal marine area off Marseilles, Northwestern Mediterranean Sea. **Marine Pollution Bulletin** **62**, p. 2741-2752, 2011.
- GUO, W. J.; WANG, Y. X. A numerical oil spill model based on a hybrid method. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 5, p. 726-734, 2009.
- HEITKAMP, M. A.; JOHNSON, B. T. Impact of an oilfield effluent on microbial activities in a Wyoming River. **Canada Journal of Microbiology**, p. 30:786-792, 1984.

- HOROWITZ, A.; ATLAS, R. M. Response of microorganisms to an accidental gasoline spillage in Arctic freshwater ecosystem. **Applied Environmental Microbiology**, p. 33:1252-1258, 1977.
- HOULT, D. P. Oil spreading on the sea. **Annual Review of Fluid Mechanics**, p. 341-367, 1972.
- HOWLETT, E. Technical manual: COZOIL for Windows. **Report to US Minerals Management Service**, Anchorage, AK, Contract No. 98-0014, 1998.
- HUANG, J. C. A review of the state-of-the-art of oil spill fate/behavior models. **Oil Spill Conference**, Portsmouth, Rhode Island, 1983.
- HUANG, J. C.; MONASTERO, F. C. Review of the State-of-the Art of Oil Spill Simulation Models. **Final Report Submitted to the American Petroleum Institute, by Raytheon Ocean Systems Co.**, East Providence, R.I., 1982.
- JOHANSEN, O.; BRANDVIK, P. J.; FAROOQ, U. Droplet breakup in subsea oil releases - part 2: predictions of droplet size distributions with and without injection of chemical dispersants. **Marine Pollution Bulletin**, n. 73, p. 327-335, 2013.
- JOHANSEN, O.; REED, M.; BODSBERG, N. Entrainment revisited. **Journal of Marine Pollution Bulletin**, 2015.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.02.026>.
- JONES, R. K. A simplified pseudo-component oil evaporation model. **Proceedings of the 20th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP). Technical Seminar. Environment Canada**, p. 43-61, 1997.
- KENNISH, M. J. Poly-nuclear aromatic hydrocarbons. **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects.**, p. 133-181, 1992.
- KHELIFA, A.; FINGAS, M.; BROWN, C. Effects of dispersants on Oil-SPM aggregation and fate in US coastal waters. **University of NH Coastal Response and Research Center**, Durham, NH, 2010.
- KHELIFA, A.; HILL, P. S.; LEE, K. A comprehensive numerical approach to predict oil-mineral aggregate (OMA) formation following oil spills in aquatic environments. **Proceedings of the 2005 International Oil Spill Conference**, Washington D.C., 2005.
- KOLPACK, R. L.; PLUTCHAK, N. B.; STEARNS, R. W. Fate of Oil in a Water Environment—Phase II, a Dynamic Model of the Mass Balance for Released Oil. **Publication 4313**, Washington, D.C., 1977.
- LEHR, W. et al. Revisions of the ADIOS oil Spill Model. **Environmental Modelling & Software**, p. 191-199, 2002.
- LEHR, W. J. et al. A new technique to estimate initial spill size using a modified Fay-type spreading formula. **Marine Pollution Bulletin** 15, p. 326-329, 1984.

- LEITÃO, P. Modelo de Dispersão Lagrangeano Tridimensional. **Dissertação de Mestrado**, Lisboa, 1996.
- LI, P. et al. Offshore oil spill response practices and emerging challenges. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, p. 6-27, 2016.
- LI, P. et al. Offshore oil spill response practices and emerging challenges. **Marine Pollution Bulletin**, n. 110, p. 6-27, 2016.
- LI, Z.; FRENCH MCCAY, D. Review of hydrocarbon biodegradation rates for use in modeling oil fate in seawater. **RPS ASA Group**, Wakefield, RI., 2016.
- LYNCH, D. et al. Particle in the Coastal Ocean: Theory and Applications. **Cambridge University Press**, n. Kindle Edition, 2015.
- MACHADO, L. G. Evolução morfo-tectônica do alto de Florianópolis que segmenta as bacias de Santos e Pelotas, margem sudeste da costa brasileira. **Dissertação de Mestrado**, 2010.
- MACKAY, D.; PATERSON, S.; TRUDEL, K. A Mathematical Model of Oil Spill Behavior. **Environmental Protection Service Fisheries and Environment Canada**, 1980.
- MATTOS, R. A. Feições de meso e grande escalas da corrente do Brasil ao largo do sudeste brasileiro. **Dissertação de Mestrado**, 2006.
- MILANI, E. J. et al. Petróleo na margem continental brasileira: Geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Revista Brasileira de Geofísica** **18(3)**, p. 351-396, 2000.
- MONSON, D. H. et al. Could residual oil from the Exxon Valdez spill create a long term population "sink" for sea otters in Alaska? **Ecological Applications**, p. 2917-2932, 2011.
- NOAA. Automated Data Inquiry for Oil Spills. **User's Manual, NOAA/HAZMAT Response and Assessment Division, Seattle, Washington**, 1994.
- NOAA. GNOME User's Manual, 2002. Hazardous Materials Response Division, National Oceanic and Atmospheric Administration office of Response and restoration (HAZMAT), 2002.
- NOAA. **General NOAA Operational Modeling Environmental (GNOME) Technical Documentation**. Seattle, Washington. 2012.
- NOAA OR&R. WebGNOME User Manual. **WebGNOME User Manual**, 2017.
Disponível em: <<http://gnome-stage.orr.noaa.gov/doc/index.html>>. Acesso em: 01 ago. 2017.
- NORTH, E. W. et al. Vertical swimming behavior influences the dispersal of simulated oysters larvae in a coupled particle-tracking and hydrodynamic model of Chesapeake Bay. **Mar. Ecol. Prog. Ser.**, v. 359, p. 99-115, 2008.

- ODOKUMA, L. O.; WILLIAMS, J. O. A mathematical model incorporating the influence of biodegradation on the fate of simulated oil spill in Brackish aquatic system. **British Journal of Environment and Climate Change** **2(1)**, p. 73-98, 2012.
- OLIVEIRA, A. I. A. D. **Análise técnico-econômica da injeção de CO₂ em reservatórios com características do pré-sal brasileiro.** , **Dissertação de Mestrado**. Natal, RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN - CT - CCET - PPGCEP, 2016.
- OVSSENKO, S. N.; ZATSEPA, S. N.; IVCHENKO, A. A. Modeling of oil spills and estimate of risk impact on a marine environment. **Proceedings of State Oceanographic Institute**, 2005.
- PAYNE, J. R. et al. Integration of Suspended Particulate Matter and Oil Transportation Study. **U.S. Minerals Management Service**, Anchorage, Alaska, USA, v. Report No. MMS 87-0083, n. Final Report, 1987.
- PEACOCK, T.; DABIRI, J. Introduction to focus issue: Lagrangian coherent structures. **Chaos**, v. 20, n. 017501, 2010.
- PELLIZZON, M. M. Caracterização das unidades sísmicas, processos sedimentares e idade do cânion Almirante Câmara, Bacia de Campos. **Dissertação de Mestrado**, 2005.
- PETERSON, R. G.; STRAMMA, L. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. **Progress in Oceanography** **26 (1)**, p. 1-73, 1991.
- PURNELL, K. **Are HNS spills more dangerous than oils spills?** Conference Proceedings Interspill. Marseille: [s.n.]. 2009.
- RASMUSSEN, D. Oil Spill Modeling-a Tool for Cleanup Operations. **Proceedings, 1985 Oil Spill Conference**, Los Angeles, California, p. 243-249, 1985.
- REBOITA, M. S. et al. Climatological features of cutoff low systems in the Southern Hemisphere. **Journal of Geophysical Research**, n. 115, 2010. ISSN D17104.
- REED, M. et al. Oil spill modeling toward the close of the 20th century: Overview of the state-of-art. **Spill Science and Technology Bulletin**, 1999.
- REED, M.; GUNDLACH, E.; KANAY, T. A coastal zone oil spill model: development and sensitivity studies. **Oil and Chemical Pollution** **5 (6)**, p. 411-449., 1989.
- RIAZI, M. R.; ALENZI, G. A mathematical model for the rate of oil spill disappearance from seawater for Kuwaiti crude and its products. **Chemical Engineering Journal**, **73**, p. 161-172, 1999.
- RIAZI, M. R.; ROOMI, Y. A. A model to predict rate of dissolution of toxic compounds into seawater from oil spill. **International Journal of Toxicology**, **27**, p. 379-386, 2008.

- RICE, S. D. Comparative toxicities of petroleum hydrocarbons in marine organisms. **Proceedings of the NOAA conference on fate and effects of petroleum hydrocarbons in marine ecosystems and organisms**, Seattle, Washington, 1976.
- ROBERTS, S.; EVERSON, R. **Independent Component Analysis: Principles and Practice**. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- ROGOWSKA, J.; WOLSKA, L.; NAMIESNIK, J. Impacts of pollution derived from ship wrecks on the marine environment on the basis of s/s "Stuttgart" (Polish coast, Europe). **Science of the Total Environment**, n. 408, p. 5775-5783, 2010.
- SANTOS, M. D. et al. Incidentes de descarga de óleo, substâncias nocivas ou perigosas na bacia de Campos: uma análise do método de análise preliminar de risco. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações**, v. 15, n. 1, p. 94-105, jan./jul. 2017, 2017.
- SHEN, H. T.; YAPA, P. D. A simulation model for oil slick transport in lakes. *Water Resour. Res.* 23. **Water Resour. Res.** 23, 1987.
- SHEN, H. T.; YAPA, P. D.; PETROSKI, M. E. **Simulation of Oil Slick Transport in Great Lakes Connecting Channels**. Report Nos 86-1 to 4. ed. Potsdam, NY: Department of Civil and Environmental Engineering, Clarkson University, v. I-IV, 1986.
- SILVEIRA, I. C. A. D. O sistema de corrente do Brasil na bacia de Campos, RJ. **Tese de livre docência**, São Paulo, 2007.
- SILVEIRA, I. C. A. D. et al. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. **Revista Brasileira de Oceanografia** 48(2), p. 171-183, 2000.
- SILVEIRA, I. C. A.; MIRANDA, L. B.; BROWN, W. S. On the origins of the North Brazil Current. **Journal of Geophysics Research** 99 (C11), p. 22501-22512, 1994.
- SOARES, F. L. M. Estudo da circulação oceânica superficial na costa sudeste do Brasil através de modelagem hidrodinâmica. **Dissertação de mestrado - COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 2014.
- SOUZA FILHO, A. M. D. **Planos nacionais de contingência para atendimento a derramamento de óleo: Análise de países representativos das américas para implantação no caso do Brasil**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, v. Dissertação de Mestrado, 2006.
- SPAULDING, M. L. State of the art review and future directions in oil spill modeling. **Marine Pollution Bulletin**, n. 115, p. 7-19, 2017.
- SPAULDING, M. L.; ODULO, A.; KOLLURU, V. S. A hybrid model to predict the entrainment and subsurface transport of oil. **Proceedings of the 15th Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar**, 1992.

- SPIES, R. B. et al. **The effects of the Exxon Valdez Oil Spill on the Alaskan Coastal environment**. Proceedings of the Exxon Valdez oil spill symposium. AFS Symposium 18. Bethesda, Maryland, USA: American Fisheries Society. 1996. p. 1-16.
- SPRINGER. **Fortran 2003 Handbook, from Springer, provides the complete syntax, features and procedures for Fortran 2003**. [S.l.]: [s.n.], 2003.
- STIVER, W.; MACKAY, D. Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. **Environmental Science and Technology** **18**, p. 834-840, 1984.
- STOLZENBACH, K. D. et al. A review and evaluation of basic techniques for predicting the behavior of surface oil slicks. **Report No. 222**, Cambridge, Massachusetts, 1977.
- STRAMMA, L. Geostrophic transport of the South Equatorial Current in the Atlantic. **Journal of Marine Research** **49 (2)**, p. 281-294, 1991.
- STRINGARI, C. E. et al. Modeling an oil spill along the southern brazilian shelf: Forcing characterization and its influence on the oil fate. **International Journal of Geosciences** **(4)**, p. 397-407, 2013.
- TKALICH, P. A CFD solution of oil spill problems. **Environmental Modelling and Software**, v. 21, n. 2, p. 271-282, 2006.
- VIANELLO, R. L.; ALVES, A. R. **Meteorologia Básica e Aplicações**. 2a Edição. ed. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1991.
- VIEIRA, C. D. S. **Toxicidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos do Petróleo sobre Metamysidopsis elongata atlantica (Crustacea: Mysidacea)**. Florianópolis, Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, v. Dissertação de Mestrado, 2004.
- WALLCRAFT, A. J.; METZGER, E. J.; CARROLL, S. N. **Software Design Description for the HYbrid Coordinate Ocean Model (HYCOM) Version 2.2**. Naval Research Laboratory. Arlington, VA, p. 149. 2009. (NRL/MR/7320--09-9166).
- WANG, S. D.; SHEN, Y. M.; ZHENG, Y. H. Two-dimensional numerical simulation for transport and fate of oil spills in seas. **Ocean Engineering** **(32)**, p. 1556-1571, 2005.
- WESSEL, P.; SMITH, W. H. F. A Global Self-consistent, Hierarchical, High-resolution Shoreline Database. **Journal of Geophysical Research**, v. 101, n. #B4, p. 8741-8743, 1996.
- WOOLGAR, L. **Assessing the increasing risk of marine oil pollution spills in china**. International oil spill conference. Savannah, GA, USA: International Conference Proceedings. 2008.

YNOUE, R. Y. et al. **Meteorologia: Noções Básicas**. São Paulo: Oficina de Textos, 2017. ISBN: 987-85-7975-263-6.

ZADEH, E. S.; HEJAZI, K. Eulerian Oil Spills Model Using Finite-Volume Method with Moving Boundary and Wet-Dry Fronts. **Modelling and Simulation in Engineering**, p. 7, 2012.

ZELENKE, B. et al. General NOAA Operational Modeling Environment (GNOME) Technical Documentation. **U.S> Dept. of Commerce, NOAA Technical Memorandum NOS OR&R 40.**, Seattle, 2012.

ZHAO, L. et al. A-DROP: a predictive model for the formation of oil particle aggregates (OPAs). **Marine Pollution Bulletin**, 2016. 10.1016/j.marpolbul.2016.02.057.