



Modelação Numérica de Derrames de Hidrocarbonetos no Mar: Aproximação Lagrangeana do Transporte

Sérgio Bruno N. RIBEIRO E SILVA (Licenciado)

Tese para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica

Orientador: Dr.Ramiro Joaquim de Jesus Neves Júri: Dr. Ramiro Joaquim de Jesus Neves, Dr. Carlos António Pancada Guedes Soares, Dr. José Simão Antunes do Carmo

Julho 1997





A figura representa a evolução de uma mancha de 1.000 m^3 de crude no estuário do Tejo nos minutos 1, 100, 500, 650 e 720 após o derrame.

à minha mulher, à Aninhas. « Defender e melhorar o Meio Ambiente para as gerações presentes e futuras tornou-se para a Humanidade um objectivo primordial, uma tarefa cuja realização obrigará a coordenar e harmonizar os seus objectivos com os objectivos fundamentais já fixados de Paz e Desenvolvimento Económico e Social do Mundo inteiro»

> Da Declaração de Estocolmo Sobre o Meio Ambiente 16 de Junho de 1972

Agradecimentos

No final do presente trabalho tenho imenso gosto em fazer alguns agradecimentos às pessoas que de uma forma mais directa me ajudaram a realizá-lo:

- o Professor Ramiro Neves (Instituto Superior Técnico), na qualidade de coordenador da tese de mestrado e que desde o início depositou confiança na minha pessoa para uma tarefa difícil e ao mesmo tempo estimulante,

- o colega Eng.º Ricardo Miranda (Instituto Superior Técnico) pelas ajudas importantes nas tarefas de programação e ligação ao modelo hidrodinâmico,

- o colega Eng.º Paulo Chambel (Instituto Superior Técnico) pelas ajudas nas simulações do modelo hidrodinâmico,

- o colega Eng.º João Pedro Delfino (Instituto Superior Técnico) pelas ajudas importantes nas tarefas de pós-processamento de dados,

- o Ten. Chumbinho (Instituto Hidrográfico) pelas ajudas e disponibilidade nas fases de estudo das matérias de oceanografia física,

 a Eng^a Marilena Costa (Serviço de Combate à Poluição no Mar por Hidrocarbonetos -D.G.M.) pelas facilidades concedidas na recolha bibliográfica.

Abstract

In this paper, the OILSPILL model for the forecast of the behaviour of hydrocarbons in the sea surface following a oil spillage is described as a function of time and space. The model proposed was primarily developed from mathematical formulations for oil spreading and weathering processes, which were originally generated for the Mu-Slick (Management Unit of the Mathematical Model of the North Sea and Scheldt Estuary) model. OILSPILL model was then linked to another bidimensional hydrodynamic model integrated in the vertical direction (MOHID), which generates the required hydrodynamic data for the Lagrangian transport approach.

The paper provides a basic description of the problem of a oil spillage at sea, including detection, contention and recovery of the oil spilled, as an introduction to the issue. This is followed by a mathematical description of physical and chemical oil transformation processes (including evaporation, natural dispersion, dissolution, emulsion on water, changes sea-air processes), predicting the way it evolves as time elapses.

Solutions for spreading process, using the cylindrical slick form assumption are obtained recurring to numerical integration of 2nd order implicit differential equations using Runge-Kutta 4th order method. The drift of the spill is obtained as the combined vectorial effect of sea current and a wind-induced component of current using Hoult approach, for transportation of Lagrangian tracer on sea.

Finally, from simulation results conclusions are drawn that this model supports the main aspects currently known about oil slick evolution at sea.

KEYWORDS:

- Hydrocarbons,
- Hydrodynamics,
- Oil,
- Pollution,
- Sea,
- Spillage.

Resumo

O objectivo fundamental do presente trabalho, é descrever o modelo previsional em termos espacio-temporais de derrames de hidrocarbonetos no mar OILSPILL.

O modelo que é proposto foi desenvolvido a partir da formulação matemática para os processos de espalhamento e envelhecimento dos hidrocarbonetos, originalmente criada para o modelo Mu-Slick (Management Unit of the Mathematical Model of the North Sea and Scheldt Estuary), com as devidas alterações, tendo sido posteriormente acoplado ao modelo hidrodinâmico bidimensional integrado na vertical (MOHID) para processamento de dados hidrodinâmicos necessários à modelação do transporte lagrangeano de particulas.

Inicialmente, é feita uma descrição sumária e um enquadramento das questões relacionadas com a problemática dos derrames de hidrocarbonetos no mar, seguindo-se uma descrição dos processos físico-químicos que condicionam a sua evolução (incluindo a evaporação, dispersão natural, dissolução, formação de emulsões e trocas directas mar-ar).

As soluções do processo de espalhamento (assumindo a aproximação da mancha cilíndrica) são conseguidas através da integração numérica de equações diferenciais de 2^a ordem implícitas, utilizando o método de Runge-Kutta de 4^a ordem. O processo de transporte é reduzido a uma soma vectorial das componentes de corrente e componente induzida pelo vento seguindo a formulação de Hoult, para o transporte de um traçador lagrangeano no mar.

Finalmente, a partir das simulações realizadas conclui-se que o modelo contempla os aspectos actualmente conhecidos sobre a evolução de uma mancha de petróleo derramado no mar.

PALAVRAS-CHAVE:

- Derrame,
- Hidrocarbonetos,
- Hidrodinâmica,
- Mar,
- Óleo,
- Poluição.

Índice

Capítulo 1. Introdução 1 2. 3 Derrames de hidrocarbonetos A introdução de hidrocarbonetos no meio marinho 2.1. 3 2.1.1. Perdas por transporte 3 4 2.1.2. Derrames acidentais por petroleiros 2.1.3. 4 Fontes difusas 5 2.1.4. Descrição da situação nacional 5 Consequências ambientais dos derrames 2.2. 2.2.1. 6 Consequências de natureza física 2.2.2. Consequências de natureza biológica 6 2.2.3. Consequências para o Homem 8 2.3. Influência sobre a economia 8 2.4. Legislação nacional 9 2.5. Organizações nacionais responsáveis 10 2.6. Meios de detecção de derrames 10 2.6.1. Sensores de detecção aérea 10 2.6.2. Sensores remotos satélite 11 Meios de detecção nacionais 2.6.3. 12 Meios de combate à poluição: contenção e recolha de 2.7. 12 hidrocarbonetos 2.7.1. Meios mecânicos 13 2.7.2. Meios químicos 13 2.7.3. Meios biológicos 14 Meios de contenção e recolha existentes em Portugal 2.7.4. 14 2.8. Tratamento e eliminação de resíduos 14 2.9. O interesse dos modelos previsionais 15 З. Descrição matemática do transporte 16 3.1. Circulação da água à superfície 16 3.1.1. Efeitos do vento 16 3.1.2. Efeitos das vagas sobre a superfície da água 19 3.1.3. Circulação geral 20 3.2. Transporte dos HC's à superfície 21 3.2.1. Fontes móveis 21 Efeitos do vento 3.2.2. 21 3.2.3. Efeitos das vagas 24 3.2.4. 24 Efeitos das correntes 3.2.5. 25 Efeitos combinados do vento e das vagas 3.2.6. 27 Combinação dos termos de transporte 3.2.7. Efeitos da força de Coriolis 28 3.3. Modelação do transporte dos HC's à superfície no modelo 29 hidrodinâmico bidimensional integrado na vertical

4.	Descrição matemática do espalhamento natural	30
4.1.	Gravidade específica	31

Página

4.2. 4 2	Tensão superficial	34 25
4.3. 44	Tensão de corte na zona interfacial óleo-água	30 36
4.5.	Influência da viscosidade interna	43
4.6.	As diferentes fases do espalhamento	49
4.7.	Equação do espalhamento do OILSPILL	53
5.	Descrição matemática do envelhecimento	56
5.1.	Evaporação	59
5.2.	Trocas directas mar-ar	60
0.3. 54	Dispersao	61
5.5.	Recuperação mecânica	62
5.6.	Emulsão	63
5.7.	Balanço total do derrame	64
5.8.	Alterações de densidade	65
5.9. 5.10.	Alterações da tensão de superfície Alterações da viscosidade	66 67
6.	Simulações no OILSPILL e MOHID	68
6.1.	Simulação teórica no OILSPILL	68
6.2.	Simulações de um traçador lagrangeano no estuário do Tejo	81
6.2.1.	Derrame de 30.000 m ³ de crude	83
6.2.2.	Derrame de 1.000m [°] de crude	84
0.3. 6.3.1	Evolução das propriedades físico-químicas do bieo Evolução das propriedades físico-químicas dos 1 000 m ³	00 86
0.0.1.	de óleo derramado	00
6.3.2.	Evolução das propriedades físico-químicas dos 30.000 m ³	89
	de óleo derramado	
7.	Conclusões e sugestões	94
7.1.	Conclusões	94
7.1.1.	Conclusões da recolha bibliográfica	94 05
7.1.2. 72	Sugestões para o futuro	90 96
1.2.		00
	Referencias	99
	Anexo I - Características dos hidrocarbonetos	102
1.	Origem	102
2.	Nomenclatura dos principais produtos petrolíferos	102
3. 2 1	Composição química	103
32	Compostos sulfurosos	104
3.3.	Elementos metálicos	106
4.	Propriedades físico-químicas	106
4.1.	Ponto de ebulição	106
4.2. 4.2	Ponto de inflamação	107
4.3. 4 4	Densidade (gravidade especifica) Tensão superficial	107 108
4.5.	Viscosidade	108
4.6.	Ponto de vertimento	109
4.7.	Solubilidade	109

4.8. 4.9.	Mistura água-hidrocarbonetos Tabelas de características	110 110
	Anexo II - Deduções de fórmulas	112
	Anexo III - Estrutura do programa	120
1.	Estrutura do programa	120
2.	O modelo numérico	121
3.	Dados de entrada do programa	123
3.1	Dados introduzidos pelo utilizador	123
3.2.	Dados lidos no OilParam.CMB	124
4.	Dados de saída do programa	124
5.	Ficheiros gráficos	125

Capítulo 1

Introdução

A capacidade de acompanhar e prever o comportamento do óleo derramado no mar é uma preocupação geral das autoridades responsáveis, motivada pelas consequências ecológicas e económicas associados a este tipo de poluição.

Existe a possibilidade de seguir remotamente a evolução de uma mancha através de sensores aéreos e de satélite, capazes de fornecerem informações importantes acerca do estado de um derrame de óleo. No entanto, se as autoridades quiserem optimizar as possíveis acções de contenção e recolha, elas também irão necessitar de saber qual o comportamento aproximado nas horas subsequentes, a um derrame. Para tal, é necessário pelo menos obter soluções numéricas aproximadas das variáveis de estado dos derrames em termos espacio-temporais.

O modelo previsional de óleo derramado (OILSPILL) aqui proposto é uma ferramenta criada para atingir tal objectivo. Através da ligação deste a um modelo hidrodinâmico (MOHID), é então possível prever o comportamento do óleo derramado. Os principais processos de transformação modelados são: transporte, espalhamento, e envelhecimento (que inclui a evaporação, dispersão natural, dissolução, emulsão, trocas directas mar-ar e alterações das propriedades físico-químicas). Estão também incluídas opções interactivas como seja o caso da utilização de dispersantes químicos e meios mecânicos ou oleofílicos de recuperação.

O modelo foi desenvolvido a partir da formulação matemática para os processos de espalhamento e envelhecimento dos hidrocarbonetos, criada para o modelo MU-SLICK (Management Unit of the Mathematical Model of the North Sea and Scheldt Estuary). O acoplamento ao modelo hidrodinâmico MOHID (Modelo Hidrodinâmico do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico) permite a utilização de um campo de velocidades qualquer e ainda a consideração da mancha constituída por um grande número de partículas elementares, as quais são advectadas por um modelo lagrangeano.

Com o presente trabalho julga-se ter contribuído para a melhoria do conhecimento na área da modelação de derrames de hidrocarbonetos, disponibilizando um modelo operacional, adaptado a um modelo de transporte nacional, capaz de fornecer resultados fiáveis. Efectivamente, na última reunião dedicada ao uso de modelos previsionais de análise de riscos ambientais, organizada pela Environmental Assesment and Monitoring Committee (ASMO), com participação nacional já tinha sido

notada essa carência. Acrescentando-se o facto de, actualmente, o Serviço de Combate à Poluição no Mar por Hidrocarbonetos (SCPMH), estar dotado de dois programas previsionais, o EUROSPILL.2 e o ELSA, o primeiro fornece dados relativos à deriva e propriedades do óleo derramado, e o segundo dados relativos a propriedades de produtos químicos, que se julga insuficiente, pois em ambos os programas os dados relativos às condições meteorológicas e hidrodinâmicas são introduzidos pelo utilizador. Desta forma, os resultados são pouco fiáveis, pelo menos em termos de advecção das manchas de petróleo, por não haverem entradas permanentemente actualizadas.

No capítulo dois deste trabalho será feita uma descrição sumária e um enquadramento das questões relacionadas com a problemática dos derrames de hidrocarbonetos. Seguindo-se três capítulos, onde será feita a descrição matemática da advecção das manchas de hidrocarbonetos no meio marinho, e a descrição dos processos físicos e químicos que condicionam a sua evolução. Por último segue-se mais um capítulo de apresentação dos resultados para uma simulação teórica dos processos de envelhecimento, alterações das propriedades físico-químicas e espalhamento, e resultados de aplicações no estuário do Tejo.

Este trabalho é finalizado com breves apontamentos de conclusões e sugestões para os trabalhos futuros.

Capítulo 2

Derrames de hidrocarbonetos

2.1. A introdução de hidrocarbonetos no meio marinho

Os hidrocarbonetos presentes no meio marinho têm várias origens possíveis, sendo algumas delas naturais. A maior parte é, contudo introduzida através da poluição.

Será portanto oportuno, antes de mais apresentar alguns dados relativos aos hidrocarbonetos que são introduzidos nos oceanos, anualmente.

A melhor estimativa para as quantidades totais de hidrocarbonetos entrados por ano no meio marinho indica cerca de *3,2* milhões de toneladas. A maioria provêm de esgotos urbanos e industriais. Os derrames acidentais de navios, incluindo as plataformas de exploração atingem cerca de *0,47* milhões de toneladas, que poderá não representar uma grande quantidade se tivermos em conta a produção mundial anual de *3* biliões de toneladas, metade das quais é transportada por mar.

Os quantitativos entrados no meio marinho provenientes das diversas fontes são os seguintes [33]:

Descargas urbanas/industriais	- 37%
Atmosféricas	- 9%
Acidentes com petroleiros	- 12%
Operações com navios	- 33%
Fontes naturais	- 7%
Exploração/produção	- 2%

2.1.1. Perdas por transporte

Dos 1,47 milhões de toneladas que constituem as perdas anuais no mar devidas ao transporte, parte como 0,7 milhões de toneladas representam carga residual (que não é removida durante as operações de descarga) dependendo a sua percentagem da carga, do conteúdo parafínico e viscosidade do produto inicial [33].

Durante as operações de limpeza de tanques e de deslastragem muitos destes produtos podem ser lançados borda fora, a menos que sejam tomadas precauções para reter os resíduos a bordo.

Desenvolvimentos recentes tais como o SBT (tanques de lastro segregados), o COW (lavagem com crude) e o LOT (carga a topo) têm contribuído para a redução da poluição operacional provocada por petroleiros.

Deve ser dada grande importância ao apetrechamento dos portos com facilidades de recepção adequadas de resíduos, águas de lastro sujo e resíduos oleosos dos espaços de máquinas dos navios, visto representarem cerca de *300.000* toneladas das perdas no mar por ano [33].

2.1.2. Derrames acidentais por petroleiros

O seu contributo anual é de 400.000 toneladas [33].

A sua análise revela que 75% deles ocorrem nos portos em operação de rotina com carga, descarga e abastecimento, sendo as quantidades derramadas normalmente pequenas (<7 ton). As provenientes dos acidentes tais como colisões e encalhes são cerca de 10% do total, mas nestes casos as quantidades derramadas são, em média muito maiores (cerca de 700 ton.).

Apesar das quantidades derramadas anualmente o ambiente marinho tem tido capacidade de assimilar os hidrocarbonetos, uma vez que o volume total de água no planeta é cerca de *1.340* milhões de quilómetros cúbicos e que os produtos derramados sofrem um certo número de transformações físicas e químicas, algumas das quais conduzem ao seu desaparecimento da superfície do mar.

2.1.3. Fontes difusas

As águas residuais das refinarias e outras industrias costeiras são as principais fontes terrestres. No entanto, outras fontes difusas, tais como os óleos queimados (usados) que são descarregados nos sistemas de esgoto e os provenientes da rede de estradas também devem ser incluídas. Comparativamente, os hidrocarbonetos que são levados para a atmosfera e depois se precipitam no mar são os menos significativos. Mas é difícil a obtenção de uma estimativa dos fluxos de hidrocarbonetos nesse ciclo numa escala global. Acrescenta-se que a maior parte da poluição marinha proveniente da atmosfera está relacionada com os gases de evacuação dos motores de combustão interna.

2.1.4. Descrição da situação nacional

Apesar de não haver dados disponíveis sobre os quantitativos nacionais, convém salientar que o risco de uma ocorrência de derrames petrolíferos na costa portuguesa é acrescido devido a:

- intenso tráfego marítimo nela verificado, salientando-se que em média passam diariamente cerca de 70 navios nos corredores de tráfego, 12 dos quais são navios petroleiros, Instituto Hidrográfico [13].
Em 1989, cerca de 30% do total de crude transportado por via marítima transitou ao longo da costa portuguesa, tendo sido, no mesmo ano, movimentados nos portos nacionais cerca de 30 milhões de toneladas de hidrocarbonetos.

exposição da costa portuguesa a um regime de ventos predominantes dos quadrantes N/NW e
 S/SW, acrescido de um regime de correntes superficiais dominantes que se orientam num sentido
 N/S com aproximações ao litoral nos meses de Inverno, Instituto Hidrográfico [14].

Acrescenta-se que Portugal é um país energicamente dependente da importação de crude, transformando-o posteriormente nos vários produtos derivados, que são em parte movimentados através dos outros portos do Continente e Regiões Autónomas, o risco da ocorrência de derrames será uma constante, principalmente nos terminais petrolíferos de Sines e Leixões.

Neste contexto, a utilização deste modelo previsional para obtenção de dados relativos a um derrame é eficiente, exceptuando-se os casos de grandes derrames de crude próximo da costa litoral. Como foi o caso de Sines em 1990, em que um navio tanque encalhou muito próximo da costa e o crude derramado atingiu *15 Km* de praia sem que houvesse tempo para utilizar o modelo.

2.2. Consequências ambientais dos derrames

Os produtos petrolíferos que entram no meio marinho têm efeitos distintos, consoante as suas próprias composições, concentrações e os elementos do meio que são considerados. Os mecanismos de acção tóxica são os que se encontram mais dependentes da composição do petróleo. A toxicidade das diversas fracções de poluentes está directamente relacionada, a curto prazo com os produtos destilados, a longo prazo com os produtos de acção lenta, e de um modo secundário relaciona-se com os produtos degradados biologicamente pela acção das bactérias ou por processos físico-químicos.

A poluição petrolífera manifesta-se através da modificação das condições do meio e pode traduzir-se em:

- transformações da composição química do meio e alteração das suas propriedades físicas,
- destruição mais ou menos importante do capital nutricional da biomassa,
- perigo para a saúde do homem e para algumas das suas actividades,
- modificações do equilíbrio biológico do meio.

2.2.1. Consequências de natureza física

Os hidrocarbonetos influenciam directamente o meio marinho no sentido físico do termo. Visto que, as trocas gasosas são perturbadas pela presença de uma camada de poluente na superfície. Os processos de autodepuração são desse modo reduzidos. A esta diminuição devemos também juntar o consumo acrescido de oxigénio pelos microorganismos para o seu desenvolvimento, dependendo da quantidade de matérias orgânicas biodegradáveis presentes. Este défice de oxigénio pode ainda ser suficiente para criar condições de vida anaeróbia, provocando a morte e o desaparecimento de certas espécies e permitindo a fermentação de resíduos orgânicos.

Na presença de hidrocarbonetos, a quantidade de resíduos orgânicos e a qualidade das radiações luminosas que atravessam o meio são modificadas, a absorção da maior parte do espectro situa-se na banda do ultravioleta (UV), provocando a redução da síntese clorofílica. A atenuação da luminosidade provocada, pode não ser grave quando a mancha se desloca no mar, mas em zonas mais ou menos fechadas ela é certamente importante. Os efeitos são por sua vez agravados pelo aumento da temperatura resultante da absorção da radiação solar.

2.2.2. Consequências de natureza biológica

Os efeitos do óleo no ambiente são variados e complexos. Alguns manifestam-se imediatamente, outros porém ao fim de um longo período. O grau de afectação é por isso diferente, quer para o reino animal, quer para o reino vegetal no mar, conforme se pode observar na tabela que se segue.

População	Sensibilidade	Efeitos Curto-prazo	Efeitos Longo-prazo
Pântanos	Variável, dependendo do	Cobertura das zonas	Restauração relativamente rápida (2 a 3
salgados ou	estado de crescimento	expostas provoca o sufoco.	anos) se a água for renovada e os
Flora estuaria	das plantas ou estação do	Impacto provocado pela	nutrientes fornecidos.
	ano.	passagem do pessoal e	
		equipamento.	
Molúsculos das	Geralmente alta.	Sufoco e envenenamento.	Acumulação nos organismos filtradores.
zonas inter-			Mesmo uma % baixa de HC's nos
marés			sedimentos implica que as espécies
			comerciais se tornem impróprias para
			consumo. Possibilidade de se fazer
			limpeza com água dependente do tempo
			de exposição. Decréscimo da reprodução.
Fauna fixada	Geralmente alta.	Sufoco e envenenamento.	Depende da duração do contacto. Em
nas rochas			áreas expostas a sensibilidade é menor
			porque a renovação e a limpeza são
			rápidas
Peixes	Baixa para adultos. Alta	Através do contacto directo	Feridas nos peixes que escavam mesmo
	para larvas e formas	com HC's: sufoco provocado	que os sedimentos se encontrem
	juvenis.	pela acção tensioactiva nas	ligeiramente poluídos.
		guelras. Os organismos	
		rapidamente abandonam	
		zonas poluídas.	
Aves	Variável (alta para as	Cobertura da plumagem,	Evacuação das aves das zonas poluídas.
	espécies que mergulham).	envenenamento por ingestão,	
		destruição dos ninhos e dos	
		ovos por contacto.	
Algas	Baixa.	Cobertura e queima dos	Geralmente a restauração é boa.
		tecidos, se houver contacto	
		directo com o produto.	

Tab. 2.2.1. Efeitos ambientais dos derrames de hidrocarbonetos [7].

No caso do óleo crude, as fracções mais voláteis e os compostos aromáticos são os mais tóxicos. Para os produtos refinados os efeitos mais nocivos resultam de produtos que apresentam um ponto de ebulição baixo, o petróleo contendo chumbo tetraetílico, é o mais tóxico seguido do querosene, gasóleo e fuel n.º 6 (ou bunker C).

2.2.3. Consequências para o Homem

Além da intoxicação directa através da inalação ou ingestão massiva de produtos do petróleo, o consumo de certos animais marinhos (peixes, crustáceos e mariscos) que estiveram em contacto com o óleo pode ser perigoso para o homem, através de efeitos cumulativos.

Contudo, na maior parte das vezes, os efeitos nocivos da poluição são sentidos indirectamente através do impacto económico e ecológico:

 prejuízos para os recursos biológicos; flora e fauna marítimas, consequentemente impedindo certas actividades marítimas,

- afectação de amenidades no âmbito do turismo que têm valor económico apreciável no nosso país,

- deterioração da qualidade da água do mar, afectando os seus múltiplos usos.

2.3. Influência sobre a economia

Serão excluídas as influências em sentido lato que visam os oceanos como um dos últimos recursos da humanidade, pois como já foi referido elas são difíceis de estimar.

Em termos restritos, um derrame de petróleo afecta todas as pessoas que exploram directamente os recursos marinhos. Assim, numa zona poluída, constata-se o desaparecimento do pescado, que morre e ainda os que partem à procura de águas mais apropriadas. As indústrias relacionadas com o mar também são geralmente afectadas, recordemos os casos das pisciculturas e do turismo.

No nosso país o turismo litoral e a pesca têm uma importância económica elevada, pelo que um derrame acidental de petróleo poderá ter consequências calamitosas.

Sobre os custos das operações de limpeza, segundo dados do SCPMH (relativos a 1994) foi referido que o custo da limpeza de maré negra provocada pelo derrame de *3.000* toneladas de crude "Arabian Light" ao largo de Leixões, foi de cerca de *6.231.000* escudos.

Perante a situação descrita, não deixa de ser importante mencionar a necessidade de se efectuar um levantamento minucioso das sensibilidades costeiras e demais áreas consideradas ecologicamente vulneráveis.

2.4. Legislação nacional

Em Portugal foi aprovado o Plano Mar Limpo (1993) [6] cujo carácter marcadamente operacional gerou outro documento denominado Plano Estratégico de Apoio ao Plano Mar Limpo. Poderão ser classificados como marcos significativos na problemática da prevenção e intervenção no caso da ocorrência de derrames de hidrocarbonetos e outras substâncias perigosas no mar e nas águas portuárias.

Para além do Plano Mar Limpo existem ainda os seguintes diplomas legais relacionados com esta área:

- Decreto-lei n.º 224/87 - Prevenção dos riscos de acidentes graves que possam ser causados por actividades industriais

- Decreto-lei n.º 74/90 - Qualidade da água

- Decreto-lei n.º 11/87 - Lei de bases do ambiente

- Decreto-lei n.º 74/90 - Lei de bases da protecção civil

- Decreto-lei n.º 113/91 - Protecção contra a poluição das águas, praias e margens

No plano internacional vários são os Acordos e Convenções assinados e ratificados pelo nosso país, destacando-se pela sua importância os seguintes:

 Acordo de Cooperação para a Protecção das Costas e Águas do Atlântico Nordeste Contra a Poluição (Acordo de Lisboa)

- Convenção sobre a Responsabilidade Civil pelos Prejuízos Devidos à Poluição por Hidrocarbonetos (CLC 1989)

Convenção para a Constituição de um Fundo Internacional para a Compensação pelos Prejuízos
 Devidos à Poluição por Hidrocarbonetos (FUND 1971)

- Convenção para a Prevenção da Poluição Marítima Causada por Operações de Imersão Efectuadas por Navios e Aeronaves (OSLO)

 Convenção para a Prevenção da Poluição Marinha Causada por Operações de Imersão de Detritos e Outros Produtos (LONDRES 1972)

- Convenção para a Prevenção da Poluição Marinha e Origem Telúrica (PARIS 1974)

- Convenção sobre a Intervenção em Alto Mar em Caso de Acidente que Cause ou Possa Vir a Causar Poluição por Hidrocarbonetos (INTERVATION 1969)

- Convenção da Prevenção da Poluição Provocada por Navios (MARPOL 73/78)

- Convenção sobre a Preparação, Combate e Cooperação Contra a Poluição por Hidrocarbonetos (OPRC 1990)

2.5. Organizações nacionais responsáveis

De acordo com as disposições do Plano Mar Limpo ficaram assim criadas uma comissão interministerial, constituída pelos Ministros da Defesa Nacional, da Administração Interna, do Ambiente e Recursos Naturais e do Mar, com funções de supervisão global de todo o sistema operacional agora institucionalizado e de definição das orientações necessárias à sua concretização, e um Sistema da Autoridade Marítima com missões de execução e resposta operacional a ocorrências.

2.6. Meios de detecção dos derrames

Para lutar eficazmente contra o perigo permanente que representa a poluição marítima por derrames de hidrocarbonetos é extremamente importante depois de detectar a existência da mancha, ser capaz de rapidamente e com precisão prever a sua localização e quais as transformações que os hidrocarbonetos sofrem ao longo do tempo. A teledetecção é uma técnica capaz de contribuir para este fim mas é de difícil utilização em condições atmosféricas desfavoráveis, que são as mais prováveis durante os acidentes no mar. No entanto em condições favoráveis a teledetecção permite definir as zonas afectadas, qual a extensão das manchas e pode ajudar a guiar os navios de combate à poluição. Os dados da teledetecção podem servir também de dados de entrada e verificação dos programas ou modelos de cálculo da deriva das manchas.

2.6.1. Sensores de detecção aérea

Têm sido desenvolvidos vários sensores para proceder à detecção, seguimento e quantificação do óleo derramado na água, alguns destes sensores podem ser usados mesmo em condições de visibilidade reduzida. No entanto, não existe um sensor único capaz de fornecer informações suficientes, sob todas as condições meteorológicas. Por este motivo é necessário combinar um conjunto de sensores diferentes capazes de formarem um sistema operacional. A combinação de sensores mais usual é constituída por câmaras de imagem térmica nas bandas do UV e IV e um radar lateral aéreo, também chamado radar sintético de aquisição.

O radar é particularmente útil para obter informações relativas a toda a extensão do derrame, apesar deste não conseguir fornecer informações sobre a espessura da mancha. O seu modo de funcionamento está ligado com o facto de se produzir um amortecimento da ondulação na área do derrame. O dispositivo emite radiação na banda das microondas e detecta as diferenças de sinal do eco proveniente da zona do derrame, comparativamente às outras zonas não afectadas. Consequentemente, este tipo de sensores são ineficientes em condições de mar calmo ou quando as condições de vento e correntes formem capilares semelhantes aos que se formam na superfície da

mancha. Contudo, o radar é capaz de detectar manchas de óleo em extensas áreas (para mais de 20 milhas de cada bordo da aeronave, quando equipado com antena dupla) e pode operar de noite e dia. Uma vantagem acrescida prende-se com o facto do sistema não ser afectado por condições meteorológicas adversas, como são os casos do nevoeiro e da neve.

Quanto à câmara de imagem térmica da banda IV, esta tem um campo de detecção muito menor e apesar de poderem operar à noite não podem ser operadas com nevoeiro ou neve. Estes dispositivos medem a radiação emitida do mar na banda de frequências de radiação térmica do infravermelho e desta forma detectam variações de temperatura à superfície da água. Como resultado, a medição não é específica do óleo, e por isso é necessária confirmação visual ou com a câmara de imagem térmica da banda dos UV. Contudo, a câmara de imagem térmica IV é capaz de fornecer informações relativas à espessura da mancha durante o dia devido às diferenças existentes na absorção da radiação, comparativamente com a água do mar.

Os sistemas de imagem térmica UV detectam as diferenças da radiação reflectida electromagnética na banda dos UV da superfície do mar, e por isso só podem ser operados durante o dia. Com este sistema conseguem-se detectar manchas de pequenas espessuras, inclusivamente, as películas de óleo de origem biológica.

Como seria esperado, são comercializados conjuntos combinados dos três sensores, em que se emprega, primeiramente o radar para as buscas largas de detecção da presença do óleo, e depois é confirmada com maior detalhe através das câmaras de imagem térmica IV e UV, e por último é conseguida informação a respeito da espessura com a câmara IV.

Por último, note-se que todas estas imagens e sinais podem ser relacionados com os instrumentos de navegação por forma a conseguir-se um registo permanente discriminativo, tal como acontece nos meios aéreos de vigilância nacional.

2.6.2. Sensores remotos satélite

Em 1972 foi lançado o primeiro satélite Landsat, o qual criou um desenvolvimento enorme dos sensores remotos satélite e das suas aplicações terrestres. No final dos anos 70 foram lançados três sensores satélite mais eficazes para as aplicações marinhas. Estes eram o Radiómetro Avançado de Alta Resolução (AVHRR), a Câmara a Cores da Zona Costeira e um conjunto de sensores de microondas a bordo do SEASAT. Actualmente, todos estes sensores ficaram inoperacionais, exceptuando o AVHRR que contínua em serviço.

Estes sensores são particularmente eficazes na monitorização de sedimentos em suspensão. Assim, as plumas são facilmente detectáveis através dos sistemas de imagem AVHRR, CZSC, Landsat e SPOT. No entanto, as concentrações da pluma são praticamente impossíveis de determinar. Comparativamente, um sistema de recolha de amostras de um navio poderá fornecer informações precisas sobre a espessura da pluma, mas terá uma cobertura espacial extremamente pobre. Assim,

a hipótese de se combinar a recolha de amostras, em simultâneo com o tempo de passagem do satélite mostra-se como uma solução possível, fora do contexto da proliferação das Novas Tecnologias como garantia de soluções para os problemas reais do Mundo.

2.6.3. Meios de detecção nacionais

Apesar da regulamentação estabelecida, a vigilância das águas de jurisdição nacional permanece frágil, consistindo basicamente na:

 - colaboração da Força Aérea Portuguesa (Esquadrilha de Vigilância Marítima) que, através das suas missões sobre o mar - fiscalização da pesca e outras - ao detectar anomalias na superfície do mar as comunica às entidades competentes, acontecendo o mesmo no que respeita à aviação comercial nacional,

- observação por parte dos navios da Armada de situações igualmente anómalas,

- acção das demais entidades com responsabilidade no litoral através dos seus agentes fiscalizadores.

Nesta panorâmica, ressalta a necessidade de instituir um sistema de vigilância mais ou menos complexo capaz de colmatar as referidas fragilidades. Este tipo de sistemas, concebido normalmente numa visão integradora do controlo do tráfego marítimo, apoio à segurança na navegação, fiscalização do litoral e da detecção de ocorrências de poluição, envolve encargos avultados mas certamente inferiores aos prejuízos que estamos sujeitos.

2.7. Meios de combate à poluição: contenção e recolha de hidrocarbonetos

Teoricamente, é possível deixar que a natureza se encarregue de eliminar a mancha ou esperar até que ela atinja a costa e depois efectuar o combate. Mas conforme foi abordado anteriormente, os custos dessa opção podem ser elevados, sendo preferível proceder-se às operações de contenção e recolha no mar.

As operações de contenção no mar são na maioria das vezes efectuadas recorrendo a barreiras flutuantes que podem ser usadas para conter, concentrar ou dirigir os derrames de hidrocarbonetos. Em simultâneo são também usados diversos tipos de equipamentos de recolha.

A aplicação deste material está dependente de vários factores tais como:

- localização e tamanho do derrame,

- movimento do derrame,

- condições meteorológicas,
- condições hidrográficas,
- prioridades de protecção.

O rendimento das barreiras é largamente afectado por ventos, ondulação e correntes. Isto porque o produto pode escapar-se por cima ou por baixo da barreira devido aos ventos e correntes respectivamente (velocidades relativas da água superiores a 0,5 m/s tornam as barreiras flutuantes ineficientes).

A eliminação dos hidrocarbonetos da superfície da água após o seu derrame constitui um dos objectivos principais das acções de controle das poluições.

Métodos diversificados têm sido postos em prática para enfrentar o problema. A remoção física do óleo é considerada genericamente como apresentando certas vantagens em relação à remoção química, por não existir introdução adicional de substâncias no meio marinho, por haver uma quantidade menor de hidrocarbonetos irreversivelmente perdidos e por permitir uma reutilização dos produtos recolhidos.

2.7.1. Meios mecânicos

Neste domínio podem ser agrupados dois tipos de meios, os não específicos manuais ou mecânicos e os adequadamente concebidos chamados recuperadores. Estes recuperadores podem ser do tipo oleofílicos ou mecânicos e podem ter propulsão própria.

2.7.2. Meios químicos

Os dispersantes são misturas que incluem agentes activos de superfície para redução da tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e a água do mar. Isto torna possível num derrame quebrá-lo em muito finas gotículas (com menos de *100 microns* de diâmetro) as quais são rapidamente dispersas uniformemente no volume de água. Com energias normais de mistura, a concentração de hidrocarbonetos na coluna de água diminui rapidamente com a profundidade, no entanto podemos favorecer a dispersão criando agitação no meio.

Existem normalmente disponíveis dois tipos de dispersantes, vulgarmente designados por dispersantes convencionais e concentrados. Experiências de laboratório demonstraram que os dispersantes convencionais ou diluídos podem dispersar um volume de hidrocarbonetos equivalente a cerca de *8* vezes o volume do dispersante, enquanto os concentrados podem dispersar cerca de *80* vezes o seu próprio volume.

2.7.3. Meios biológicos

São constituídos por bactérias ávidas de hidrocarbonetos. Essas bactérias, no entanto adaptam-se melhor a um determinado tipo de óleo, e pode mesmo acontecer que um outro óleo seja tóxico para os seus organismos. Será obrigatório, por este motivo dispor de um arsenal de espécies para poder combater todos os tipos de óleo transportados. Acrescenta-se que a sua acção depende da temperatura (que deve ser elevada, comparativamente às temperaturas médias da água do mar). As investigações nos últimos anos e neste domínio são activas.

2.7.4. Meios de contenção e recolha existentes em Portugal

De um modo genérico existem todos os meios referidos nos parágrafos anteriores, exceptuando os meios de recuperação com propulsão própria (navio de combate à poluição no mar) e os meios biológicos. Este material encontra-se distribuído pelas instalações do SCPMH e pelas capitanias das zonas Norte, Centro, Sul e Ilhas.

2.8. Tratamento e eliminação de resíduos

A eliminação ideal do óleo recolhido deverá processar-se através de uma refinaria ou estação de reciclagem. Infelizmente muito poucas vezes isto é possível devido à degradação atmosférica do óleo e à sua contaminação com detritos, pelo que outras formas de eliminação serão necessárias.

Estas incluem imersão directa; estabilização para uso em terra para a construção de estradas; e destruição através de processos biológicos ou incineração.

A opção escolhida dependerá da quantidade e tipo de óleo e detritos recolhidos, da localização do derrame, e ainda considerações de ordem ambiental, legal e económicas.

2.9. O interesse dos modelos previsionais

A capacidade de acompanhar e prever o comportamento do óleo derramado no mar é uma preocupação geral das autoridades responsáveis, conforme já foi referido. E por essa razão cada vez que acontece um acidente petrolífero, as mesmas graves questões são postas: Onde está a mancha? Para onde é que se dirige? E qual o estado do produto?

É factual que as previsões dos modelos podem responder a estas questões, daí o seu interesse em caso de haver marés negras. Em termos preventivos, os modelos previsionais podem representar o único método de planeamento da instalação dos meios de combate à poluição no mar.

Nas últimas três décadas têm surgido vários modelos previsionais, a título de exemplo referem-se: Kollmeyer e Thompson (1971) - [16], Kuippers (1981) - [18], N.R.C. (1989) - [24], MU-Slick (1991) -[28], Borthwick e al. (1992) - [4], Yuan e al. (1992) - [34] e Song e al. (1995) - [32].

Nos casos em que se utilizam os modelos previsionais nas acções de combate, é importante ter dados provenientes da observação directa uma vez que estas duas fontes de informação complementam-se e podem se apoiar uma na outra: as previsões do modelo permitem orientar as observações directas, e a observação directa permite, com as devidas precauções, recalcular os dados previsionais a partir de um dado momento.

Nas acções de contenção e recolha os modelos previsionais permitem não só o correcto emprego no mar dos meios por causa do conhecimento de dois parâmetros fundamentais que são a viscosidade e o estado da emulsão, como também melhorar a sua eficácia em terra à custa do alargamento do tempo disponível para organizar as medidas preventivas, antes do momento de chegada do poluente, assim como da escolha dos sítios da costa que interessa proteger.

O modelo a utilizar deve ser tão simples quanto possível, pelos seguintes motivos:

- a evolução das manchas de hidrocarbonetos depende de processos e factores ambientais mal conhecidos, cuja descrição matemática é difícil e depende de hipóteses empíricas,

- nos casos reais de acidente, não se conhecem em geral factores de importância fundamental, como sejam a quantidade de hidrocarbonetos derramados e algumas das suas propriedades.

Capítulo 3

Descrição matemática do transporte

No âmbito dos modelos de poluição por HC's, consideram-se como processos de transporte todos os processos que resultam numa translação das partículas de uma mancha derramada, por movimentação dos dois meios envolvidos: ar e água.

3.1. Circulação da água à superfície

A matéria é vasta e pode ser abordada de diferentes modos. No presente trabalho vamos analisar os efeitos do vento, das vagas e das correntes na camada superficial da água do mar e suas implicações sobre a mancha.

3.1.1. Efeitos do vento

O efeito do vento é analisado com base no chamado vento de referência, com base no qual é parametrizada a força de atrito no interface água-ar. A prática consagrou o valor relativo aos 10 metros, acima do nível da água, que corresponde à altura média do convés dos navios hidrográficos, utilizados neste tipo de medições.

Krauss [17] e outros autores deduziram, a partir da teoria da turbulência atmosférica qual o perfil de velocidades do vento. Onde se podia distinguir:

- turbulência mecânica, devida aos movimentos relativos das massas de ar,
- turbulência convectiva, devida ás trocas de calor entre uma partícula de ar e o meio envolvente.

O estado da atmosfera, pode ser caracterizado com base no número de Richardson (R_i), que traduz a relação entre a turbulência convectiva e a turbulência mecânica:

$$Ri = \frac{\varepsilon_{w} \cdot \frac{1}{\rho_{a}} \cdot \frac{\partial \rho_{a}}{\partial z} \cdot g}{\varepsilon \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^{2}}$$
(3.1.1.1)

onde:

\mathcal{E}_{w} = coeficiente de transferência turbulenta de calor

 $\mathcal{E} = viscosidade turbulenta$

Teoricamente, e a partir da análise dimensional chegou-se à seguinte distribuição vertical da velocidade do ar:

$$U_a = \frac{U_{a^*}}{\alpha} \cdot \ell n \frac{z}{z_0} \tag{3.1.1.2.}$$

onde:

 U_a = velocidade do vento à altura z acima do nível médio da água

 α = constante de Von Karman (=0,4)

 $z_0 =$ rugosidade característica da superfície livre

$$U_{a^*}$$
 = velocidade de corte do vento = $\sqrt{\frac{\tau_{sa}}{\rho_a}}$

onde:

 ho_a = massa volumica do ar au_{sa} = tensão de corte do vento

A tensão de corte é calculada a partir da lei:

$$\tau_{sa} = C_d U_{a10}^{2}$$
(3.1.1.3.)

onde:

 C_d = coeficiente de atrito à superfície

Os resultados obtidos por diversos autores, são de seguida apresentados:

$$C_{d} = \left(\frac{1}{2,5.\ln \frac{10000}{z_{0}}}\right)^{2}$$
 Stolzenbach et al., [31]
$$\int C_{d} = 0.5 U_{d} \frac{1}{2} 10^{-3} = 1 \le U_{d} \le 15m/s$$

$$\begin{cases} C_d = 0.5 U_{a10}^{/2} \cdot 10^{-3} \iff 1 < U_{a10} \le 15m/s \\ C_d = 2.6 \cdot 10^{-3} \iff U_{a10} > 15m/s \end{cases}$$
 Wu, [35]

É preciso referir ainda o facto de a transferência de quantidade de movimento no interface ar-água contribuir não só para o aparecimento de correntes, mas também para a formação de vagas. Stewart estimou que cerca de *20%* da energia é utilizada para este efeito, ou seja:

$$\tau_{wd} \cong 0, 2.\,\tau_{sa} \tag{3.1.1.4.}$$

Note-se existir concordância para uma gama de valores típicos de velocidade do vento, entre esta expressão e os resultados obtidos por Wu, [35], para os coeficientes de atrito na formação de vagas induzidas, em função da velocidade do vento e do comprimento do vento ("fetch"), apresentados na Fig. 3.1.1.1.. No entanto, convém referir que existem outros mecanismos físicos que condicionam a geração de vagas, tais como a duração do vento e a existência de perturbações no meio ("swell").





3.1.2. Efeitos das vagas sobre a superfície da água

As vagas também contribuem para o movimento da água à superfície. A teoria mais conhecida sobre esta matéria foi desenvolvida por Stokes [30], na qual é aplicada uma trajectória sinusoidal a um fluído irrotacional, resultando em ondas de pequena amplitude monocromáticas. A teoria de primeira ordem conduz a partículas de água com trajectórias fechadas ("Stokes drift") e da qual não resulta transporte horizontal. A teoria de segunda ordem já contempla o transporte e é dada pela expressão:

$$\overline{U}_{w} = \omega . k . H^{2} . \frac{\cosh^{2} k(z+d)}{8 . \sinh^{2} k d} + C$$
(3.1.2.1.)

onde:

 \overline{U}_{w} = velocidade horizontal média da água à profundidade z abaixo do nível médio (positivo no sentido contrário, em altura)

 $\omega = \text{frequência angular} = \frac{2.\pi}{T}$ T = período da onda $\lambda = \text{comprimento da onda}$ $k = \text{número de onda} = \frac{2.\pi}{\lambda}$ H = altura da onda C = componente do transporte devida à corrente d = sonda

Alofs e Reisbig [1] transformaram esta equação, para o caso de termos uma profundidade infinita e uma componente de transporte nula, em:

$$\overline{U}_{w} = \left(\pi \cdot \frac{H}{\lambda}\right)^{2} \cdot c \cdot e^{\left(\frac{4\pi \cdot z}{\lambda}\right)}$$
(3.1.2.2.)

onde:

$$c =$$
 velocidade da vaga = $\left(c = \frac{\lambda}{T} = \frac{\omega}{k}\right)$

Numa zona próxima da superfície (z=0) podemos então escrever:

$$\overline{U}_{w} = \left(\frac{\pi \cdot H}{\lambda}\right)^{2} \cdot c \tag{3.1.2.3.}$$

Os trabalhos de diversos investigadores mostram que o modelo de Stokes é pouco preciso por causa da diferença existente entre as hipóteses assumidas e a realidade dos oceanos. Existem por isso, teorias mais refinadas, mas a melhor solução ainda parece ser a que utiliza a análise espectral das vagas.

3.1.3. Circulação geral

As equações que regem as correntes são obtidas a partir das equações da conservação de massa e da quantidade de movimento.

Os diferentes termos dessa equação representam as forças motrizes e de inércia do sistema. Que são de acordo com Nihoul e Ronday [23]:

- um termo de advecção,
- um termo devido à aceleração de Coriolis,
- um termo devido ao efeito das marés,
- os termos de viscosidade e de dispersão,
- um termo de interacção na superfície livre, que foi referido no parágrafo anterior,
- um termo de interacção com o fundo, para as águas costeiras.

Impondo determinadas hipóteses simplificadoras, estas equações são resolvidas pelos modelos hidrodinâmicos (*e.g.* MOHID).

3.2. Transporte dos HC's à superfície

Vamos agora analisar a questão do transporte, no que diz respeito aos movimentos horizontais da mancha devidos às influências exteriores.

3.2.1. Fontes móveis

Os derrames de óleo no mar são, normalmente provocados por navios acidentados, ou por navios que deslastram ilegalmente durante os trânsitos. Assim no momento da largada, a mancha terá uma velocidade igual à do navio, mas no instante imediato, ao tocar a água, pára. Por este motivo, podemos considerar desprezável a velocidade inicial. O deslocamento da fonte terá, sobretudo importância na forma inicial da mancha.

3.2.2. Efeitos do vento

Kim [15] estudou o comportamento das manchas nas zonas costeiras. Tendo demonstrado que a velocidade de uma partícula de HC é tão sensível ao vento quanto uma partícula de água, e que a componente induzida pelo vento é independente da densidade e da viscosidade do HC. A tensão de corte é assim dada por:

$$\vec{\tau}_a = \frac{1}{2} \cdot f_a \cdot \rho_a \cdot U_{a10}^{2}$$
 (3.2.2.1.)

Esta tensão tem que ser igual à existente na água, a qual é função do gradiente de velocidade à superfície, de acordo com a seguinte equação:

$$\vec{\tau}_{w} = \frac{1}{2} \cdot f_{w} \cdot \rho_{w} \cdot \Delta \vec{U}_{s} \cdot \left| \Delta \vec{U}_{s} \right|$$
(3.2.2.2)

onde:

$$\Delta \vec{U}_{s} = \vec{U}_{s} - \vec{U}_{w}$$

$$\vec{U}_{s} = \text{corrente de superfície}$$

 \vec{U}_{w} = velocidade das camadas inferiores

Podemos afirmar, a partir de Stolzenbach [31], que no regime turbulento os coeficientes de atrito dependem unicamente da rugosidade hidrodinâmica, sendo estas iguais para o ar e para a água, *i.e.*:

$$f_a = f_w$$
 (3.2.2.3.)

Na interface, igualando as tensões de corte, ficamos com:

$$\frac{\Delta U_s}{U_a} = \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_w}} \cong 0,0315 \tag{3.2.2.4.}$$

A Tabela 3.2.2.1. resume os coeficientes de transferência vento-HC achados durante experiências ou utilizados em modelos operacionais. Podemos constatar uma dispersão de resultados, mas o valor médio é de *3,15%*. Nessa mesma tabela, podemos ainda verificar a existência de um ângulo de desvio que existe entre a deriva da mancha sob o efeito do vento e a direcção do vector vento. Este efeito está ligado à força de Coriolis, que de acordo com a teoria de Eckman [8] deverá a trajectória à superfície fazer um ângulo de *45*° com a velocidade do vento.

INVESTIGADOR	TIPO DE EXPERIÊNCIA	COEFICIENTE DE	ÂNGULO DE DESVIO (°)
		TRANSFERENCIA (%)	
Smith (1968)	HC in situ	3,4	3,3 à direita
Tomczak (1964)	HC in situ	4,3	0,0
	largada de cartões in	4,2	0,0
	situ		
Hughs (1956)	largada de cartões in	2,1	3,5 à direita
	situ		
	largada de cartões in	2,2	0,3 à esquerda
	situ		
Neumann (1966)	largada de cartões in	4,2	0,0
	situ		
Teeson & al. (1970)	largada de pedaços de	2,8	13 à direita
	plástico in situ		
Smith & al. (1974)	HC in situ	0,8	
Swartzberg (1971)	em laboratório	3,7	
Keulegan (1951)	em laboratório para	3,3	
	números de Reynolds		
	elevados		
Vandorn (1953)	ensaio numa bacia	3,3	
	pequena		
Döbler (1966)	ensaio in situ	1,6	5,2 à direita
	ensaio in situ	1,2	13,2 à direita
	ensaio in situ	4,3	1,9 à direita
	ensaio in situ	5,8	4,8 à direita
Wu (1968)	em laboratório	4,1	
Lepetit (1978)	modelo	3,0	
Warluzel (1981)	modelo	3,0	
Ages (1981)	modelo	3,0	
Venkatesh (1981)	modelo	3,5	40-8.sqr(U _a), U _a ≤25m/s
			0, U _a >25m/s
Darras (1981)	modelo	3,0	
Haug (1981)	modelo	3,0	15 à direita
Kuipers (1981)	modelo	2,83	

Tab. 3.2.2.1. Coeficientes de transferência de vento, segundo Scory [27].

3.2.3. Efeitos das vagas

Os efeitos das vagas são difíceis de avaliar para os casos de estarem presentes à superfície HC's ou não.

A partir de experiências foi constatado por Alofs e Reisbig [1] que a velocidade de deriva é sempre superior aquela dada pelo transporte de Stokes (segunda ordem), tendo sido elaborada a seguinte fórmula empírica:

$$U_{vagas} = \pi^2 \cdot \frac{H^2}{\lambda^2} \cdot c \cdot \left(1 - \frac{3.\lambda}{8.\pi.d}\right) + 40 \cdot \frac{H}{\lambda}$$
(3.2.3.1.)

Esta expressão abrange para além do transporte de Stokes, o efeito da corrente induzida, pela perda de quantidade de movimento das pequenas vagas que são amortecidas pela presença dos HC's. Philips [25] apresentou uma outra fórmula, onde essas duas componentes seriam também incluídas:

$$U_{vagas} = \frac{7}{4} \cdot \omega \cdot H^2 \cdot k \tag{3.2.3.2.}$$

A comparação dos resultados mostra que o transporte dado por Philips é cerca de 7 vezes superior ao dado pela fórmula de Stokes, e que é claramente superior ao acréscimo de 35 a 150% constatado por Alofs, de acordo com Scory [27].

Certos autores estudaram o fenómeno sob o ângulo inverso, ou seja, avaliaram o amortecimento das vagas devido à presença dos HC's na superfície. Stewart [29] constatou que o amortecimento se manifesta sobretudo nas vagas de alta frequência (condição de saturação). No entanto, assiste-se que para todas as vagas há um decréscimo rápido da amplitude. Se notarmos que a energia de uma vaga é proporcional ao quadrado da sua amplitude, veremos que uma pequena diminuição da amplitude corresponde a uma grande diminuição da energia da vaga. Esta energia é transformada em calor e em quantidade de movimento transmitida à mancha de óleo.

3.2.4. Efeitos das correntes

Como o coeficiente de atrito HC-água é, substancialmente superior ao coeficiente de atrito HC-ar, o poluente será arrastado em massa pela componente sistemática das correntes. A turbulência na água actuará sobre a mancha dando origem à difusão turbulenta, a qual pode ser objecto de tratamento específico, *e.g.* Murray [21] e Kollmeyer e Thompson [16].
3.2.5. Efeitos combinados do vento e das vagas

Esta matéria foi essencialmente estudada em laboratório por Alofs e al. [2]. O dispositivo experimental consiste num tanque (em circuito aberto ou fechado), onde as vagas são geradas pelo vento e por um batedor mecânico. Foi posto em evidência o nível complexo das interacções entre o vento e as vagas, e mostrou-se que a deriva da mancha devida às vagas e a deriva da mancha devida ao vento não são adicionáveis para todas as velocidades de vento.

Liu e Lin [19] fizeram o mesmo tipo de experiência, onde foi posto em evidência o amortecimento das vagas pela presença de HC's, quando são geradas pelo vento ou mecanicamente. No entanto, esse amortecimento deixa de se manifestar para vagas em rebentação, visto que a mancha é quebrada em pequenas gotículas envolvidas pela água. O HC é, neste caso fortemente diluído e não provoca o mesmo efeito.

Para terminar, convém referir que a influência combinada do vento e das vagas sobre a geometria da mancha é um processo complexo e de difícil modelação. E como existem forças de viscosidade, irá estabelecer-se na mancha um esquema de circulação geral do tipo do que é apresentado na Fig. 3.2.5.1.:



Fig. 3.2.5.1. Circulação no interior da mancha (vista em planta).

A mancha tomará, então um formato análogo ao da Fig. 3.2.5.2.:



Fig. 3.2.5.2. Corte vertical da mancha de óleo.

Se a mancha for fortemente estendida, esse fenómeno irá manifestar-se segundo diversas direcções face à heterogeneidade espacial dos ventos e das correntes.

No entanto, assumindo que o óleo é mais viscoso que a água (tipicamente, $\mu_o/\mu_w>20$), o gradiente vertical de velocidades no óleo é desprezável, comparativamente ao da água. Por este motivo, assume-se também que a velocidade é independente de z, direcção vertical e o perfil de velocidades assemelha-se ao mostrado na Fig. 3.2.5.3.. É também assumido que as forças hidrodinâmicas induzidas pelas ondas não afectam o transporte da mancha.



Fig. 3.2.5.3. Perfil vertical das velocidades.

3.2.6. Combinação dos termos de transporte

Hoult [12] criou a fórmula mais utilizada para descrever o fenómeno:

$$\vec{U}_{o} = \vec{U}_{w} + 0.035.\vec{U}_{a} \tag{3.2.6.1.}$$

onde:

 \vec{U}_{o} = vector das coordenadas do centro de massa da mancha \vec{U}_{w} = vector velocidade da corrente $0,035.\vec{U}_{a}$ = vector que representa os efeitos combinados do vento e das vagas

Kuipers [18] propõe que se modifique a fórmula de Hoult para os casos em que podemos admitir uma direcção comum para o vento e para as vagas. Considerando que o efeito de criação das vagas iria retirar cerca de 20% da tensão de corte criada pelo vento, resultando:

$$\vec{U}_{o} = \vec{U}_{w} + \vec{U}_{vagas} + c_{k} \cdot \vec{U}_{a}$$
 (3.2.6.2.)

onde:

 \bar{U}_{vagas} = dado pela expressão 3.2.3.2.,

 c_k = coeficiente de Kuipers que contempla a diminuição referida

Segundo as hipóteses de Stolzenbach, do parágrafo 3.2.2. então podemos escrever que:

$$c_k = \frac{\Delta \vec{U}_s}{\vec{U}_a} = \sqrt{\frac{0.8.\rho_a}{\rho_w}} = 0.0282$$

Esta formulação foi também adoptada por Scory [27], no entanto, conforme foi referido em 3.1.1. o coeficiente de transferência de energia do vento para a água não deve ser considerado constante para diferentes condições ambientais.

3.2.7. Efeitos da força de Coriolis

A aceleração de Coriolis (a_c) é dada por:

$$a_c = 2.\Omega U_o \sin\phi \tag{3.2.7.1.}$$

onde:

$$\Omega = 0.729.10^{-4} (s^{-1})$$
 = velocidade angular da Terra
 ϕ = latitude do lugar (°)

Se considerarmos $U_w=0.5 \text{ m/s} \in U_a=50 \text{ Km/h}$, achamos, através da fórmula de Hoult $U_o=1.0 \text{ m/s}$. A aceleração de Coriolis, para uma latitude $\phi =40^\circ$ será $1.28.10^4 \text{ m/s}^2$.

Podemos calcular a resultante das tensões de corte que actuam sobre a mancha, através de:

$$\vec{\tau} = \frac{1}{2} \cdot f_a \cdot \rho_a \cdot \left(\vec{U}_a - \vec{U}_o\right)^2 + \frac{1}{2} \cdot f_w \cdot \rho_w \cdot \left(\vec{U}_w - \vec{U}_o\right)^2$$
(3.2.7.2.)

Tomando os valores dados para os campos de velocidades, podemos dizer que a tensão de corte que actua sobre a mancha é de $0,641 \text{ N/m}^2$.

Se imaginarmos uma mancha com uma superfície unitária (=1 m^2) e com uma espessura de 5.10⁻³ m, sabemos que:

- a força devida ao vento e à corrente vale 0,641 N

- a força devida à aceleração de Coriolis (*F_c*) vale:

$$F_c = \rho_o \times V \times a_c = 850 \times 1 \times 0,005 \times 1,28 \times 10^{-4} = 5.44 \times 10^{-4} N$$

O exame destes resultados mostra-nos, claramente que podemos desprezar a aceleração de Coriolis. Com efeito a força de Coriolis faz-se sentir sobre a mancha, indirectamente, através da velocidade da água à superfície. 3.3. Modelação do transporte dos HC´s à superfície no modelo hidrodinâmico bidimensional integrado na vertical

Nas considerações que se seguem admite-se que o transporte da mancha de óleo crude é totalmente independente da evolução geométrica da mancha e das características físico-químicas do petróleo. E que o derrame é pontual.

O transporte do centro de massa de uma mancha, face às considerações hidrodinâmicas do módulo de transporte do MOHID, é pois influenciado pelos seguintes processos:

- correntes,

- vento.

O qual poderá ser modelado através da formulação matemática de Hoult (equação 3.2.6.1.).

$$\vec{U}_{a} = \vec{U}_{w} + 0.035.\vec{U}_{a} \tag{3.3.1.}$$

onde:

 \bar{U}_{a} = vector das coordenadas do centro de massa da mancha,

 \vec{U}_{w} = vector velocidade da corrente,

 $0,035.\vec{U}_a$ = vector que representa os efeitos combinados do vento e das vagas

De momento interessa referir dois aspectos importantes. Primeiro, a equação 3.3.1. poderá ser utilizada na modelação do transporte em condições de ventos fortes e correntes fracas (mar aberto) ou ventos fracos e correntes fortes (águas estuarinas), supõe-se que as vagas criadas pela acção do vento estão incluídas no factor *0,035*. Deve ser notada a diferença entre este coeficiente e o coeficiente de *0,0315* relativo, unicamente à deriva da água à superfície, sem contemplar a formação de vagas. No caso de termos correntes de maré, estas serão incluídas no vector velocidade da corrente. Segundo, o nosso centro de massa terá associado a ele uma determinada mancha circular que poderá atingir dimensões na ordem dos vários quilómetros de raio pouco tempo após a sua criação, pois a acção de espalhamento bidimensional à superfície é provocada, essencialmente pelas força gravítica, pela força de atrito e pela tensão superfícial. A taxa de espalhamento, por sua vez depende das propriedades do óleo e do seu grau de envelhecimento, conforme será abordado no capítulos seguintes.

Capítulo 4

Descrição matemática do espalhamento natural

Na análise da evolução de derrames de HC's no mar, o processo é analisado como se fosse composto por duas partes separadas, o transporte da mancha pelo campo de velocidades do vento e correntes e o aumento da área da mancha devido á tendência do óleo para se espalhar em água parada. Este facto, é baseado no facto de o deslocamento horizontal da mancha, relativamente à superfície da água induzir apenas pequenas forças na mancha de óleo, pelos motivos já apresentados em 3.5.2..

No processo de espalhamento natural assumimos também que a mancha é circular e que tem uma espessura uniforme em termos espaciais, mas variável em termos temporais. O óleo é espalhado sob a influência de quatro forças: gravidade específica, tensão superficial, inércia e viscosidade interfacial (óleo-água). Conforme pode ser observado na Fig. 4.0.1..



Fig. 4.0.1. As forças de espalhamento natural.

A aceleração da fronteira da mancha de óleo é devida ao equilíbrio dinâmico que tem que existir num dado sector elementar.

Note-se que:

$$h = \frac{V}{\pi . R^2} \tag{4.0.1.}$$

onde:

h = espessura da mancha

V = volume R = raio

conforme está representado na Fig. 4.0.2..



Fig. 4.0.2. Representação da mancha circular e do sector h.R.d0.

5.1. Gravidade específica

Assumem três factos: o óleo está em equilíbrio hidrostático, a gravidade estende-se até à fronteira da mancha (a qual é assumida como uma força vertical como o *h*) e o momento das forças é desprezável.

Verticalmente, através da equação fundamental da estática dos fluídos, sabemos que a força de pressão tem um perfil vertical conforme, a Fig. 4.1.1.



Fig. 4.1.1. Distribuição vertical da força de pressão num corpo submerso.

E deste modo, nos interfaces verticais, representados na Fig. 4.1.2., temos que a resultante das pressões e respectivas forças são dadas por uma força horizontal (F_{gr}):



Fig. 4.1.2. Distribuição vertical das pressões no interface óleo-água.

Na água, em B, p = 0

sendo a força:

, em C,
$$p = \rho_w \cdot g \cdot (h - \Delta h)$$
 $\frac{1}{2} \cdot \rho_w \cdot g \cdot (h - \Delta h)^2$

No óleo, em A, p = 0

sendo a força

, em C,
$$p = \rho_o \cdot g \cdot h$$

$$\frac{1}{2} \cdot \rho_o \cdot g \cdot h^2$$

$$F_{gr} = \frac{1}{2} \cdot \left(\rho_o \cdot g \cdot h^2 - \rho_w \cdot g \cdot (h - \Delta h)^2\right) \cdot R \cdot d\theta \qquad (4.1.1.)$$

onde:

 $ho_{_o}$ = densidade do óleo $ho_{_w}$ = densidade da água

No limite inferior da mancha (ponto C), as forças estarão em equilíbrio. Então :

$$p_{c^{oil}} = p_{c^{water}} \Leftrightarrow \frac{\rho_o}{\rho_w} = \frac{(h - \Delta h)}{h}$$
(4.1.2.)

e desse modo vem que:

$$F_{gr} = \frac{1}{2} \cdot g \cdot h^2 \cdot \rho_o \cdot \left(\frac{\rho_w - \rho_o}{\rho_w}\right) \cdot R \cdot d\theta$$
(4.1.3.)

Na modelação de derrames de óleo é muito frequente usar-se:

$$\frac{\rho_w - \rho_o}{\rho_w} = \Delta \tag{4.1.4.}$$

e deste modo podemos escrever:

$$F_{gr} = \frac{1}{2} \cdot g \cdot h^2 \cdot \rho_o \cdot \Delta \cdot d\theta$$
(4.1.5.)

e substituindo o h pelo seu valor, ficamos com:

$$F_{gr} = \frac{g.V^2 \cdot \rho_o.\Delta}{2.\pi^2 \cdot R^3} \cdot d\theta$$
(4.1.6.)

4.2. Tensão superficial

A tensão superficial média é a resultante de diferentes tensões interfaciais entre as superfícies do óleo, ar e água, ver Fig. 4.2.1. Para as componentes horizontais em equilíbrio dinâmico, temos que:

$$\sigma = \sigma_{wa} \cdot \cos\theta_{wa} - \sigma_{oa} \cdot \cos\theta_{oa} - \sigma_{ow} \cdot \cos\theta_{ow}$$
(4.2.1)



Fig. 4.2.1. Tensões interfaciais óleo-água, óleo-ar e água-ar.

Mas como a espessura da película é muito fina, é praticamente impossível avaliar os ângulos θ . Para a situação mais desfavorável, que corresponde ao espalhamento máximo, temos a majoração do fenómeno dada por:

$$\sigma = \sigma_{wa} - \sigma_{oa} - \sigma_{ow} \tag{4.2.2.}$$

De onde:

$$F_{st} = \sigma. R. d\theta \tag{4.2.3.}$$

5.3. Força de inércia

Quando um determinado volume de óleo é libertado pontualmente em repouso, as forças de inércia tendem a retardar o espalhamento. Aplicando a 2^a lei de Newton a um dado elemento de volume da mancha, conforme foi representado na Fig. 5.0.2., obtemos:

$$f_i = h.r.d\theta.dr.\rho_o.\frac{\partial U}{\partial t}$$
(4.3.1.)

e para um elemento do sector,

$$F_{i} = \int_{0}^{R} \rho_{o} \cdot h \cdot d\theta \cdot \frac{\partial U}{\partial t} \cdot r \cdot dr$$
(4.3.2.)

onde *U* representa a taxa de espalhamento do elemento de volume.

A partir da equação da continuidade (a velocidade vertical de encolhimento da espessura dh/dt é proporcional á velocidade horizontal de crescimento do raio U=dR/dt), aplicada a uma mancha circular, resulta em:

$$-2\pi rhU + 2\pi Rh\frac{dR}{dt} = (\pi R^2 - \pi r^2)\frac{dh}{dt} \Leftrightarrow U = \frac{r}{R} \cdot R'$$
(4.3.3.)

onde o ´ significa a derivada em relação ao tempo. Derivando *U*, ficamos com:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = r \cdot \left(\frac{R''}{R} - \frac{{R'}^2}{R^2}\right)$$
(4.3.4.)

e integrando a equação 4.3.2., ficamos com:

$$F_{i} = \frac{\rho_{o.} V.d\theta}{3.\pi} \cdot \left(R'' - \frac{{R'}^{2}}{R} \right)$$
(4.3.5.)

onde o h foi substituído pelo seu valor.

4.4. Tensão de corte na zona interfacial óleo-água

Verticalmente, a força de corte, presente no interface óleo-água, transmite-se ao longo de toda a coluna de água, por causa da viscosidade interna da própria água. Este fenómeno está representado na Fig. 4.4.1.



Fig. 4.4.1. Variação da Força de Viscosidade.

O valor desta força ao longo de uma radial é dada por:

$$F_{\nu} = \int_{0}^{R} \tau_{o} \cdot r \cdot d\theta \cdot dr \tag{4.4.1.}$$

Os passos sucessivos para avaliar τ_o estão abaixo descritos.

A equação da difusão para um elemento do fluído em equilíbrio local é dada por:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = v_w \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$
(4.4.2.)

onde:

$$v_{w} = \frac{\mu_{w}}{\rho_{w}}$$
 = viscosidade cinemática da água, em (m²/s).

е

u = u(z, t)

Para resolver esta equação, recorremos às seguintes condições:

- condições iniciais:
$$u(z,0) = 0$$

- condições fronteira: $u(0,t) = U(t)$

$$\lim_{z\mapsto -\infty} u(z,t) = 0$$

Aplicando as transformadas de Laplace a uma dada função f(z,t):

$$L_p\left\{f(z,t)\right\} = \int_0^{+\infty} e^{-p.t} \cdot f(z,t) \cdot dt$$

podemos obter uma relação para a n-ésima derivada da função, dada por:

$$L_{p}\left\{D^{n}f\right\} = p^{n}.L_{p}\left\{f\right\} - \left[p^{n-1}.f(0) + p^{n-2}.Df(0) + \dots + D^{n-1}f(0)\right]$$
$$L_{p}\left\{\frac{\partial u}{\partial t}\right\} = p.L_{p}\left\{u\right\} - u(z,0)$$
(4.4.3.)

Então, face às condições iniciais da equação da difusão, termo da direita de 4.4.2. fica:

$$L_{p}\left\{\frac{\partial u}{\partial t}\right\} = p.L_{p}\left\{u\right\}$$
(4.4.4.)

Conforme, é sabido das regras das transformações de Laplace, podemos escrever o termo da esquerda da equação 4.4.2. do modo que se segue:

$$L_p\left\{\boldsymbol{v}_w.\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right\} = \boldsymbol{v}_w.L_p\left\{\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right\}$$

Modelação Numérica de Derrames de Hidrocarbonetos no Mar

$$= \mathbf{v}_{w} \cdot \int_{0}^{+\infty} e^{-p \cdot t} \cdot \frac{\partial^{2} u(z,t)}{\partial z^{2}} \cdot dt$$
$$= \mathbf{v}_{w} \cdot \frac{\partial^{2}}{\partial z^{2}} \int_{0}^{+\infty} e^{-p \cdot t} \cdot u(z,t) \cdot dt$$
$$= \mathbf{v}_{w} \cdot \frac{\partial}{\partial z^{2}} L_{p} \{u\}$$
(4.4.5.)

A equação da difusão aparece-nos então sob a forma:

$$p.L_p\{u\} = v_w.\frac{\partial^2}{\partial z^2}L_p\{u\}$$
(4.4.6.)

e, se fizermos:

$$\Phi(z,p) = L_p\left\{u(z,t)\right\}$$
(4.4.7.)

$$p.\Phi = v_{w} \cdot \frac{\partial^{2} \Phi}{\partial z^{2}}$$
(4.4.8.)

Esta equação diferencial tem como solução geral:

$$\Phi(z,p) = C_1(p).e^{z \cdot \sqrt{\frac{p}{v_w}}} + C_2(p).e^{-z \cdot \sqrt{\frac{p}{v_w}}}$$
(4.4.9.)

Das condições fronteira temos que:

$$\ell im \Phi(z,p) = 0$$

e por isso ficamos com:

$$C_2(p) = 0 \tag{4.4.10.}$$

então, na interface (z = 0) podemos dizer que:

$$\Phi(z, p) = C_1(p)$$

= $L_p \{ u(0, t) = F(p) \}$ (4.4.11.)

Logo, a solução geral da nossa equação diferencial aparece sob a forma:

$$\Phi(z,p) = F(p) \cdot e^{z \cdot \sqrt{\frac{p}{v_w}}}$$
(4.4.12.)

A equação da tensão de corte ao longo de uma coluna de água é dada por:

$$\tau = \mu_{w} \cdot \frac{\partial u}{\partial z} \tag{4.4.13.}$$

Se, uma vez mais aplicarmos as transformadas de Laplace, vem que:

$$L_{p}\left\{\tau\right\} = \mu_{w} \cdot L_{p}\left\{\frac{\partial u}{\partial z}\right\} = \mu_{w} \cdot \frac{\partial}{\partial z} L_{p}\left\{u\right\} = \mu_{w} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial z}$$
(4.4.14.)

Então, na zona de interface óleo-água (z = 0) temos que:

$$L_{p}\left\{\tau_{o}\right\} = \mu_{w} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial z}\Big|_{z=0}$$
(4.4.15.)

Da expressão 4.4.12. obtem-se:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[F(p) \cdot e^{z \cdot \sqrt{\frac{p}{v_w}}} \right] = F(p) \cdot \sqrt{\frac{p}{v_w}} \cdot e^{z \cdot \sqrt{\frac{p}{v_w}}}$$
(4.4.16.)

para (z = 0):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z}\Big|_{z=0} = F(p) \cdot \sqrt{\frac{p}{v_w}}$$
(4.4.17.)

aparecendo finalmente:

$$L_p\left\{\tau_o\right\} = \rho_w \cdot \sqrt{\nu_w} \cdot \sqrt{p} \cdot F(p)$$
(4.4.18.)

Os desenvolvimentos matemáticos, apresentados no Anexo II-B, permitem chegar à expressão abaixo indicada:

$$\tau_{o} = \int_{0}^{t} \rho_{w} \cdot \sqrt{\frac{v_{w}}{\pi}} \cdot \left(t_{0} - \psi\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial U}{\partial \psi} \cdot d\psi \qquad (4.4.19.)$$

Para prosseguir é necessário conhecer qual a lei de variação da velocidade U em função do tempo. Neste caso, vamos aproximá-la através da seguinte expressão:

$$U(t) = U_0 \cdot H(t)$$
 (4.4.20.)

onde H(t) é a função degrau unitário, parametrizada por:

H = 1 para t > 0H = 0 para t < 0



Fig. 4.4.2. Função degrau unitário.

fixando a origem do tempo no momento do derrame do óleo no mar. A velocidade média U_o será definida adiante.

Tomando um valor médio para a velocidade de espalhamento da mancha *U* para um dado elemento de volume, ficamos com:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = U_0 . \delta(t) \tag{4.4.21.}$$

onde $\delta(t)$ é a função impulso Dirac, abaixo representada.



Fig. 4.4.3. Função impulso Dirac.

A partir das expressões 4.4.19. e 4.4.21. podemos então escrever que:

$$\tau_{0} = \int_{0}^{t} \rho_{w} \cdot \sqrt{\frac{v_{w}}{\pi}} \cdot (t - \psi)^{-\frac{1}{2}} \cdot U_{0} \cdot \delta(\psi) \cdot d\psi$$
(4.4.22.)

ou, como o ψ está compreendido entre 0^{-1} e 0^{+} , ficamos com:

$$\tau_0 = \rho_w \cdot \sqrt{\frac{\nu_w}{\pi}} \cdot t^{-\frac{1}{2}} \cdot U_0 \cdot \int_0^t \delta(\psi) \cdot d\psi$$
(4.4.23.)

Integrando ficamos com:

$$\tau_{0} = \rho_{w} \cdot \sqrt{\frac{v_{w}}{\pi}} \cdot t_{0}^{-\frac{1}{2}} \cdot U_{0}$$
(4.4.24.)

onde *t*_o representa o tempo médio e *U*_o representa a velocidade média, as quais faltam definir.

Definição de velocidade média (U_o):

 $U_{0} = \frac{1}{\int_{0}^{R} w.dr} \cdot \int_{0}^{R} U.w.dr$ (4.4.25.)

onde:

w, representa a função de ponderação dada por:

$$w = r.d\theta \tag{4.4.26.}$$

$$U_{0} = \frac{1}{\int_{0}^{R} r.d\theta.dr} \cdot \int_{0}^{R} \frac{r}{R} \cdot \frac{dR}{dt} \cdot r.d\theta.dr$$
(4.4.27.)

integrando em ordem a r, ficamos com:

$$U_{0} = \frac{2}{3} \cdot \frac{dR}{dt}$$
(4.4.28.)

Definição do tempo médio (t_o):

$$t = \frac{1}{\int_{0}^{R} r.d\theta.dr} \cdot \int_{0}^{R} T(r).r.d\theta.dr$$
(4.4.29.)

onde:

T(r) = quociente entre a distância de um elemento de volume ao bordo da mancha e a velocidade média do elemento nessa mesma distância:

$$T(r) = \frac{R-r}{\frac{1}{(R-r)}\int_{0}^{R} \frac{\rho}{R} \cdot \frac{dR}{dt} \cdot d\rho}$$
(4.4.30.)

As integrações sucessivas até chegarmos à expressão que se segue, estão descritas no Anexo II-C.

$$t = 0,4548 \cdot \frac{R}{dR/dt} \tag{4.4.31.}$$

Substituindo 4.4.31. em 4.4.24. a tensão de corte no interface é dada por:

$$\tau_{0} = \frac{2}{3} \cdot \rho_{w} \cdot v_{w}^{-0.5} \cdot \pi^{-0.5} \cdot R^{-0.5} \cdot \left(\frac{dR}{dt}\right)^{1.5} \cdot \frac{1}{\sqrt{0.4548}}$$
(4.4.32.)

A força de corte obtém-se integrando a tensão de corte sobre a superfície inferior do sector elementar, de acordo com a expressão 4.4.1.:

Substituindo 4.4.32. em 4.4.1., vem que:

$$F_{v} = 0,494. \rho_{w} \cdot \sqrt{\frac{V_{w}}{\pi}} \cdot (R.R')^{1.5}. d\theta$$
(4.4.33.)

4.5. Influência da viscosidade interna

Conforme se pretende demonstrar a seguir, a influência desta força é nula. Para tal, podemos determinar uma expressão da equação de governo para um fluído viscoso tridimensional (i = 1, 2, 3), a partir da 2^a Lei de Newton, dada por:

$$\rho_{o} \cdot \frac{\partial v_{i}}{\partial t} + \rho_{o} \cdot \left(v_{j} \cdot \frac{\partial v_{i}}{\partial j} - v_{o} \cdot \frac{\partial^{2} v_{i}}{\partial x_{j}^{2}} \right) + \frac{\partial p}{\partial x_{i}} = \rho_{o} \cdot g_{i}$$
(4.5.1.)

Se desprezarmos as componentes da aceleração convectiva nas direcções *x* e *y* das várias camadas do fluído, segundo o eixo *z*. O sistema de equações escreve-se sob a forma:

$$\rho_{o} \cdot \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x} - v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot \left(\frac{\partial^{2} u}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} u}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2} u}{\partial z^{2}}\right) = 0$$
$$\rho_{o} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial y} - v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot \left(\frac{\partial^{2} v}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} v}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2} v}{\partial z^{2}}\right) = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} - v_o \cdot \rho_o \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = -\rho_o \cdot g$$
(4.5.2.)

Se considerarmos que na última expressão da equação 4.5.2. a difusividade vertical é nula, obtemos:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\rho_o \cdot g \tag{4.5.3.}$$

Note-se que esta expressão diz-nos que a mancha está em equilíbrio hidrostático, tal como estava implícito na eliminação do termo de inércia em 4.5.2..

Tendo em conta a equação da continuidade:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$
(4.5.4.)

o nosso sistema de equações 4.5.2. poderá então ser escrito na seguinte forma:

$$\rho_{o} \cdot \frac{\partial u}{\partial t} + \rho_{o} \cdot g \cdot \frac{\partial z_{o}}{\partial x} - v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot \nabla^{2} u = 0$$
$$\rho_{o} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_{o} \cdot g \cdot \frac{\partial z_{o}}{\partial y} - v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot \nabla^{2} v = 0$$
$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$
(4.5.5.)

A hipótese de uma mancha cilíndrica sugere-nos uma mudança de coordenadas cartesianas para cilíndricas, dada por:

$$\begin{cases} x = r\cos\theta\\ y = r\sin\theta\\ z = z \end{cases}$$

As componentes de velocidade radial (q_r) e tangencial (q_{θ}) são relacionadas com $u \in v$ por:

$$\begin{bmatrix} q_r \\ q_\theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta\sin\theta \\ -\sin\theta\cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix}$$

E a componente axial, é dada por:

$$q_z = w$$

Deste modo, o operador de Laplace, é agora escrito na forma:

$$\nabla^{2}(u+v) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial(r.q_{r})}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial^{2}q_{r}}{\partial \theta^{2}} + \frac{2}{r^{2}} \frac{\partial q_{\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial^{2}q_{r}}{\partial z^{2}}$$
(4.5.6.)

Considerando:

Modelação Numérica de Derrames de Hidrocarbonetos no Mar

$$\frac{\partial^2 q_r}{\partial \theta} = 0 \wedge \frac{\partial q_\theta}{\partial \theta} = 0 \tag{4.5.7.}$$

Resulta que:

$$\nabla^2(u+v) = \frac{\partial^2 q_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial q_r}{\partial r} - \frac{q_r}{r^2} + \frac{\partial q_r}{\partial z^2}$$
(4.5.8.)

Para a mancha circular, a componente radial q_r é igual à velocidade de espalhamento horizontal U, deste modo, substituindo 4.5.8. no nosso sistema de equações, obtém-se que:

$$\rho_{o} \cdot \frac{\partial U}{\partial t} + \rho_{o} \cdot g \cdot \frac{\partial z_{0}}{\partial r} - v_{o} \cdot \rho_{o} \left(\frac{\partial^{2} U}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial U}{\partial r} - \frac{U}{r^{2}} + \frac{\partial^{2} U}{\partial z^{2}} \right) = 0$$
$$\frac{\partial U}{\partial r} + \frac{U}{r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$
(4.5.9.)

ou, ainda:

$$\rho_{o} \cdot \frac{\partial U}{\partial t} + \rho_{o} \cdot g \cdot \frac{\partial z_{0}}{\partial r} - v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial U}{\partial r} \right) + v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot \frac{U}{r^{2}} - v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot \frac{\partial^{2} U}{\partial z^{2}} = 0$$
$$\frac{\partial U}{\partial r} + \frac{U}{r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

(4.5.10.)

Considerando:

$$\int_{0}^{h} \boldsymbol{v}_{o} \cdot \boldsymbol{\rho}_{o} \cdot \frac{\partial^{2} U}{\partial z^{2}} \cdot dz = \boldsymbol{v}_{o} \cdot \boldsymbol{\rho}_{o} \cdot \frac{\partial U}{\partial z} = \boldsymbol{\mu}_{o} \cdot \frac{\partial U}{\partial z} = \boldsymbol{\tau}_{o}$$
(4.5.11.)

a integração em profundidade da mancha, para uma espessura h, resulta em:

$$\rho_{o} \cdot \frac{\partial h \cdot U}{\partial t} + \rho_{o} \cdot g \cdot h \cdot \frac{\partial z_{0}}{\partial r} - v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot h \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial U}{\partial r} \right) + v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot h \cdot \frac{U}{r^{2}} - \tau_{o} = 0$$
(4.5.12.)

Tal como já tinha sido visto no parágrafo anterior, para obtermos as forças, é agora necessário integrar as tensões da equação 4.5.12. no sector elementar:

$$\int_{O}^{R} \left[\rho_{o} \cdot \frac{\partial h.U}{\partial t} + \rho_{o} \cdot g \cdot h \cdot \frac{\partial z_{0}}{\partial r} - v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot h \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial U}{\partial r} \right) + v_{o} \cdot \rho_{o} \cdot h \cdot \frac{U}{r^{2}} - \tau_{o} \right] \cdot r \cdot d\theta \cdot dr = 0$$

$$(4.5.13.)$$

Para avaliar a influência da viscosidade interna, vamos decompor este integral, do modo que se segue:

a) Termo de Inércia:

$$\int_{0}^{R} \rho_{o} \cdot \frac{\partial h.U}{\partial t} \cdot r.d\theta.dr$$
(4.5.14.)

b) Termo da Gravidade:

$$\int_{0}^{R} \rho_{o} \cdot g \cdot h \cdot \frac{\partial z_{0}}{\partial r} \cdot r \cdot d\theta \cdot dr$$
(4.5.15.)

que no presente caso será nulo, uma vez que z_o é constante em toda a mancha.

c) Termo da Viscosidade na Interface óleo-água:

$$\int_{0}^{R} \tau_{o} \cdot r.dr.d\theta = \frac{1}{2} \cdot \tau_{o} \cdot R^{2} \cdot d\theta$$
(4.5.16.)

d) Termos da Viscosidade Interna:

d.1) Termo negativo da Viscosidade Interna:

$$\int_{0}^{R} \boldsymbol{v}_{o} \cdot \boldsymbol{\rho}_{o} \cdot \boldsymbol{h} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial U}{\partial r} \right) \cdot d\boldsymbol{\theta} \cdot dr$$
(4.5.17.)

se tivermos em conta que:

$$U = \frac{r}{R} \cdot \frac{dR}{dt}$$
(4.5.18.)

ficamos com:

$$V_o.\rho_o.h.\left(\frac{dR}{dt}\right).d\theta$$
 (4.5.19.)

d.2) Termo positivo da Viscosidade Interna:

$$\int_{0}^{R} \boldsymbol{v}_{o} \cdot \boldsymbol{\rho}_{o} \cdot \boldsymbol{h} \cdot \frac{U}{r} \cdot d\boldsymbol{\theta} \cdot dr$$
(4.5.20.)

que poderá ainda ser escrito, caso se substitua o U pela expressão 4.5.18. do seguinte modo:

$$\int_{0}^{R} \mathbf{v}_{o} \cdot \boldsymbol{\rho}_{o} \cdot h \cdot \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{dR}{dt}\right) \cdot d\theta \cdot dr = \mathbf{v}_{o} \cdot \boldsymbol{\rho}_{o} \cdot h \cdot \left(\frac{dR}{dt}\right) \cdot d\theta$$
(4.5.21.)

Conforme pode ser observado e tal como se pretendia demonstrar, admitindo uma leí de velocidade de espalhamento dada por 4.5.18., a força de viscosidade interna numa mancha circular é nula. Na formulação desenvolvida para o modelo MU-Slick o termo da força de viscosidade interna (F_{iv}) aparece sob a forma:

$$F_{iv} = v_o \cdot \rho_o \cdot \frac{V}{\pi} \cdot \frac{R'}{R^2} \cdot d\theta$$
(4.5.22.)

Contúdo a ordem de grandeza da componente retardadora 4.5.22. é muito pequena (inferior ao erro do cálculo numérico), e por esse motivo poderá até ser desprezada sem que os resultados das duas formulações se distingam.

4.6. As diferentes fases do espalhamento

No primeiro estudo de Fay [10] deste problema, foram analisados os fenómenos em causa, somente a nível de ordens de grandeza, e admitindo as mesmas hipóteses do parágrafo anterior, *i.e.*:

- o espalhamento da mancha dá-se num meio aquático calmo,
- a mancha tem uma forma cilíndrica em t = 0,
- o óleo está em equilíbrio hidrostático vertical,
- o gradiente vertical de velocidade do óleo é desprezável, quando comparado com o da água,
- o óleo conserva as suas propriedades constantes ao longo do tempo,
- a massa total da mancha conserva-se constante ao longo do tempo.

Deste modo, a sua análise dimensional mostrou que:

a) Força gravítica:

$$F \propto \Delta. \rho_o. g. \frac{V}{R^3}$$
(4.6.1.)

b) Força de tensão superficial:

$$F \propto \sigma . \frac{R}{V}$$
 (4.6.2.)

c) Força de inércia:

$$F \propto \rho_o \cdot \frac{R}{t^2} \tag{4.6.3.}$$

d) Força de viscosidade:

$$F \propto \rho_w . v_w^{\frac{1}{2}} . \frac{R^3}{V.t^{\frac{3}{2}}}$$
 (4.6.4.)

A partir desta análise, foram determinados os períodos, durante os quais as diferentes forças predominavam e quais as espessuras da mancha correspondentes. Conforme pode ser observado na Fig. 4.6.1.



Fig. 4.6.1. As forças de espalhamento.

Na qual podem ser distinguidas três fases:

- a fase inicial, onde dominam as forças de gravidade e inércia,

- uma fase intermédia, onde as forças de gravidade e de viscosidade são as mais importantes,

- e uma fase final, na qual a tensão superficial se opõe à força viscosa.

Para cada uma destas fases, a análise dimensional permite que se escreva o raio do seguinte modo:

- Fase 1:

$$R \propto (\Delta, g.V)^{\frac{1}{4}} t^{\frac{1}{2}}$$
 (4.6.5.)

- Fase 2:

$$R \propto \left(\Delta \cdot g \cdot \frac{V^2}{v_w^{\frac{1}{2}}}\right)^{\frac{1}{6}} \cdot t^{\frac{1}{4}}$$
(4.6.6.)

- Fase 3:

$$R \propto \left(\frac{\sigma^2}{\rho_w^2 \cdot v_w}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot t^{\frac{3}{4}}$$
(4.6.7.)

A evolução do raio da mancha será, portanto semelhante à que está representada na Fig. 4.6.2., para um derrame de *10.000* toneladas de petróleo bruto, ou ainda à que está representada na Fig. 4.6.3., em função do volume de óleo derramado.



Fig. 4.6.2. Raio de uma mancha circular em função do tempo, Fay [10].

Modelação Numérica de Derrames de Hidrocarbonetos no Mar



Fig. 4.6.3. Duração das fases de espalhamento, Hoult [12].

As constantes de proporcionalidade foram determinadas por diversos investigadores. Na Tabela 4.6.1. estão sistematizadas as conclusões desses mesmos investigadores.

	gravitico-inercial	gravitico-viscoso	viscoso-tenso superficial
	$R = K_{1}. \ (\Delta. g. V)^{1/4}. t^{1/2}$	$R = K_{2.}(\Delta.g.V^2/v_w^{1/2})^{1/6}.t^{1/4}$	R = K ₃ . $(\sigma^2 / \rho_w^2 . v_w)^{1/4} . t^{3/4}$
Fannelop & Waldman	K ₁ = 1,14	K ₂ = 0,978	
(1971)			
Fay & al	K ₁ = 1,14	K ₂ = 0,978	K ₃ = 2,3
(1971)			
Hoult	K ₁ = 1,14	K ₂ = 1,12 (cálculo)	K ₃ =0,128 (cálculo)
(1972)		K ₂ = 1,5 (ensaio)	K ₃ = 1,33 (ensaio)

Tab. 4.6.1. Fórmulas e coeficientes para o espalhamento axissimétrico de uma mancha.

Note-se, que apesar dos resultados apurados para a primeira fase serem todos convergentes, o mesmo não poderá ser dito das fases seguintes, onde podemos constatar uma certa dispersão. No entanto, os resultados de Fay são os mais utilizados pela grande parte dos investigadores, e serão por nós também utilizados, já no parágrafo seguinte.

4.7. Equação do espalhamento do OILSPILL

Para que haja equilíbrio dinâmico num dado sector elementar, é necessário que as quatro forças (duas motrizes e duas retardadoras), anteriormente calculadas estejam em equilíbrio, ou seja:

$$F_{gr} + F_{st} = F_i + F_v \tag{4.7.1.}$$

ou, se substituirmos os valores anteriormente determinados:

$$R'' = \frac{3.g.V.\Delta}{2.\pi.R^3} + \frac{3.\pi.\sigma.R}{\rho_o.V} + \frac{{R'}^2}{R} - 2,628 \cdot \frac{\rho_w \cdot \sqrt{v_w}}{\rho_o.V} \cdot (R.R')^{1.5}$$
(4.7.2.)

Para resolver a equação 4.7.2., precisamos de duas condições iniciais, uma das quais deverá ser o valor inicial do raio. De acordo com os ensaios de Kuipers [18], igualamos o raio inicial a:

$$R_0 = K \cdot \sqrt{V_0} \tag{4.7.3.}$$

onde:

$$K =$$
 factor dimensional igual a 1 $m^{-1/2}$
 $V_0 =$ volume inicial de óleo derramado, em m^3

A segunda condição é estabelecida, assumindo que na fase inicial, ou seja durante o regime gravíticoinercial, a mancha se comporta conforme a lei de Fay [10]. Segundo, ele a fase inicial do espalhamento é caracterizada por:

$$R^{4} = K_{1} \Delta g V \tau^{3}$$
(4.7.4.)

onde:

 $K_1 = 1,14$ $\tau = tempo$

Se assumirmos que em t = 0, $R = K \cdot \sqrt{V}$, a nossa origem dos tempos é dada por:

$$\tau = \sqrt{\frac{V}{K_1^4 \cdot \Delta \cdot g}} \tag{4.7.5.}$$

Se quisermos calcular o valor de *R* num pequeno instante após o início (τ + δt), isso é equivalente a fazer-se, segundo a mesma lei de Fay:

$$R_1^4 = K_1^4 \cdot \Delta \cdot g \cdot V \cdot \left(\sqrt{\frac{V}{K_1^4 \cdot \Delta \cdot g}} + \delta t\right)^2$$
(4.7.6.)

Desse modo, se quisermos saber qual a velocidade de espalhamento inicial, fazemos:

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{t=0} = \ell i m_{\delta t \mapsto 0} \frac{R_1 - R_0}{\delta t}$$
(4.7.7.)

$$\frac{dR}{dt}\Big|_{t=0} = \ell i m_{\delta t \mapsto 0} \frac{K_1 \cdot (\Delta \cdot g \cdot V)^{\frac{1}{4}} \cdot \left(\sqrt{\frac{V}{K_1 \cdot \Delta \cdot g} + \delta t}\right)^{\frac{1}{2}} - \sqrt{V}}{\delta t}$$
(4.7.8.)

Se substituirmos δt por 0 na expressão de cima, ficamos com uma indeterminação do tipo 0/0. Será portanto, necessário aplicar o teorema de L'Hopital:

$$\frac{dR}{dt}\Big|_{t=0} = \ell i m_{\delta t \mapsto 0} K_1 \cdot \left(\Delta, g, V\right)^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{V}{K_1 \cdot \Delta, g} + \delta t}\right)^{\frac{1}{2}}}$$
$$= \frac{1}{2} \cdot K_1^2 \cdot \sqrt{\Delta, g}$$
$$= 0.65 \cdot \sqrt{\Delta, g}$$
(4.7.9.)

Portanto, a taxa de espalhamento para uma mancha com um raio de $\sqrt{V_0}$ pode ser calculada e terá um valor de $R'_0 = 0.65 \cdot \sqrt{\Delta \cdot g}$, que será a nossa segunda condição inicial.

Chegados a este ponto, é importante fazer a seguinte ressalva: o modelo de espalhamento é baseado na aproximação da espessura uniforme. Mas será mais realista se considerarmos a espessura menos provável (e-p) e a espessura mais provável (e+p). De acordo com Stewart [29], o óleo quando derramado na água, tende a separar-se em dois domínios distintos: um domínio interior de óleo viscoso emulsionado com espessuras a variar entre 1 e 20 mm e um domínio exterior com uma camada de óleo muito fina a variar entre os 0,01 e os 0,001 mm. A área coberta pela camada fina, por sua vez pode ser 4 vezes maior que a menos espessa, mas o volume do óleo existente na camada espessa é cerca de 90% do volume total do óleo derramado. E consequentemente:

$$e + p = \frac{0.9.V}{0.2.S} = \frac{0.9.\pi R^2 h}{0.2.\pi R^2} = 4.5.h$$
(4.7.10.)

$$e - p = \frac{0.1.V}{0.8.S} = 0.125.h \tag{4.7.11.}$$

Capítulo 5

Descrição matemática do envelhecimento

O "state-of-the-art" neste domínio é um pouco sumário, e é conseguido a partir das observações directas *in situ* adaptadas a partir do meio natural para o laboratório. Por esse motivo está também muito dependente das técnicas de controlo e medida que são utilizadas.

Um produto petrolífero derramado no mar vai sofrer numerosas transformações de origem diversa, com taxas e sob formas variadas, consoante as suas propriedades físico-químicas, e dependendo ainda, das características do meio e das condições hidrodinâmicas e meteorológicas locais. Esse mesmo produto pode também ser sujeito a processos de longa duração, tais como a degradação química ou biológica. Todos estes fenómenos poderão intervir simultaneamente, agindo sob várias centenas de compostos químicos diferentes, resultando daí a grande complexidade do estudo do problema. Alguns dos vários processos envolvidos são mostrados, esquematicamente na Fig. 5.0.0..



Fig. 5.0.0. Os principais processos de envelhecimento.

Operar com um modelo previsional do comportamento do óleo em tempo real implica que alguém tenha que tentar tirar o melhor partido das informações disponíveis de quando acontece um acidente. Isto significa que só são úteis as relações que dêem uma boa ideia da grandeza de um dado processo sem que sejam necessárias análises sofisticadas. Uma outra consequência do ponto de vista em tempo real prende-se com o facto de só interessarem os processos de curta duração após o derrame, normalmente com durações máximas de uma ou duas semanas.

No processo de envelhecimento do presente modelo, são contemplados os seguintes aspectos de curta duração:

- evaporação,
- trocas directas mar-ar,
- emulsões,
- dispersão vertical,
- dissolução,
- acções de combate: recuperação mecânica e dispersão vertical conseguida,
- alterações de densidade,
- alterações da tensão superficial,
- alterações da viscosidade do óleo.

As influências ambientais restringem-se à velocidade do vento U_a e à altura da ondulação significativa H, a última é considerada em termos de quantificador de turbulência.

A Fig. 5.0.1. esquematiza as transferências de volume. Os fluxos entre as várias componentes do volume F_{ij} estão também devidamente assinalados e irão ser analisados de seguida:



Fig. 5.0.1. Fluxos do volume de óleo transformado.

5.1. Evaporação

Para um líquido com um só componente, Blokker [3] dá-nos a seguinte expressão para o decréscimo de volume de óleo à superfície devido à evaporação, em m^3/min :

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{\pi}{4} \cdot K_{ev} \cdot 2^{2-\beta} \cdot U_a^{\ \alpha} \cdot R^{2-\beta} \cdot p.M$$
(5.1.1.)

onde:

 $V = \text{volume de óleo que permanece à superfície } (m^3)$ $U_a = \text{velocidade do vento } (m/s)$ p.M = produto da pressão de vapor pelo peso molecular (Pa.Kg/Kmol) t = tempo (min) $K_{ev} = 1,2.10^{-11} \text{ para uma atmosfera neutra}$ $\alpha = (2-n).(2+n)$ $\beta = n/(2+n)$ n = factor de turbulência = 0,25

No nosso modelo, o processo de evaporação é representado por:

$$F_{21} = 0 (5.1.2.)$$

$$F_{11} = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{1}{60} \cdot K_{ev} \cdot 2^{2-\beta} \cdot U_a^{\ \alpha} \cdot C_1 \cdot R^{2-\beta} \cdot p.M$$
(5.1.3.)

$$\dot{V}_e = F_{11} + F_{21} = F_{11} \tag{5.1.4.}$$

onde V_e representa o volume de óleo evaporado.

A taxa do Blokker foi dividida por 60 para converter a taxa para m^3/s e foi-lhe introduzida uma constante $C_1 = 0,02$ [28] que representa o amortecimento do processo de evaporação devido à natureza do tipo multi-componentes do óleo (efeito camada: os componentes voláteis têm que atravessar as várias camadas da mancha antes de se evaporarem, contrariamente ao que acontece nos líquidos que só têm um componente). A evolução do parâmetro *p.M* é expressa por:

$$\overline{p.M} = \frac{p.M(0)}{\phi.V_0} \cdot \overline{V}_e$$
(5.1.5.)

onde:

p. M(0) = valor inicial de p.M

 ϕ . V_0 = volume inicial de óleo evaporável

 \overline{V}_{e} = variação do óleo evaporado

5.2. Trocas directas mar-ar

Trata-se das partículas de óleo que se encontram nas cristas das vagas e que são arrastadas pelo vento, sob a forma de aerossóis. Quanto mais cavada for a vaga mais se sente o fenómeno. Neste caso, assumiu-se que eram directamente proporcionais ao estado do mar e ao volume de óleo inalterado:

$$F_{12} = C_2 V_{r1} H (5.2.1.)$$

$$F_{22} = C_2 \cdot V_{r^2} \cdot H \tag{5.2.2.}$$

e assim:

$$V_{sq} = F_{12} + F_{22} = C_2 \cdot V_r \cdot H$$
 (5.2.3.)

onde:

 $C_2 =$ taxa de perdas, foi estimada, por Kuipers [18] em $10^{-8} m^{-1} s^{-1}$

5.3. Dispersão

O volume de óleo disperso na coluna de água dependerá directamente do volume de óleo disponível na superfície, tal como da agitação do meio.
Deste modo, a taxa de dispersão é uma função da taxa de dispersão natural, expressa de forma semelhante às trocas directas mar-ar, e em que existe uma taxa adicional correspondente à possibilidade de uso de dispersantes químicos:

$$F_{13} = C_3 \cdot V_{r1} \cdot H + C_{3Chem} \cdot \frac{V_{r1}}{V_r}$$
(5.3.1.)

$$F_{23} = C_3 \cdot V_{r2} \cdot H + C_{3Chem} \cdot \frac{V_{r2}}{V_r}$$
(5.3.2.)

e assim:

$$V_d = F_{13} + F_{23} = C_3 \cdot V_r \cdot H + C_{3Chem}$$
 (5.3.3.)

onde:

 $C_3 = 3.10^{-6} m^{-1} s^{-1}$, representa a taxa natural de dispersão proposta por Scory [27]

 C_{3Chem} ($m^3 s^{-1}$), é um dado de entrada que corresponde a quantidade de óleo removido da mancha através do uso de dispersantes. O seu valor é assumido como zero quando a viscosidade aparente do óleo atinge valores próximos de $4.10^{-4} m^2 s^{-1}$.

5.4. Dissolução

Podemos afirmar que a dissolução é um fenómeno relativamente pouco importante. Ela depende das condições de insolaridade, uma vez que são elas determinam a foto-oxidação, que por sua vez aceleram a dissolução. Quantos menos HC's houver disponíveis, menos haverá dissolução.

Para este processo, assume-se que a sua taxa é directamente proporcional ao volume de óleo inalterado à superfície:

$$F_{14} = C_4 \cdot V_{r1} \tag{5.4.1.}$$

$$F_{24} = C_4 . V_{r2} (5.4.2.)$$

$$\overset{\bullet}{V_{\delta}} = C_4 . V_r \tag{5.4.3.}$$

61

$$C_4=4.10^{-10}$$
, esta taxa foi determinada por Kuipers [18], para condições climatéricas médias.

5.5. Recuperação mecânica

É assumido que o óleo é recuperado a uma taxa horária C_5 (m^3/s):

$$F_{15} = C_5 \cdot \frac{V_{r_1}}{V_t}$$
(5.5.1.), $F_{25} = C_5 \cdot \frac{V_{r_2}}{V_t}$ (5.5.2.)

$$F_{17} = C_5 \cdot \frac{V_{em1}}{V_t}$$
(5.5.3.), $F_{27} = C_5 \cdot \frac{V_{em2}}{V_t}$ (5.5.4.)

$$F_{wr1} = C_5 \cdot \frac{V_{w1}}{V_t}$$
(5.5.5.), $F_{wr2} = C_5 \cdot \frac{V_{w2}}{V_t}$ (5.5.6.)

onde:

$$V_{t} = (V_{r1} + V_{r2}) + (V_{em1} + V_{em2}) + (V_{w1} + V_{w2})$$
(5.5.7.)

representa o volume total da mancha (ou seja, o volume de óleo à superfície mais o volume da mistura emulsionada).

Substituindo os valores chegamos a:

$$\mathbf{V}_{mr}^{\bullet} = F_{15} + F_{17} + F_{wr1} + F_{25} + F_{27} + F_{wr2} = C_5$$
(5.5.8.)

onde:

 C_5 =taxa horária de recuperação mecânica de óleo, assumida como cerca de 1.000 Ton/h, de acordo com as directivas nacionais descritas no Plano Mar Limpo [6].

5.6. Emulsão

A taxa de formação de emulsões é proporcional ao volume de óleo inalterado à superfície e à agitação do mar. A tendência do óleo para formar emulsões é caracterizada, no nosso caso através da constante K_{em} , a qual varia entre os valores 0 e 120 consoante o tipo de crude:

$$F_{16} = V_{r1} \cdot \frac{K_{em}}{C_6} \cdot H$$
 (5.6.1.)

$$F_{26} = V_{r2} \cdot \frac{K_{em}}{C_6} \cdot H$$
 (5.6.2.)

onde:

$$C_6 = 5.10^7 \, m.s$$
, segundo Scory [28]

Note-se que é assumido que a relação "água na emulsão *versus* volume total da emulsão" é constante e tem um valor definido por:

$$C_7 = \frac{V_w}{V_w + V_{em}}$$
(5.6.3.)

Desse modo:

$$F_{w1} = \frac{C_7}{1 - C_7} \cdot F_{16} \tag{5.6.4.}$$

$$F_{w2} = \frac{C_7}{1 - C_7} \cdot F_{26} \tag{5.6.5.}$$

Escrevendo os balanços de V_{em1} , V_{em2} , V_{w1} , e V_{w2} :

$$V_{em1}^{\bullet} = F_{16} - F_{17} \tag{5.6.6.}$$

$$\mathbf{V}_{em2} = F_{26} - F_{27} \tag{5.6.7.}$$

63

Modelação Numérica de Derrames de Hidrocarbonetos no Mar

$${}^{\bullet}_{W1} = F_{W1} - F_{W1}$$
(5.6.8.)

$$V_{w2}^{\bullet} = F_{w2} - F_{wr2}$$
(5.6.9.)

o que conduz a:

$$V_{em}^{\bullet} = \frac{K_{em}}{C_6} \cdot H \cdot V_r - C_5 \cdot \frac{V_{em}}{V_t}$$
(5.6.10.)

$$\dot{V}_{w} = \frac{C_{7}}{1 - C_{7}} \cdot \frac{K_{em}}{C_{6}} \cdot H \cdot V_{r} - C_{5} \cdot \frac{V_{w}}{V_{t}}$$
(5.6.11.)

No caso presente é assumido que as emulsões são do tipo "mousse de chocolate", que têm a seguinte composição, em todos os instantes:

$$V_w = 4 \cdot V_{em}$$
 (5.6.12.)

Deste facto resulta que a constante C_7 passará a ter o seguinte valor:

$$C_7 = \frac{4}{5}$$

5.7. Balanço total do derrame

O balanço da transferência dos diferentes volumes de óleo permite-nos chegar à taxa de transformação do óleo, assim:

•

$$V_{r1} = F_{11} + F_{12} + F_{13} + F_{14} + F_{15} + F_{16}$$
(5.7.1.)

$$V_{r2} = F_{22} + F_{23} + F_{24} + F_{25} + F_{26}$$
 (5.7.2.)

Substituindo os respectivos valores de Fij, ficamos com:

$$\overset{\bullet}{V_{r1}} = -\left[C_8 \cdot R^{2-\beta} \cdot pM + V_{r1} \cdot \left(H \cdot \left(C_2 + C_3 + \frac{K_{em}}{C_6} \right) + \frac{C_{3Chem}}{V_r} + C_4 + \frac{C_5}{V_t} \right) \right]$$
(5.7.3.)

$$\mathbf{V}_{r2}^{\bullet} = -\left[V_{r2} \cdot \left(H \cdot \left(C_2 + C_3 + \frac{K_{em}}{C_6}\right) + \frac{C_{3Chem}}{V_r} + C_4 + \frac{C_5}{V_t}\right)\right]$$
(5.7.4.)

$$\overset{\bullet}{V_r} = -\left[C_8 \cdot R^{2-\beta} \cdot pM + V_r \cdot \left(H \cdot \left(C_2 + C_3 + \frac{K_{em}}{C_6}\right) + \frac{C_{3Chem}}{V_r} + C_4 + \frac{C_5}{V_t}\right)\right]$$
(5.7.5.)

$$C_8 = \frac{\pi}{4} \cdot K_{ev} \cdot 2^{2-\beta} \cdot U_a^{\ \alpha} \cdot \frac{C_1}{60}$$

5.8. Alterações de densidade

Neste caso tentou-se encontrar uma equação capaz de descrever a evolução da densidade ρ_o do óleo, tendo em conta a conservação de massa. Note-se que uma vez que assumimos que a mancha de óleo era constituída por um componente homogéneo, foi usado o ρ_o na fórmula do espalhamento.

Nós sabemos que:

$$\rho_o V_t = \rho_{r1} V_{r1} + \rho_{r2} V_{r2} + \rho_{em1} V_{em1} + \rho_{em2} V_{em2} + \rho_{w1} V_{w1} + \rho_{w2} V_{w2}$$
(5.8.1.)

onde:

$$\rho_{w1} = \rho_{w2} = \rho_w = 1025 \text{ kg/m}^3$$

 $\rho_{r1} = \rho_{em1}$

 $\rho_{r2} = \rho_{em2}$

com as seguintes condições iniciais:

$$\phi \cdot \rho_{r1} + (1 - \phi) \cdot \rho_{r2} = \rho_o(0) \tag{5.8.2.}$$

 $\phi = \text{fracção de óleo evaporável}$

Será agora necessário encontrar uma expressão que nos dê os valores de ρ_{r1} e ρ_{r2} em função de ϕ , e o valor de $\rho_o(0)$.

Segundo Scory [28], encontraram-se as seguintes relações:

$$\rho_{r2} = 1,85.\rho_o(0) - 0,00085.\rho_o(0)^2$$
 quando: $\rho_o(0) < 1000 \text{ kg/m}^3$

 $\rho_{r2} = \rho_0(0)$ quando: $\rho_0(0) \ge 1000 \text{ kg/m}^3$

Se substituirmos estas equações na equação do balanço mássico, ficamos com:

$$\rho_{r1} = \frac{\rho_o(0) - \rho_{r2} \cdot (1 - \phi)}{\phi}$$
(5.8.3.)

Deve ter-se em atenção o facto de termos que impor a seguinte condição no valor de ϕ , porque o ρ_{r1} tem que ser sempre superior à densidade dos componentes mais voláteis ρ_c :

$$\phi > \frac{\rho_o(0) - \rho_o(0).(1,85 - 0.00085.\rho_o(0))}{\rho_c - \rho_o(0).(1,85 - 0.00085.\rho_o(0))}$$
(5.8.4.)

No nosso caso assumimos para ρ_c a densidade do propano, 540 kg/m³.

5.9. Alterações da tensão superficial

Neste caso é considerada a tensão superficial em grande escala, que depende directamente da quantidade de óleo na emulsão.

A evolução da tensão de superfície é modelada pela seguinte expressão assintótica [28]:

$$\sigma = \frac{\sigma(0).V_r}{V_r + V_{em}}$$
(5.9.1.)

66

 σ = tensão superficial aparente da mistura emulsionada à superfície

 $\sigma(0)$ = tensão superficial inicial, em (N/m)

5.10. Alterações da viscosidade

A viscosidade é alterada em função de todos os processos de envelhecimento.

A Dutch Rijkswaterstaat dá-nos uma equação para a evolução da viscosidade, quando o óleo sofre apenas um processo de emulsão, ou seja em função da quantidade de água presente:

$$v_{o} = v_{o} \left(0\right) \cdot \left(1 - \frac{V_{w}}{V_{w} + V_{s}}\right)^{-2.5}$$
(5.10.1)

Por isso houve necessidade de modificar e corrigir ligeiramente essa equação, respectivamente Kuipers [18] e Scory [28], por forma a contemplar os outros processos de envelhecimento:

$$v_{o} = v_{o} (0) \cdot \left(\frac{V_{r} + V_{em}}{V_{w} + V_{r} + V_{em}} \right)^{-4}$$
(5.10.2.)

onde:

 v_o = viscosidade cinemática aparente da mistura emulsionada à superfície

 $v_o(0)$ = viscosidade cinemática inicial do óleo, em (m/s²)

Conforme, poderá ser observado nos resultados do espalhamento e envelhecimento, Fig. 6.1.21., após algumas horas de actuação dos dois processos de transformação, a viscosidade cinemática aparente da mistura aumenta cerca de cem vezes.

Capítulo 6

Simulações no OILSPILL e MOHID

6.1. Simulação teórica no OILSPILL

Neste caso foi simulado um derrame de *30.000* m³ de óleo crude Ekofisk com o objectivo de comparar os vários resultados e, conjuntamente pôr em evidência a evolução das diferentes variáveis. As características iniciais do crude derramado foram:

- volume inicial de óleo, V(0)	$= 30.000 \text{ m}^3$
- pressão de vapor.Massa molecular, pM(0)	=2.000 Pa.Kg/Kmol
- densidade inicial do óleo, $ ho(0)$	= 845 Kg/m ³
- viscosidade inicial do óleo, $v(0)$	= 5.10 ⁻⁶ m ² /s
- fracção de óleo evaporável, φ	= 0,5
- tensão superficial inicial, σ(0)	=0,033 N/m
- constante de emulsão, Kemul	=20

Os resultados estão apresentados sob a forma de gráficos nas Fig.'s 6.1.1. a 6.1.22., convém no entanto referir que as condições meteorológicas assumidas foram:

- velocidade do vento, U _a	=10 m/s
- altura das vagas, H	=1,8 m
- turbulência atmosférica, Turb	=0,25

Como facilmente podemos constatar o processo de espalhamento é extremamente rápido durante a primeira hora, e depois estabiliza-se, assumindo uma taxa de espalhamento (aumento do raio) praticamente constante (ver Fig.'s 6.1.1. a 6.1.4.).

Quanto ao volume de óleo à superfície, estabiliza-se ao fim do primeiro dia e terá uma ligeira tendência a aumentar, caso a simulação continue devido à introdução de água na mistura através do processo de emulsão.

O processo de evaporação é também extremamente rápido, e encontra-se praticamente terminado ao fim de 82.000 segundos (1 dia), note-se que a taxa de evaporação está fortemente relacionada com o decréscimo rápido do parâmetro pM, conforme podemos observar na Fig.'s 6.1.9. e 6.1.14..

Podemos observar ainda que a diminuição da tensão superficial perdura ao fim de cinco dias (Fig. 6.1.20.), ao passo que a densidade e a viscosidade cinemática aumentam (respectivamente, Fig.'s 6.1.18. e 6.1.21.), sendo esta última fortemente influenciada pela volume (espessura) do óleo não transformado (Fig. 6.1.22.). É possível também constatar que à medida que o tempo decorre a densidade tende para o seu valor final teórico, dado por:

$$\rho_{of} = \frac{\left(\rho_o + 4 \times \rho_w\right)}{5} = 989.8 \frac{Kg}{m^3}$$

A partir da Fig.'s 6.1.7. e 6.1.3. podemos aínda retirar, respectivamente qual o volume de óleo que permanece à superfície, e o valor do raio da mancha, para o mesmo instante e assim calcular qual a espessura da mancha no centro e na periferia *24* horas após o derrame, através das expressões 4.0.2., 4.7.10. e 4.7.11.:

$$h = \frac{V}{\pi R^2} = \frac{16.000}{\pi \times 3.000^2} = 0,56mm$$
$$\Rightarrow e + p = 2,52mm$$
$$\Rightarrow e - p = 0,07mm$$

As figuras que se seguem dizem respeito à simulação durante os primeiros 40 minutos após o derrame:



Fig. 6.1.1. Raio da mancha durante 40 mn.



Fig. 6.1.2. Taxa de crescimento do raio durante 40 mn.

As figuras que se seguem dizem respeito à simulação durante o primeiro dia após o derrame:



Fig. 6.1.3. Raio da mancha durante 1 dia.



Fig. 6.1.4. taxa de crescimento do raio durante 1 dia.



Fig. 6.1.5. Volume de óleo transformado durante 1 dia.



Fig. 6.1.6. Volume de óleo emulsionado durante 1 dia.



Fig. 6.1.7. Volume de óleo à superfície durante 1 dia.



Fig. 6.1.8. Volume de óleo evaporado durante 1 dia.



Fig. 6.1.9. Evolução do parâmetro pM durante 1 dia

As figuras que se seguem dizem respeito à simulação durante os primeiros 5 dias após o derrame:



Fig. 6.1.10. Raio durante 5 dias.



Fig. 6.1.11. Volume de óleo transformado durante 5 dias.



Fig. 6.1.12. Volume de óleo emulsionado durante 5 dias.



Fig. 6.1.13. Volume de óleo à superfície durante 5 dias.



Fig. 6.1.14. Volume de óleo evaporado durante 5 dias.



Fig. 6.1.15. Volume de óleo disperso durante 5 dias.



Fig. 6.1.16. Volume de óleo dissolvido durante 5 dias.



Fig. 6.1.17. Volume de óleo trocado com a atmosfera durante 5 dias.



Fig. 6.1.18. Evolução da densidade do óleo durante 5 dias.



Fig. 6.1.19. Evolução do parâmetro pM do óleo durante 5 dias.



Fig. 6.1.20. Evolução da tensão superficial do óleo durante 5 dias.



Fig. 6.1.21. Evolução da viscosidade cinemática do óleo durante 5 dias.



Fig. 6.1.22. Volume de óleo não transformado durante 5 dias.

6.2. Simulações de um traçador lagrangeano no estuário do Tejo

No TEMPO INICIAL (YY;MM;DD;HH;MM;SS) = (95;04;12;12;00;00), no estuário do Tejo foram simulados dois conjuntos de derrames, cada um dos conjuntos constituído por três emissões pontuais de hidrocarbonetos em três pontos diferentes. Os dados utilizados para a simulação foram os mesmos da simulação teórica no OILSPILL, exceptuando o valor da altura significativa das ondas (*H*), que foi reduzido para 1,0 metro no Casos C e 0,5 metros para os casos A e B, e o volume de óleo inicialmente derramado para o segundo conjunto de simulações (1.000 m³).

Convém referir que o tempo ínicial das emissões corresponde a um dos períodos de enchente do ciclo de maré semi-diurno, o que conforme pode ser observado, e em especial para o caso C, conduziu o traçador para um ponto da linha de costa evitando assim que saísse pela fronteira do domínio. Deste modo, facilmente, e para todas as simulações se pode indicar o momento em que a nossa mancha é forçada para terra e quais as propriedades do produto nesse mesmo instante.

Assim, a partir dos dados batimétricos do estuário do Tejo, gerou-se um domínio, cuja origem corresponde às coordenadas geográficas ($\varphi = 0.38^{\circ} 31' 58''.78$; L= 009° 28' 45''.86). A este domínio estavam associados os seis ficheiros de dados do modelo hidrodinâmico bidimensional integrado na vertical, para três origens da emissão (X_{pos} , Y_{pos}) distintas, conforme estão assinaladas na Fig. 6.2.1..

Estas posições das origens das emissões correspondem a uma das 231 linhas e a uma das 281 colunas da malha do modelo hidrodinâmico, conforme está a seguir representado:

	Linha / Y _{pos}	Coluna / X _{pos}
Caso A	127 / 28550	157 / 34600
Caso B	48 / 15000	147 / 3600
Caso C	27 / 10800	11 / 7460



Fig. 6.2.1. As três simulações do estuário do Tejo.

6.2.1. Derrame de *30.000* m³ de crude:

Caso A



Fig. 6.2.1.1. Evolução da mancha de 30.000 m³ de crude nos minutos 1, 5, 10 e 100 após a emissão.





Caso C

Caso B



Fig. 6.2.1.3. Evolução da mancha de 30.000 m³ de crude nos minutos 1, 20, 500 e 700 após a emissão.

6.2.2. Derrame de 1.000 m³ de crude:

Caso A



Fig.6.2.2.1. Evolução da mancha de 1.000 m³ de crude nos minutos 1, 100, 500 e 720 após a emissão.

Caso B



Fig.6.2.2.2. Evolução da mancha de 1.000 m³ de crude nos minutos 1, 10, 180 e 240 após a emissão. Caso C



Fig.6.2.2.3.Evolução da mancha de 1.000 m³ de crude nos minutos 1, 100, 500, 650 e 720 após a emissão.

6.3. Evolução das propriedades físico-químicas do óleo

A fita de tempo apresentada para a análise que se segue é de *12* horas, porque conforme foi visto no parágrafo anterior em nenhum dos casos o tempo de residência das manchas no estuário sem tocarem a margem excedia esse valor.

As propriedades físico-químicas exibidas para as emissões do derrame de *30.000* m³, em termos comparativos não diferem grandemente das propriedades estimadas na simulação do parágrafo anterior. E em termos genéricos podemos afirmar que, para todos os derrames que se pretenda simular, os resultados da evolução das propriedades físico-químicas serão semelhantes quer se utilize somente o OILSPILL, ou este acoplado ao MOHID.

As pequenas modificações encontradas são devido à modificação introduzida no valor do parâmetro hidrodinâmico *(H)*, mas que seria irreal não proceder à sua alteração para as águas abrigadas do estuário do Tejo. Efectivamente, notou-se um ligeiro abrandamento de todos os processos de transformação dependentes directamente ou indirectamente desse mesmo parâmetro, conforme pode ser observado nas figuras apresentadas no parágrafo 6.3.2., mas sem grande expressão.



6.3.1. Evolução das propriedades físico-químicas dos 1.000 m³ de óleo derramado:

Fig. 6.3.1.1. Raio da mancha durante 12 horas.



Fig. 6.3.1.2. Volume de óleo evaporado durante 12 horas.



Fig. 6.3.1.3. Volume de óleo à superfície durante 12 horas.



Fig. 6.3.1.4. Densidade aparente durante 12 horas.



Fig. 6.3.1.5. Viscosidade cinemática aparente do óleo durante 12 horas.

6.3.2. Evolução das propriedades físico-químicas dos *30.000* m³ de óleo:



Fig. 6.3.2.1. Raio da mancha durante 12 horas.



Fig. 6.3.2.2. Volume de óleo transformado durante 12 horas.



Fig. 6.3.2.3. Volume de óleo emulsionado durante 12 horas.



Fig. 6.3.2.4. Volume de óleo disperso durante 12 horas.



Fig. 6.3.2.5. Volume de óleo dissolvido durante 12 horas.



Fig. 6.3.2.6. Volume de óleo trocado com a atmosfera durante 12 horas.



Fig. 6.3.2.7. Volume de óleo evaporado durante 12 horas.



Fig. 6.3.2.8. Volume de óleo à superfície durante 12 horas.



Fig. 6.3.2.9. Densidade aparente durante 12 horas.



Fig. 6.3.2.10. Viscosidade cinemática aparente do óleo durante 12 horas.

Capítulo 7

Conclusões e sugestões

7.1. Conclusões

7.1.1. Conclusões da recolha bibliográfica

1- A descrição e previsão do comportamento dos hidrocarbonetos derramados no mar é um problema muito complexo.

2- As forças motrizes e retardadoras do espalhamento estão razoavelmente identificadas e a sua combinação pode dar uma previsão precisa do espalhamento natural.

3- As variáveis importantes para o processo de transporte são conhecidas mas a sua combinação não é precisa.

4- Os processos de envelhecimento são de difícil modelação, e as investigações realizadas até à data só permitem achar fórmulas em que não é considerada (quer de forma explícita ou implícita) a variável tempo.

5- Uma base de dados exaustiva das características dos crudes transportados ao longo da costa portuguesa será extremamente útil num futuro próximo, visto ser fundamental conhecer bem o composto que queremos modelar.

6- Tendo em consideração o número de variáveis que são utilizadas por um modelo previsional, a modelação parece ser a forma mais eficiente de aprender e estudar o problema.

7.1.2. Conclusões do modelo

1- Este modelo contempla os aspectos actualmente conhecidos sobre a evolução de uma mancha de crude derramada no mar, embora possamos de futuro tentar incluir no processo de espalhamento a influência das condições ambientais (espalhamento forçado), e utilizar no processo de envelhecimento equações mais complexas, que considerem outros factores e outros processos, como é o caso do efeito da radiação solar.

2- Foi assumida a hipótese de uma mancha cilíndrica ao longo do tempo e que o efeito da tensão de corte na interface óleo-água no transporte era desprezável. Deste modo, o espalhamento faz-se por acção de quatro forças internas e a sua acção é resumida através de uma só equação. Resultando, que as equações do movimento do óleo e da água à superfície são desacopolados, ou seja, o espalhamento natural do óleo não altera a componente de corrente superficial das ondas. Mas conforme já foi observado, frequentemente, as plumas pequenas desagregam-se das grandes, e assim, a mancha de óleo ínicial tende a dividir-se em pequenas manchas. Este fenómeno físico está mais relacionado com factores ambientais, tais como a turbulência do ar e da água do mar do que propriamente com a tensão superficial do óleo.

Contúdo, neste trabalho o efeito da turbulência horizontal nas camadas superficiais da água não é considerado, e o escoamento do óleo é também considerado laminar. Mas sabe-se que sob o efeito de determinadas condições ambientais (rebentação das ondas e difusão turbulenta no ar e na água) o escoamento do óleo poderá ser turbulento [21]. Qual o comportamento do escoamento turbulento do ar e da água na interface óleo-água, presentemente a questão parece estar em aberto, e deste modo, será difícil propôr uma solução para o problema sem primeiro recorrer a ensaios experimentais.

3- No presente trabalho foi considerada a emissão pontual de um traçador com uma mancha associada, contudo a simulação de uma descarga em contínuo, através de uma série de manchas que não interagem, apesar de estar desprovida de sentido físico, representa bem o fenómeno, segundo Scory [28].

4- As simulações efectuadas para o estuário do Tejo apresentam resultados interessantes e com potencialidades para um estudo mais aprofundado (maior número de simulações em instantes e locais diferentes) de localização de material de contenção e recolha de hidrocarbonetos. Contudo, se quisermos um estudo mais aprofundado, os resultados conseguidos não são suficientemente precisos devido ao facto do escoamento ser acentuadamente estratificado (gradientes de velocidade elevados) e por isso uma outra abordagem do fenómeno tal como a que está descrita no ponto 2, é essencial.

7.2. Sugestões para o futuro

1- Face às dificuldades expostas no parágrafo 2 da secção anterior, sugere-se que se desenvolvam estudos com a finalidade de determinar os efeitos combinados do vento, das vagas e das correntes sobre as manchas de crude de diferentes densidades e espessuras, ou seja, conhecer melhor os factores que influênciam o espalhamento forçado. Para tal, serão necessárias, entre outras, observações de manchas de óleo em tanque com batedor mecânico e túnel de vento, em duas fases distintas: no regime gravítico-inercial, e na fase posterior, ou seja, no regime gravítico-viscoso, onde dR/dt=constante (ver respectivamente Fig's 4.6.2. e 6.1.2.), com o objectivo de comparar os resultados do processo de mistura turbulento (difusão) do óleo na interface óleo-água. Na sequência desse desenvolvimento, sugere-se então complementar a teoria hidrodinâmica do espalhamento apresentada, com vista à inclusão das condições ambientais neste processo. Em termos de reformulação matemática, será necessário um acopolamento das equações de governo do óleo e da água à superfície, ou seja, dois sistemas de equações de Navier-Stokes. Um sistema de equações para descrever o movimento da água e outro para o espalhamento do óleo, ambos sujeitos a determinadas condições cinemáticas e dinâmicas, e com condições fronteira específicas. Para o escoamento em regime turbulento, devem aínda se usadas formulações apropriadas [20]. Quantificar um termo para o processo de espalhamento forçado devido à turbulência horizontal, a partir da componente aleatória da velocidade utilizada no MOHID será uma hipótese a considerar.

2- Por ser importante, quer para as operações de contenção e recolha, quer para o conhecimento do comportamento do óleo derramado no mar, ter uma base de dados das propriedades físicas e químicas dos vários compostos dos crudes transportados ao longo da costa portuguesa. Propõe-se, a curto-prazo, o alargamento e desenvolvimento da base de dados do OILSPILL, que contém apenas as propriedades de interesse para esta modelação para oito tipos de produtos.

O óleo crude é uma mistura de compostos, com diferentes valores de pressão de vapôr, viscosidade e tensão superficial. Por este motivo, e tal como foi referido na discussão do processo de evaporação os compostos mais voláteis tendem a evaporar-se deixando os menos voláteis como um resíduo com diferentes propriedades físicas. Face a esta dificuldade na modelação do processo de evaporação e a outras semelhantes nos processos de alteração das propriedades físico-químicas, sugere-se aínda que se íniciem pesquisas para a formulação de um modelo do tipo multi-componentes, como forma de aumentar a discretização e consequentemente a precisão da modelação de derrames de hidrocarbonetos no mar.
3- No caso de querermos simular uma emissão contínua seria necessário emitir em intervalos de tempo, determinados pelo caudal da emissão vários traçadores com volumes de óleo associados, de acordo com o caudal médio emitido.

Para determinarmos as coordenadas do centro de massa do derrame, assumíamos que num dado curto intervalo de tempo $U_{r,n}$, seria a velocidade média dos vários traçadores e assim, relativamente à origem do nosso sistema de coordenadas cartesiano, escrevíamos que:

$$\vec{l}_n = \vec{l}_{n-1} + \vec{U}_{r,n} \cdot \Delta t$$

Este procedimento está, de seguida ilustrado na Fig. 7.1.



Fig. 7.1. Sistema de coordenadas e grelha adoptadas.

Assim, dadas as coordenadas iniciais do derrame, o nosso modelo matemático do transporte cria uma sequência de valores para \vec{l}_n (n = 1, 2, 3, ..., N), ou seja, uma sequência de valores das coordenadas do centro de massa do derrame (\vec{x}_n, \vec{y}_n) . Em cada patamar *n*, cada centro geométrico de uma mancha é deslocado pela resultante da soma vectorial desde o ponto (x_{sn}, y_{sn}) para o ponto $(x_{s,n+1}, y_{s,n+1})$, onde *s* representa s^a mancha. Se V_{sn} representar o volume da mancha *s* no patamar *n*, as coordenadas do centro de massa do derrame serão dadas por:

$$\vec{x}_n = \frac{\sum_{s} x_{sn} \cdot V_{sn}}{\sum_{s} V_{sn}}$$
$$\vec{y}_n = \frac{\sum_{s} y_{sn} \cdot V_{sn}}{\sum_{s} V_{sn}}$$

Em termos de reprogramação, o procedimento seria simples, sendo necessário unicamente transformar as variáveis de um traçador, que se encontram sob a forme de matrizes unidimensionais (vectores), em matrizes multidimensionais com *n* linhas, sendo *n* o número de traçadores. Ou seja, cada traçador "chamaria", individualmente a sub-rotina do espalhamento e envelhecimento para o volume de óleo que lhe estaria associado.

4- Efectuar um conjunto de simulações para as zonas sensíveis da costa portuguesa com vista a obtenção de um relatório de estudo de impacto ambiental, conclusivo em termos de distribuição de meios de contenção e recolha, actividades de licenciamento e obtenção de novos meios.

5- Providenciar casos bem documentados de derrames de hidrocarbonetos no mar por petroleiros, que possam futuramente fornecer dados prácticos íniciais úteis para a modelação numérica.

Anexo I

Características dos hidrocarbonetos

1. Origem

O petróleo é um elemento natural e apresenta-se sob a forma de uma mistura líquida complexa de compostos orgânicos. A matéria prima a partir da qual se forma o petróleo é constituída por matéria orgânica em decomposição, de origem animal ou vegetal. Esta matéria prima, progressivamente integra sedimentos e é lentamente transformada em hidrocarbonetos sob a acção de bactérias anaeróbias, embora também exista alguma actividade desenvolvida por bactérias aeróbias. No decorrer destas transformações, o enxofre, o oxigénio e o azoto são igualmente elaborados e dão origem aos chamados compostos voláteis. A mistura dos sedimentos com estes produtos forma uma espécie de rocha-mãe, e através de um fenómeno de migração o petróleo é posteriormente expulso para impregnar os solos onde existem rochas mais porosas e permeáveis, chamadas rochas reservatório, onde se encontram os jazigos actuais.

Um jazigo está sempre situado num ponto singular ou dentro de uma irregularidade natural permanente que impede o petróleo de se escapar. Este lençol de petróleo está frequentemente rodeado, no topo por uma bolsa de hidrocarbonetos gasosos e na base por uma outra bolsa de água salgada.

Acontece que se alguma destas condições necessárias à criação do reservatório (rocha porosa, cobertura impermeável) estiver ausente, o petróleo pode alcançar a superfície, onde os hidrocarbonetos ligeiros são os primeiros a ser destruídos ou evaporados.

2. Nomenclatura dos principais produtos petrolíferos

A terminologia dos produtos refinados difere entre países, o que torna por vezes difícil a comparação da sua composição. Dificuldades acrescidas resultam do facto de, os termos descritivos da indústria não correspondem aos termos químicos, e a composição desses produtos pode variar largamente consoante a sua origem e o tratamento prestado.

A classificação em função do peso molecular dos hidrocarbonetos que intervêm na composição dos diversos produtos pode ser um critério válido para o seu ordenamento, conforme se segue, com informação adicional relativa à sua utilização:

1 - Gás: hidrogénio e hidrocarbonetos ligeiros (gases industriais e industria petroquímica)

- 2 Gases líquidos: propano e butano comerciais
- 3 Carburantes para motores de automóvel e aviões
- 4 Essências especiais e solventes
- 5 Carburantes (Jet fuel): para turbo-reactores e turbinas a gás
- 6 Querosene
- 7 Gasóleo (Diesel oil): carburante para motores Diesel rápidos

8 - Fuel-óleo doméstico: combustível para aquecimentos domésticos ou instalações fabris de fraca potência

- 9 Óleos ligeiros (Spindles): base lubrificante para a fabricação de óleos de motor
- 10 Óleos pesados (Bright stock): base viscosa para a fabricação de óleos de motor
- 11 Óleos cilindros (Cylinder oils): para máquinas a vapor e utilizações grosseiras
- 12 Parafinas e ceras

13 - Fuel-óleo pesados: combustíveis para centrais eléctricas ou para as grandes instalações Diesel fixas ou marítimas

- 14 Asfalto: betumes estanques e embalagens
- 15 Coque: combustível e eléctrodos

3. Composição química

Óleo crude ou simplesmente petróleo bruto é o nome comum para diversas misturas de compostos químicos constituídos principalmente por átomos de Carbono (C) tetravalentes e de Hidrogénio (H) monovalentes, normalmente designados por hidrocarbonetos (HC's). Eles constituem cerca de *98%* da composição dos petróleos brutos e *100%* da composição da maior parte dos produtos derivados. Note-se que apesar da simplicidade da sua composição, os HC's são extremamente numerosos e variados devido à apetência do Carbono para formar cadeias de compostos.

No petróleo bruto não existem alguns tipos de estruturas moleculares, como sejam as formas oleofílicas instáveis, pois acontece que mesmo que elas tenham originalmente feito parte do petróleo bruto nos jazigos, ao longo dos séculos vão ser lentamente e totalmente transformadas em moléculas estáveis. O petróleo bruto contém igualmente enxofre (S), oxigénio (O) e azoto (N), essencialmente sob a forma de compostos sulfurosos.

A composição elementar dos petróleos brutos encontra-se dentro dos limites seguintes:

Elemento:	Percentagem em peso	
Carbono (C)	84 - 87	
Hidrogénio (H)	11 - 14	
Enxofre (S)	0,06 - 2,0	
Azoto (N)	0,1 - 2,0	
Oxigénio (O)	0,1 - 2,0	

Frequentemente, encontramos também substância complexas como são os casos dos elementos metálicos e umas substâncias próxima da clorofila. O petróleo bruto pode conter ainda alguns sedimentos e água salgada proveniente do jazigo ou do petroleiro que o transporta.

Quando efectuamos diferentes tratamentos ao petróleo, como é o caso da refinação poderão aparecer certas combinações moleculares inexistentes anteriormente, e algumas das combinações existentes poderão ser modificadas para criar um produto que não existia ou se encontrava em estado latente no petróleo bruto.

3.1. Famílias químicas dos hidrocarbonetos

Os HC's estão agrupados em cinco classes básicas:

1- Alcanos - Séries de compostos orgânicos estáveis saturados, contendo átomos de carbono ligados com uniões simples C - C a átomos de hidrogénio, com um aumento do número de átomos de carbono numa molécula, o ponto de ebulição é aumentado e diminui a volatilidade.

Fórmula geral: $C_n H_{2n+2}$ Exemplos: CH_4 - metano; C_2H_6 - etano; C_3H_8 - propano; C_4H_{10} - butano

São também conhecidos por parafinas e são a grande parte constituinte do gás natural e do petróleo.

2- Naftenos - Séries de HC's saturados similares aos Alcanos mas com terminais ligados numa estrutura anelar.

Alguns átomos de H podem ser substituídos por outros elementos como o N, O ou S.

Fórmula geral: C_nH_{2n}

Exemplos: C₃H₆ - ciclopropano; C₅H₁₀-ciclopentano

São encontrados em óleo crude e produtos refinados do petróleo; são insolúveis na água.

3- Aromáticos - Séries de compostos orgânicos caracterizados por anéis de benzeno de 6 átomos de
 C, com três ligações duplas C = C.

Aromáticos e de baixo ponto de ebulição são responsáveis pela toxicidade da maior parte dos óleos, ao passo que os aromáticos de alto ponto de ebulição são suspeitos de serem venenos persistentes e capazes de provocarem o cancro.

Exemplos: C₆H₆ - benzeno; C₁₀H₈ - naftaleno

Muitos aromáticos são solúveis de algum modo na água, aumentando desse modo os riscos para os organismos aquáticos.

Estão presentes na maioria dos óleos crude e produtos do petróleo.

4- Alcenos - Séries de compostos não-saturados, contendo pelo menos uma dupla ligação entre os átomos de C.

Fórmula geral: C_nH_{2n} Exemplos: C_2H_4 - eteno; C_3H_6 - propeno

Não são encontrados nos petróleos brutos mas são em muitos produtos refinados incluindo a gasolina.

5- Asfaltenos - Séries de compostos com pesos moleculares extremamente elevados e definição imprecisa. Muitas vezes não se conhece a sua estrutura. Contêm S, N e O, bem como os elementos metálicos Níquel (Ni) e Vanádio (V).

3.2. Compostos sulfurosos

Além da possibilidade de existir no estado livre, o enxofre (S) intervém sob a forma de moléculas mais ou menos complexas na composição dos petróleos brutos. Por outro lado, os diversos tratamentos de refinação do petróleo podem igualmente modificar a distribuição e natureza dos compostos sulfurosos.

Normalmente são identificadas quatro grande classes:

1- Compostos ácidos e de cheiro pestilento. Sendo o primeiro da série o ácido sulfidríco H₂S, seguido pelos mercaptanos com a fórmula geral R-SH.

2- Compostos sulfurosos, di-sulfurosos e poli-sulfurosos, com fórmulas gerais R-S-R e R-S-S-R. Instáveis ao calor, decompõem-se para assumirem as estruturas anteriores.

3- Compostos sulfurosos cíclicos, estáveis ao calor e neutros.

4- Compostos oxigenados, assumem estruturas variadas, caso o enxofre intervenha com uma valência superior a dois, casos das valências quatro e seis. Podem ser encontrados nas fracções pesadas dos petróleos brutos

O teor de enxofre nos crudes é bastante variável: praticamente nulo em certos crudes mexicanos, texanos e indonésios, ele pode atingir valores de *0,25%* nos crudes do Sahara, *1* a *2%* nos crudes do Médio Oriente, e *7* a *8%* no caso do crude do Iraque e certos crudes italianos. Neste último caso, o teor elevado de enxofre significa que encontramos a maior parte das moléculas do petróleo.

3.3. Elementos metálicos

As análise permitem identificar mais de vinte metais presentes nos petróleos brutos e combustíveis. A sua concentração varia consoante a origem do produto, e encontram-se geralmente no estado pórfiro. Os principais elementos encontrados são o vanádio (V), o níquel (Ni), o ferro (Fe) e o cobre (Cu). A sua presença pode ser útil para a identificação da origem do petróleo.

4. Propriedades físico- químicas

4.1. Ponto de ebulição

O ponto de ebulição é representado pelo valor da temperatura à qual o produto considerado passa da fase líquida à fase vapor. Ele é função das percentagens moleculares na mistura e aumenta com o peso molecular. Ele determina as possibilidades de evaporação de diversos produtos: os compostos que possuam um ponto de ebulição baixo evaporam-se rapidamente, passando sucessivamente para as fracções com pontos de ebulição mais elevados.

Os produtos petrolíferos, principalmente os que são separados por destilação, são classificados em função do ponto de ebulição:

- 40 a 150° C : essências ricas em compostos naftalénicos ou parafínicos
- 150 a 200° C: naftas ricas em compostos naftalénicos e parafínicos
- 200 a 300° C: querosenes ricos em compostos aromáticos
- 400° C: combustíveis e óleos lubrificantes

4.2. Ponto de Inflamação

O ponto de inflamação de um óleo é a temperatura à qual este liberta vapores capazes de se inflamarem quando expostos a uma fonte de ignição.

Este parâmetro é extremamente importante no que diz respeito à segurança das operações de limpeza.

Evidentemente que as gasolinas podem inflamar-se em muitas condições ambientais e colocar um grave problema quando derramadas. Alguns óleos crude recentemente derramados são também perigosamente voláteis até que as fracções leves se tenham dispersado ou evaporado. Óleos "bunker C" e fuel pesados, quando derramados não constituem um perigo grave, mas por outro lado apresentam-se de difícil incineração.

4.3. Densidade (gravidade específica)

É a razão entre a massa de uma substância e a massa de volume equivalente de água pura.

Normalmente os HC's apresentam valores abaixo de *1.0* (densidade da água) pelo que flutuam na água. A única excepção são alguns crudes e fuel-óleos residuais que têm densidades superiores a *1.0*.

Esta propriedade é frequentemente dada nas unidades do American Petroleum Institute:

$$densidadeAPI = \frac{141,5}{densidade} - 131,5$$

Convém referir que a densidade do óleo aumenta com o tempo, pois à medida que as suas fracções voláteis se evaporam esta aumenta, e se, conjuntamente houver degradação das condições meteorológicas então teremos certamente o afundamento dos HC's não voláteis na coluna de água. Como exemplo refira-se que a densidade dos óleos varia entre *0,802* e *0,980* (gasóleo - *0,81* a *0,89*).

4.4. Tensão superficial

Tensão superficial é a resultante das força de atracção intermoleculares de um líquido que não é nula para as moléculas situadas na superfície livre do líquido. Esta força poderá ser expressa em dynes/cm (10^{-3} N/m).

Esta força associada à viscosidade afecta o grau de propagação de um óleo na água. Quanto mais baixa é a tensão maior é o grau de propagação. Baixas tensões superficiais são características dos óleos de baixa densidade tais como crudes e fuel-óleos leves. À medida que aumenta a temperatura desce a tensão e aumenta o grau de propagação.

4.5. Viscosidade

Viscosidade é a propriedade pela qual o fluído oferece resistência ao movimento relativo de duas camadas, e é devida ao atrito das moléculas que deslizam umas sobre as outras. A viscosidade é expressa pela tensão de corte, que para um escoamento unidimensional com velocidade horizontal (segundo o eixo x) é dada por:

$$\tau_{xy} = \mu \frac{du_x}{dy}$$

onde τ_{xy} representa a tensão de corte na direcção *x* que actua sobre um plano cuja normal é dirigida segundo o eixo *y* e onde u_x representa a velocidade do escoamento, positiva segundo a direcção do eixo *x*, conforme está representado na figura a seguir.



Fig. 4.5.1. Tensão de corte

Depende do peso molecular e da temperatura (configuração molecular), dimínuindo nos liquidos quando esta aumenta.

A viscosidade representa a constante de proporcionalidade entre a tensão de corte e a taxa de deformação numa porção de fluido em movimento.

Quanto mais baixa for a viscosidade de uma substância melhor ela flui. O fuel é um exemplo comum de um fluído altamente viscoso.

A viscosidade de um óleo é muitas vezes alterada face á alteração do seu conteúdo em fracções leves e da sua temperatura.

A viscosidade influencia o grau de propagação, a aderência do óleo, a sua penetração no solo ou nos sedimentos e a capacidade de aspiração das bombas.

4.6. Ponto de vertimento

O ponto de vertimento de um óleo é a temperatura à qual ele se torna semi-sólido ou plástico. Este efeito resulta da formação de uma estrutura interna microcristalina e ultrapassa o efeito da viscosidade e da tensão superficial. O ponto de vertimento dos crudes varia geralmente entre os 32 e os -57° C [7], óleos mais leves com baixas viscosidades têm pontos de vertimento mais baixos. Por exemplo, a gasolina derramada na água do mar persiste como líquido enquanto que um óleo pesado se transforma em sólido logo que a sua temperatura baixa ao mesmo valor do da água do mar.

O ponto de vertimento de um óleo é uma das características mais importantes em termos de impacto ambiental e consequente acção de contenção e recolha.

4.7. Solubilidade

Solubilidade é o processo através do qual uma substância pode ser dissolvida em dado solvente, neste caso, a dissolução de um óleo na água.

Determinados hidrocarbonetos, principalmente os aromáticos ligeiros e algumas parafinas são solúveis na água em quantidade apreciável e serão por esse motivo rapidamente dissolvidos assim que o produto petrolífero é derramado na água, sobretudo em condições de mar agitado. Deste modo apresentam um perigo de toxicidade acrescido, mas por outro lado, os compostos mais ligeiros, possuidores de pontos de ebulição baixos são rapidamente eliminados por evaporação.

No entanto, deve ser dado ênfase a que a solubilidade de um petróleo na água é muito baixa (geralmente menos de *5 ppm*) o que é mais ou menos equivalente a um grão de açúcar dissolvido num copo de água.

4.8. Mistura água - hidrocarbonetos

A formação de emulsões é um factor importante no comportamento físico de um óleo derramado no mar. Uma emulsão é facilmente formada desde que exista alguma agitação mecânica de dois líquidos não solúveis: a fase dispersa sob a forma de gotículas introduz-se na fase contínua.

Assim, as emulsões de óleo na água não se formam, excepto no caso em que são utilizados solventes emulsionadores no decurso das operações de limpeza.

As emulsões de água no óleo, por outro lado, formam-se naturalmente e são extremamente estáveis. Estas podem conter entre *50* a *80%* de água, e possuem uma consistência espessa e deslizante e uma cor acastanhada, que lhes vale a metáfora "mousse-de-chocolate".

Convém referir que quanto maior for o conteúdo de asfaltenos mais estável se torna a emulsão.

4.9. Tabelas de características

A Tabela 4.9.1. dá-nos as ordens de grandeza de algumas das características dos petróleos brutos:

Densidade a 15ºC	0,75 a 1,06
Ponto de ebulição (ºC)	30 a 125
Viscosidade cinemática (m ² /s) a 37,8°C(100°F)	4.10 ⁻⁶ a 25.10 ⁻⁶
Ponto de vertimento(°C)	-57 a 32
Percentagem em peso de enxofre	0,08 a 8
Percentagem em peso de cera	5 a 12
Concentração de vanádio (ppm)	5 a 170

Tab. 4.9.1. Características dos HC's

A Tabela 4.9.2. diz respeito a uma propriedade subjectiva mas interessante para o combate aos derrames de petróleo. Relaciona-nos o aspecto do petróleo em função da espessura da mancha presente à superfície da água.

Aspecto:	Espessura	Quantidade	de	óleo
	(mm):	(lt/Km ²):		
Quase invisível	0,038	44		
Reflexos	0,076	88		
prateados				
Traços coloridos	0,152	176		
Bandas	0,305	352		
brilhantes				
Cores baças	1,1016	1170		
Negro opaco	2,032	2340		

Tab. 4.9.2. Aspecto das manchas em função da sua espessura.

Anexo II-A

Pretende-se demonstrar que o estado de equilíbrio é rapidamente atingido numa mancha de óleo sob a acção do vento e das correntes:

A água e o ar exercem sobre $1 m^2$ da mancha uma força proporcional ao quadrado da velocidade relativa:

$$F_{w} = \frac{1}{2} \cdot f_{w} \cdot \rho_{w} \cdot (U_{o} - U_{w})^{2} = K_{w} \cdot (U_{o} - U_{w})^{2}$$
$$F_{a} = \frac{1}{2} \cdot f_{a} \cdot \rho_{a} \cdot (U_{o} - U_{a})^{2} = K_{a} \cdot (U_{o} - U_{a})^{2}$$

Vamos admitir que inicialmente a mancha tem velocidade nula.

I - Aceleração devida á variação de velocidade da corrente na ausência de vento:

A 2^a lei de Newton prescreve que:

$$m \cdot \frac{dU_{o}}{dt} = K_{w} \cdot (U_{o} - U_{w})^{2} - K_{a} \cdot U_{o}^{2}$$
$$\frac{m \cdot dU_{o}}{K_{w} \cdot (U_{o} - U_{w})^{2} - K_{a} \cdot U_{o}^{2}} = dt$$

A integração resulta em:

$$\frac{m}{2.\sqrt{K_a.K_w}.U_w} \cdot \ell n \frac{\left(\sqrt{K_w} - \sqrt{K_a}\right).U_o - \sqrt{K_w}.U_w}{\left(\sqrt{K_w} + \sqrt{K_a}\right).U_o - \sqrt{K_w}.U_w} = \Delta t$$

Para verificarmos a validade dos resultados obtidos vamos admitir os seguintes valores:

$$K_a = K_w = 5.10^{-3} \text{ (Cross e Hoult, 1972)}$$

 $\rho_w = 1033 \text{ Kg/m}^3$
 $\rho_a = 1,025 \text{ Kg/m}^3$
 $\rho_o = 850 \text{ Kg/m}^3$

 $m = 1.1.h.\rho_{o}$

Substituindo estes valores na expressão de cima iríamos encontrar o seguinte valor limite de Uo:

$$U_o = \frac{\sqrt{K_w}}{\sqrt{K_a} + \sqrt{K_w}} \cdot U_w \approx 0.97.U_w$$

note-se que o resultado obtido corresponde à hipótese adiantada de que a mancha se deslocava à mesma velocidade da corrente.

Por definição, o tempo médio do fenómeno (t_0) é o tempo que a mancha demora a atingir metade da sua velocidade limite, ou seja, no presente caso e em primeira aproximação, quando $U_o = 0.5 U_w$. A nossa equação passará a escrever-se do seguinte modo:

$$t_0 = \frac{m}{2\sqrt{K_a \cdot K_w} \cdot U_w} \cdot \ln \frac{\sqrt{K_w} + \sqrt{K_a}}{\sqrt{K_w} - \sqrt{K_a}}$$

Se utilizarmos os valores anteriormente mencionados a nossa expressão passa a:

$$t_0 = 329, 2. \frac{h}{U_w}$$

Podemos então construir uma tabela de simulações, para análise de resultados conforme a que se segue:

h (m)	U _w (m/s)	t ₀ (s)
0,01	1	3
	0,01	329
10 ⁻⁶	1	3.10 ⁻⁴
	0,01	3.10 ⁻²

Dos resultados obtidos concluímos que o estado de equilíbrio é rapidamente atingido, sobretudo quando comparamos o tempo de resposta com o tempo médio de variação das correntes marítimas.

II - Aceleração devida à variação de velocidade do vento na ausência de corrente:

A 2ª lei de Newton, neste caso prescreve que:

$$m \cdot \frac{dU_{o}}{dt} = K_{a} \cdot (U_{o} - U_{a})^{2} - K_{w} \cdot U_{o}^{2}$$

Integrando a expressão obtemos:

$$\frac{m}{2.\sqrt{K_a.K_w}.U_a} \cdot \ell n \frac{\left(\sqrt{K_a} - \sqrt{K_w}\right).U_o - \sqrt{K_a}.U_a}{\left(\sqrt{K_a} + \sqrt{K_w}\right).U_o - \sqrt{K_a}.U_a} = \Delta t$$

Neste caso, o valor limite de U_{o} é dado por:

$$U_o = \frac{\sqrt{K_a}}{\sqrt{K_a} + \sqrt{K_w}} \cdot U_a \approx 0,0306.U_a$$

que corresponde aos tais 3% anteriormente referidos.

O tempo médio t_0 é agora obtido quando U_o for metade do valor limite de U_a . Resultando em:

$$t_0 = \frac{m}{2\sqrt{K_a \cdot K_w} \cdot U_a} \cdot \ln \frac{\sqrt{K_a} + 3 \cdot \sqrt{K_w}}{\sqrt{K_a} + \sqrt{K_w}}$$

ou ainda, se utilizarmos os mesmos valores padrão:

$$t_0 = 5629. \frac{h}{U_a}$$

E a tabela de simulações, neste caso terá os seguintes resultados:

h (m)	U _a (m/s)	<i>t</i> ₀ (s)
0,01	1	56
	20	2,8
10-6	1	6.10 ⁻³
	20	3.10 ⁻⁴

Novamente, constatamos que o estado de equilíbrio é atingido rapidamente.

Portanto, é lícito desprezarmos as acelerações comunicadas à mancha de óleo pelas variações do vento e da corrente.

Modelação Numérica de Derrames de Hidrocarbonetos no Mar.

Anexo II-B

Pretende-se demonstrar a passagem de:

$$L_p\{\tau_o\} = \rho_w \cdot \sqrt{\nu_w} \cdot \sqrt{p} \cdot F(p)$$
(4.4.18.)

onde:

$$K = \rho_w \cdot \sqrt{v_w}$$

para:

$$\tau_{o} = \int_{0}^{t} \rho_{w} \cdot \sqrt{\frac{v_{w}}{\pi}} \cdot \left(t_{0} - \psi\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial U}{\partial \psi} \cdot d\psi$$
(4.4.19.)

Podemos escrever que:

$$L_{p}\left\{\tau_{o}\right\} = K \cdot \sqrt{p} \cdot L_{p}\left\{U\right\}$$
$$\frac{1}{p} \cdot L_{p}\left\{\tau_{o}\right\} = K \cdot \frac{1}{\sqrt{p}} \cdot L_{p}\left\{U\right\}$$

Através do teorema da convulsão aplicado ás transformadas de Laplace, escrevemos que:

$$L_{p}\left\{F_{1}(t)\right\} \cdot L_{p}\left\{F_{2}(t)\right\} = L_{p}\left\{\int_{0}^{t} F_{1}(\psi) \cdot F_{2}(t-\psi) \cdot d\theta\right\}$$

e
$$\frac{1}{p} = L_{p}\left\{1\right\}$$

Desse modo obtemos:

$$\frac{1}{p} \cdot L_p \left\{ \tau_o \right\} = L_p \left\{ \tau_o \right\} \cdot L_p \left\{ 1 \right\} = L_p \left\{ \int_0^t \tau_o(\psi) \cdot d\psi \right\} = L_p \left\{ \int \tau_o \big|_{\psi=1} - \int \tau_o \big|_{\psi=0} \right\}$$

Como a tensão de corte no início dos tempos é nula, ficamos com:

$$L_p\left\{\int \boldsymbol{\tau}_o\Big|_{\psi=1}\right\} = K \cdot \frac{1}{\sqrt{p}} \cdot L_p\left\{U\right\}$$

Assim, obtemos que:

$$\begin{split} L_p \left\{ \tau_o \right\} &= K \cdot \frac{1}{\sqrt{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \psi} \int_0^{+\infty} e^{-p \cdot t} \cdot U \cdot dt \\ &= K \cdot \frac{1}{\sqrt{p}} \cdot \int_0^{+\infty} e^{-p \cdot t} \cdot \frac{\partial U}{\partial \psi} \cdot dt \\ &= K \cdot \frac{1}{\sqrt{p}} \cdot L_p \left\{ \frac{\partial U}{\partial \psi} \right\} \end{split}$$

A partir da tabela de transformadas de Laplace, retiramos que:

$$\frac{1}{\sqrt{p}} = L_p \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi . t}} \right\}$$

Substituindo na expressão anterior resulta em:

$$K \cdot \frac{1}{\sqrt{p}} \cdot L_p \left\{ \frac{\partial U}{\partial \psi} \right\} = K \cdot L_p \left\{ \frac{\partial U}{\partial \psi} \right\} \cdot L_p \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot t}} \right\}$$
$$= K \cdot L_p \left\{ \int_0^t \frac{\partial U}{\partial \psi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot (t - \psi)}} \cdot d\psi \right\}$$

Portanto:

$$L_{p}\left\{\tau_{o}\right\} = K \cdot L_{p}\left\{\int_{0}^{t} \frac{\partial U}{\partial \psi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot (t - \psi)}} \cdot d\psi\right\}$$

ou

$$L_p\left\{\tau_o\right\} = K \cdot \sqrt{p} \cdot L_p\left\{U\right\}$$

Anexo II-C

Pretende-se demonstrar a passagem de:

$$t = \frac{1}{\int_{0}^{R} r.d\theta.dr} \cdot \int_{0}^{R} T(r).r.d\theta.dr$$
(4.4.29.)

onde:

$$T(r) = \frac{R-r}{\frac{1}{(R-r)} \int_{0}^{R} \frac{\rho}{R} \cdot \frac{dR}{dt} \cdot d\rho}$$
(4.4.30.)

Para:

$$t = 0.4548 \cdot \frac{R}{dR/dt} \tag{4.4.31}$$

A expressão 4.4.30. depois de integrada entre *r* e *R*, fica:

$$T(r) = \frac{(R-r)^2}{\frac{1}{\frac{1}{2 \cdot R} \cdot \frac{dR}{dt} \cdot \left(R^2 - r^2\right)}}.$$

$$T(r) = \frac{2 \cdot (R - r) \cdot R}{\frac{dR}{dt} \cdot (R + r)}$$

Utilizando estes resultados na primeira expressão, ficamos com:

$$t = \frac{1}{\frac{R^2}{2}} \cdot \int_{0}^{R} \frac{2 \cdot (R-r) \cdot R \cdot r}{\frac{dR}{dt} \cdot (R+r)} \cdot dr$$
$$t = \frac{4}{\frac{R}{1} \cdot \left(\frac{dR}{dt}\right)} \cdot \int_{0}^{R} \frac{(R-r) \cdot r}{(R+r)} \cdot dr$$

Se fizermos agora uma substituição de variável u = R+r, resulta em:

$$t = \frac{4}{R \cdot \left(\frac{dR}{dt}\right)} \cdot \int_{R}^{2R} (2 \cdot R - u) \cdot (u - R) \cdot \frac{1}{u} \cdot du$$
$$t = \frac{4}{R \cdot \left(\frac{dR}{dt}\right)} \cdot \int_{R}^{2R} (3 \cdot R - u - 2 \cdot \frac{R^2}{u}) \cdot du$$
$$t = \frac{4}{R \cdot \left(\frac{dR}{dt}\right)} \cdot R^2 \cdot (1, 5 + 2 \cdot \ell n 0, 5)$$

Finalmente, tal como queríamos demonstrar:

$$t = 0.4548 \cdot \frac{R}{dR/dt}$$

Anexo III

Estrutura do programa

1. Estrutura do programa

O módulo de espalhamento e envelhecimento OILSPILL e o módulo de cálculo lagrangeano de transporte das partículas são escritos em FORTRAN 77 e são integrados no sistema MOHID por opções de acoplamento específicados nos ficheiros de dados. O MOHID por sua vez, é composto de mais um certo número de módulos, conforme está mostrado na Fig. 1.1.. A estrutura do módulo OILSPILL encontra-se representada na Fig. 1.2..



Fig. 1.1. Fluxograma do modelo hidrodinâmico MOHID.



Fig. 1.2. Fluxograma do modelo OILSPILL.

Estes programas foram compilados em *Fortran77 Power Station version 4.0* da *Microsoft Developer Studio*, que corre em ambiente *Windows*.

2. O modelo numérico

No que diz respeito ao transporte, vimos que o problema se reduz a uma adição vectorial, que não apresenta dificuldades de programação, visto que o modelo hidrodinâmico pode efectuar essa operação para as camadas superficiais. Mas as equações que regem o espalhamento e o envelhecimento são quase todas equações diferenciais.

A análise do problema do envelhecimento e alteração das propriedades físico-químicas do óleo, permite isolar oito variáveis independentes, que são:

 V_s , V_{em} , V_e , V_d , V_{δ} , V_{ma} (ver fluxograma do capítulo 5)

 ρ_o , p.M (parágrafos 5.1. e 5.8.)

E a análise do problema do espalhamento do óleo, permite isolar mais duas variáveis independentes, que são:

R, dR/dt

Concluiu-se que era necessário utilizarmos um algorítmo capaz de efectuar o tratamento de sistemas de equações diferenciais com condições iniciais. Para tal utilizou-se um passo de integração (DTOIL) de 10 segundos. Para calcular o raio da mancha, o método Runge-Kutta de 4ª ordem, permite determinar a solução numérica, através da resolução das equações que se seguem:

Em que os valores de iniciação do método são dados por:

$$Y_n = R_{(0)}$$
$$Y'_n = 0.65 \cdot \sqrt{\Delta \cdot g}$$

$$Y_{n+1} = Y_n + h \cdot \left[Y'_n + \frac{1}{6} \cdot \left(K_1 + K_2 + K_3 \right) \right]$$
$$Y'_{n+1} = Y'_n + \frac{1}{6} \cdot \left(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4 \right)$$

$$K_{1} = h \cdot f\left(x_{n}, y_{n}, y_{n}'\right)$$

$$K_{2} = h \cdot f\left(x_{n} + \frac{1}{2} \cdot h, y_{n} + \frac{h}{2} \cdot y_{n}' + \frac{h}{8} \cdot K_{1}, y_{n}' + \frac{K_{1}}{2}\right)$$

$$K_{3} = h \cdot f\left(x_{n} + \frac{1}{2} \cdot h, y_{n} + \frac{h}{2} \cdot y_{n}' + \frac{h}{8} \cdot K_{1}, y_{n}' + \frac{K_{2}}{2}\right)$$

$$K_{4} = h \cdot f\left(x_{n} + h, y_{n} + h \cdot y_{n}' + \frac{h}{2} \cdot K_{3}, y_{n}' + K_{3}\right)$$

O valor da função f(x,y,y) = R', é determinado resolvendo a equação do equilíbrio de forças 4.7.2. para um dado instante:

$$R'' = \frac{3.g.V.\Delta}{2.\pi.R^3} + \frac{3.\pi.\sigma.R}{\rho_o.V} + \frac{R'^2}{R} - 2,628 \cdot \frac{\rho_w \cdot \sqrt{v_w}}{\rho_o.V} \cdot (R.R')^{1.5}$$

3. Dados de entradas do programa

Os dados iniciais são introduzidos no programa através de subrotinas de inicialização, que utilizam palavras-chave de especificação obrigatória ou opcional, ou "passam" através de ficheiros de parâmetros, que podem ser alterados.

- 3.1. Dados introduzidos pelo utilizador:
- 1. Coordenadas iniciais do derrame (X_{pos}, Y_{pos})
- 2. Água:
 - velocidade e direcção da corrente (a fornecer pelo modelo hidrodinâmico)
 - altura significativa das ondas H
- 3. Atmosfera:
 - velocidade e direcção do vento (Uvento, Vvento)
 - parâmetro adimensional descritor da turbulência TURB = 0,25
- 4. Hidrocarbonetos:
 - volume de óleo derramado (V_o)
 - densidade inicial (ρ_o)
 - tensão superficial inicial (σ_o)
 - produto do peso molecular pela tensão de vapor inicial (pMo)
 - viscosidade cinemática inicial (vo)
 - constante de emulsão (K_{em})
 - fracção evaporável (φ)
 - no caso de ser utilizada a remoção mecânica:
 - instante em que se inicia o uso de recuperadores TRMN
 - a taxa de recuperação C5
 - no caso de ser utilizados dispersantes químicos:
 - instante em que se inicia o uso de dispersantes TCH
 - a taxa de dispersão C3CHEM
- 5. Modelo numérico:
 - passo de integração DTOIL

Modelação Numérica de Derrames de Hidrocarbonetos no Mar

3.2. Dados lidos no ficheiro OilParam.CMB

-viscosidade cinemática da água $v_w = 1,5.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

- densidade da água $\rho_w = 1.025 \text{ Kg/m}^3$
- densidade do propano $\rho_c = 540 \text{ Kg/m}^3$
- as constantes dos vários processos de envelhecimento:
 - C1=0.02C2= 1.10^{-8} C3= 3.10^{-6} C4= 4.10^{-10} C6= 5.10^{7}
- o valor de π
- o valor da aceleração gravítica g

4. Dados de saída do programa

Uma das saídas de dados é formatada em ASCII, as restantes são em código binário. No ficheiro formatado podem ser lidas 19 colunas, cujo tratamento gráfico é apresentado no capítulo seguinte respeitantes às seguintes variáveis:

- 1. Tempo (seg)
- 2. Raio da mancha (m)
- 3. Posição X_{pos}
- 4. Posição Y_{pos}
- 5. Velocidade de espalhamento (m/s)
- 6. espessura, para calcular espessuras mais e menos provável e+p / e-p (m)
- 7. Volume de óleo transformado (m³)
- 8. Volume de óleo emulsionado (m³)
- 9. Volume de óleo à superfície (m³)
- 10. Volume de óleo evaporado (m³)
- 11. Volume de óleo disperso naturalmente (m³)
- 12. Volume de óleo dissolvido (m³)
- 13. Volume de óleo trocado com a atmosfera (m³)
- 14. Volume de óleo recuperado (m³)
- 15. Volume de óleo disperso quimicamente (m³)
- 16. Volume de óleo não-transformado (m³)
- 17. Densidade aparente (Kg/m³)

- 18. Tensão superficial aparente (N/m²)
- 19. Viscosidade cinemática aparente (m²/s)

5. Ficheiros gráficos

O pós-processamento de visualização dos resultados é feito através da importação do ficheiro formatado em ASCII para *MATLAB version 4.0*. São utilizadas várias funções, entre elas destacam-se, por serem as mais importantes para a compreensão do programa, a função SURF- para desenhar a geometria do estuário, a partir dos dados batimétricos, a função PLOT - para desenhar as trajectórias do traçador a partir dos vários valores do vector (X_{pos},Y_{pos}), e a função SPHERE - para representar a mancha cílindrica, com um raio dado pela coluna 2, dos dados de saída.