



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

FELIPE NASCIMENTO GAZE

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DO *KERNEL* DE DENSIDADE NA
MODELAGEM LAGRANGIANA DA TRAJETÓRIA E
EVAPORAÇÃO DE MANCHA DE ÓLEO EM ÁGUAS RASAS**

VITÓRIA-ES

2009



FELIPE NASCIMENTO GAZE

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DO *KERNEL* DE DENSIDADE NA
MODELAGEM LAGRANGIANA DA TRAJETÓRIA E
EVAPORAÇÃO DE MANCHA DE ÓLEO EM ÁGUAS RASAS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: *Recursos Hídricos*.

Orientador: Prof. Dr. Julio Tomás Aquije Chacaltana.

Co-orientador: Prof. Dr. Maxsuel Marcos Rocha Pereira.

VITÓRIA-ES

2009

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

G289a Gaze, Felipe Nascimento, 1984-
Aplicação do método do Kernel de densidade na modelagem lagrangiana da trajetória e evaporação de mancha de óleo em águas rasas / Felipe Nascimento Gaze. – 2009.
99 f. : il.

Orientador: Julio Tomás Aquije Chacaltana.

Co-Orientador: Maxsuel Marcos Rocha Pereira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Modelagem de dados. 2. Derramamento de óleo. 3. Lagrange, Funções de. 4. Kernel, Funções de. 5. Evaporação. I. Chacaltana, Julio Tomás Aquije. II. Pereira, Maxsuel Marcos Rocha, 1965-. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 628



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DO *KERNEL* DE DENSIDADE NA MODELAGEM LAGRANGIANA DA
TRAJETÓRIA E EVAPORAÇÃO DE MANCHA DE ÓLEO EM ÁGUAS RASAS**

FELIPE NASCIMENTO GAZE

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Julio Tomas Aquije Chacaltana
Orientador – UFES

Prof. Dr. Maxsuel Marcos Rocha Pereira
Co-orientador – FAESA

Prof. Dr. Daniel Rigo
Examinador Interno – UFES

Prof. Dr. Hugo Abi Karam
Examinador Externo – UFRJ

Prof. Dr. Valdir Innocentini
Examinador Externo – INPE

“Todo poder mágico está no ponto central do equilíbrio universal. (...)

O ponto equilibrante da ciência e da fé é o grande arcano da filosofia”.

Eliphas Levi em Grande Arcano.

AGRADECIMENTOS

“Nenhum fardo é mais pesado que a gratidão”. - ditado turco -

Se o velho ditado é mesmo verdadeiro, é grande a satisfação de carregar esse fardo e tornar público aqueles que o construíram:

Sou grato ao professor Julio, o pesquisador e ser humano, por mais uma parceria de trabalho;

Ao professor Maxsuel, sempre disposto em acrescentar e pela parceria na orientação;

A todos os examinadores desse trabalho: professor Daniel Rigo (examinador interno) e os professores Valdir Innocentini e Hugo Abi Karam (examinadores externos);

Uma gratidão especial a Gregório, Henery e Prussia, estendida a toda turma restante do LABESUL: Fabio, Renata, André, Edvaldo, Rafael, Kyssyane, Thiago, Larissa e Vanessa. Além de Gabriel, ex-LABESUL. Aos que não tiveram os nomes destacados, meu agradecimento vai junto com as desculpas pela falha da memória;

Por todos os momentos vividos em “quase” harmonia e para aqueles muitos e muitos que virão, um obrigado é o mínimo que ofereço a minha amada Rejiane;

Aos meus pais, Athie e Maria de Lourdes, em que a confiança é sempre presente, mesmo que às vezes sem me entenderem. E aos meus irmãos, Mauricio e Michel;

Os amigos de longa data, Wolmyr e Darcy, que além da amizade verdadeira, me propiciam parcerias em importantes projetos culturais;

Aos amigos desde a época da graduação, Bruno, Rafael Almeida, Gustavo, Christian e Philipi.

Agradeço a ANP – PRH 29, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Almejando o desenvolvimento de um modelo lagrangiano de trajetória de partículas que simule o movimento e envelhecimento de mancha de óleo em ambiente marinho, o trabalho concentra seus esforços na implementação de algoritmos computacionais para alcançar a finalidade proposta. Os primeiros algoritmos estão relacionados ao método do *kernel* de densidade para cálculo da concentração de um dado poluente, implementados como uma alternativa ao método *box*. Seis formas diferentes de funções *kernels* são inseridas no Modelo Lagrangiano de Partículas com Deslocamento Aleatório (MLPDA): gaussiana, Epanechnikov, *bi*-, *tri*-, *quad*- e *quintweight*. Testes são realizados em uma baía hipotética de $5.000m \times 5.000m$ e forçada por uma onda de maré em uma de suas extremidades, e os resultados comparados com a solução analítica. Nesses testes, todas as formas do *kernel* alcançam resultados precisos de concentração em comparação ao método *box* para qualquer número de partículas lançadas. Dentre as formas do *kernel* e para um mesmo número de partículas, a gaussiana se mostra ligeiramente mais precisa que as demais. Posteriormente, um algoritmo que simula o processo de evaporação da mancha de óleo em ambiente marinho é implementado, considerando, deste modo, ao menos um dos processos físico-químicos atuantes na mancha de óleo. Baseado no método da Exposição Evaporativa, os resultados do MLPDA reproduzem satisfatoriamente a perda de massa em comparação com resultados de campo, mostrando uma tendência de a evaporação eliminar mais de 50% do volume de um óleo leve já nas primeiras 24h, com uma perda quase nula após 40h do lançamento inicial. Uma simulação de um derrame hipotético de óleo na Baía do Espírito Santo, no interior do Porto de Tubarão, é conduzida para ilustrar uma aplicação do modelo desenvolvido. O procedimento constata uma disposição de parte da mancha em deixar a região pela sua saída a sudeste, sendo que a outra fração do óleo fica consignada no próprio porto. Por se tratar de um óleo pesado, sua taxa de evaporação gira em torno dos 30% de volume perdido no primeiro dia após o derramamento.

Palavras-chave: modelagem computacional lagrangiana, modelagem de derrames de óleo, *kernel*, evaporação.

ABSTRACT

Targeting the development of a Lagrangian Particle Dispersion Model (LPDM) that simulates the movement and fate of oil slick in the marine environment, the work concentrates its efforts in the implementation of computer algorithms to achieve the proposed objective. The first algorithm is related to the kernel density method for calculating the concentration of a pollutant, implemented as an alternative to the box method. Six forms for the kernel function are inserted in the LPDM: Gaussian, Epanechnikov, bi-, tri-, quad-and quintweight. In a test conducted in a square bay ($5.000m \times 5.000m$) and forced by a tidal wave, and comparing the results with an analytical solution, all forms of kernel achieve accurate concentration compared to the method box for any number of particles released. Among the forms of the kernel, the Gaussian is shown slightly more advantageous than the others. An algorithm that simulates the process of evaporation of the oil slick in the marine environment is also implemented in order to represent at least one of the physical-chemical processes active in the oil slick at sea. Based on the method of exposure evaporated, the LPDM simulates satisfactorily the loss of mass due to evaporation when the data are compared with results from field, showing a tendency to eliminate more than 50% the volume of a light oil already in the first 24h, with a loss of mass equal to almost zero after 40h. A simulation of a hypothetical oil spill in the Espírito Santo bay within the Porto de Tubarão, is conducted to illustrate an application of the model developed. The procedure finds a provision of the slick to leave the region through the southeast exit, and the other fraction of the oil still trapped in the port. In the case of a heavy oil, the rate of evaporation is around 30% of the loss of volume in the first day after the spill.

Keywords: lagrangian model, oil spill modeling, kernel, evaporation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da grade computacional tipo C-Arakawa do modelo DIVAST (Fonte: FALCONER, 1976).	24
Figura 2. Discretização do tempo em intervalos Δt representado pela função delta de Dirac. (Fonte: SANTIAGO, 2007).	30
Figura 3. Exemplo da representação da reflexão de uma partícula no modelo de transporte. A célula em cinza representa a água (Fonte: SANTIAGO, 2007).	32
Figura 4. Algoritmo com as etapas do MLPDA para o cálculo das posições das partículas e concentração média pelo método box.	33
Figura 5. Comparação dos kernels unidimensionais gaussiano, Epanechnikov, bi-, tri-, quad- e quintweight. Nota-se que somente a parte positiva de x é descrita; todos os kernels são simétricos em torno de zero. (Fonte: HAAN, 1999).	39
Figura 6. Algoritmo do MLPDA com o cálculo da concentração pelo método kernel de densidade inserido.	42
Figura 7. Baía hipotética quadrangular nos quais os testes de calibração do método do kernel de densidade são realizados.	44
Figura 8. Posição de 50 mil partículas calculadas após 50 h do lançamento.	45
Figura 9. Concentrações vs. distância calculadas pelo método box para lançamentos com 500, 5 mil e 20 mil partículas após 50 h do lançamento das partículas.	46
Figura 10. Concentrações vs. distância calculadas pelo método box para lançamentos com 100, 200 e 500 mil partículas após 50 h do lançamento das partículas.	47
Figura 11. Percentual do erro quadrático médio para o método box com diferentes números de partículas em comparação à concentração da curva gaussiana analítica.	47
Figura 12. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do kernel para lançamentos com 500, partículas após 50 h do lançamento das partículas.	48

Figura 13. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do kernel para lançamentos com 1 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.....	49
Figura 14. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do kernel para lançamentos com 2,5 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.....	50
Figura 15. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do kernel para lançamentos com 5 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.....	51
Figura 16. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do kernel para lançamentos com 10 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.....	52
Figura 17. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do kernel para lançamentos com 50 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.....	53
Figura 18. Concentrações vs. distância calculadas por seis formas admitidas pelo kernel para lançamentos com 500 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.....	54
Figura 19. Percentual do erro quadrático médio para os diferentes kernels com distintos números de partículas em comparação à curva gaussiana analítica.....	55
Figura 20. Processos envolvidos em um derramamento (Fonte: PALADINO, 2000).....	59
Figura 21. As três fases de espalhamento de uma mancha de óleo. (Fonte: Doerffer, 1992). 63	
Figura 22. Algoritmo do MLPDA com o cálculo da evaporação inserido.	69
Figura 23. Comparação da fração evaporada do óleo Ekofisk calculada pelo MLPDA e dos dados experimentais de CONCAWE (1983) apud Sebastião & Soares (1995).....	70
Figura 24. Comparação da fração evaporada do óleo Kuwait calculada pelo MLPDA e dos dados experimentais de CONCAWE (1983) apud Sebastião & Soares (1995).....	71
Figura 25. Efeito da temperatura do óleo nas curvas de evaporação para um óleo com 20°API a uma velocidade do vento de 5km/h	72
Figura 26. Efeito da velocidade do vento nas curvas de evaporação para um óleo com 20°API a uma temperatura de 15°C	73

Figura 27. Efeito da densidade do óleo nas curvas de evaporação para uma temperatura de 15°C e velocidade de vento de 5 km/h	73
Figura 28. Região ao entorno da Baía de Vitória e a Baía do Espírito Santo (contornada pelo retângulo preto) (DHN, 2002).	75
Figura 29. Mapa batimétrico da região da Baía do Espírito Santo. Origem dos dados: GEARH (2002).	76
Figura 30. Mapa das máximas velocidades de vazante para a região da Baía do Espírito Santo.	77
Figura 31. Localização do ponto no interior do Porto de Tubarão no qual é registrado o acidente com o navio Sarah Valleta no ano de 1999.	78
Figura 32. Sequência da trajetória e concentração média na vertical de óleo derramado na Baía do Espírito Santo nos instantes de tempo de 5 e 7 h após o derramamento.	79
Figura 33. Sequência da trajetória e concentração média na vertical de óleo derramado na Baía do Espírito Santo nos instantes de tempo de 10, 20, 30 e 40 h após o derramamento. ...	80
Figura 34. Sequência da trajetória e concentração média na vertical de óleo derramado na Baía do Espírito Santo nos instantes de tempo de 50, 60, 70 e 80 h após o derramamento. ...	81
Figura 35. Fração de volume de óleo evaporado na Baía do Espírito Santo.	82
Figura 36. Fluxos difusivos dentro e fora de um pequeno elemento de fluido.	92

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Motivação	13
1.2. Euler Vs. Lagrange	15
1.3. Estado da Arte da Modelagem do Óleo	17
1.4. Contribuição e Objetivos	20
2. O MODELO DIVAST	21
2.1. Seu Papel na Modelagem Lagrangiana	21
2.2. Embasamento Teórico	21
2.3. Equações do Tipo Águas Rasas	22
2.4. Método Numérico e Grade Computacional	23
3. O MODELO LAGRANGIANO DE PARTÍCULAS COM DESLOCAMENTO ALEATÓRIO (MLPDA).....	25
3.1. Introdução ao MLPDA	25
3.2. Hipóteses Assumidas pelo MLPDA	28
3.3. Discretização do MLPDA	29
3.4. Condição de Contorno	31
3.5. Algoritmo Utilizado pelo MLPDA	33
4. O MÉTODO DO <i>KERNEL</i> DE DENSIDADE	34
4.1. O Método <i>Box</i> Vs. O Método do <i>Kernel</i> de Densidade.....	34
4.2. Os <i>Kernels</i> de Densidade	36
4.2.1. Estimativa da Concentração pelo <i>Kernel</i> de Densidade.....	36
4.2.2. As Diferentes Formas dos <i>Kernels</i>	38
4.2.3. Quantificando $C_{d,a}$, α e β	40
4.3. As Funções <i>Kernels</i> no MLPDA	41
5. CONSISTÊNCIA FÍSICA DO MÉTODO <i>KERNEL</i>.....	43
5.1. As Bases dos Testes	43
5.2. O Domínio Computacional dos Testes	43
5.3. Os Resultados dos Testes.....	46

5.5. O Esquema Recomendado	55
6. OS PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS ATUANTES NA MANCHA DE ÓLEO EM AMBIENTE MARINHO	59
6.1. Evaporação.....	60
6.1.1. <i>Modelo de Pseudo-Componentes</i>	60
6.1.2. <i>Modelo de Exposição Evaporativa</i>	62
6.2. Espalhamento	63
6.3. Emulsificação.....	65
6.4. Floculação	65
6.5. Dissolução.....	66
6.6. Sedimentação	66
6.7. Oxidação	67
6.8. Biodegradação.....	67
7. INCORPORAÇÃO DA TAXA DE EVAPORAÇÃO NO MLPDA E OS TESTES DE CALIBRAÇÃO.68	
7.1. O Método Selecionado e seu Algoritmo	68
7.2. Consistência Física da Taxa de Evaporação no MLPDA	70
8. SIMULAÇÃO DE UM DERRAME HIPOTÉTICO DE ÓLEO NA BAÍA DO ESPÍRITO SANTO	75
8.1. Área de Estudo	75
8.2. Modelagem Hidrodinâmica	76
8.3. Modelagem do Óleo.....	78
9. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	84
10. REFERÊNCIAS.....	85
ANEXO	91
A Origem da Solução Analítica	91

1

INTRODUÇÃO

Em que iniciamos o relato do estudo em andamento. Aqui é narrada sua generalidade, bem como, suas motivações científicas e sociais, com uma breve descrição da teoria e estado da arte das ferramentas principais da pesquisa e seus objetivos:

1.1. Motivação

A grande maioria dos relatos científicos tem como plano de fundo a tragédia. Ela é a força motriz dos abundantes avanços de várias áreas da ciência, além de ser um instrumento eficiente de chamariz para o leitor. Não por acaso, a atitude de se iniciar um estudo apontando a tragédia que se pretende remediar, é fato corriqueiro.

Seguindo esse modelo, não é uma tarefa difícil buscar as causas funestas que conduzem ao desenvolvimento de modelos para trajetória e envelhecimento de mancha de óleo em ambiente marinho. Do relatório do ITOPF (2008) vem a afirmação de que derrames de óleo podem causar danos à vida marinha e forte impacto econômico nas atividades costeiras, afetando aqueles que exploram os recursos marinhos. Áreas costeiras onde são exercidas atividades de recreação e de turismo, indústrias que dependem do fornecimento de águas limpas para sua operação, portos e estaleiros, áreas de exploração e criação de recursos marinhos são exemplos de locais que, quando atingidos, podem sofrer grandes prejuízos.

Excetuando as 130 mil toneladas de petróleo despejadas no oceano ao longo da Guerra do Golfo, o ITOPF (2008) estima que entre os anos de 1970 e 2006, mais de 5,4 milhões de toneladas de óleo são derramadas de forma acidentalmente em todo o mundo. Dentre célebres exemplos desses incidentes, destaca-se o envolvido com o navio Exxon Valdez, que no ano de 1989 despeja cerca de 40 mil toneladas de óleo no mar do Alasca, e o desastre com o cargueiro Castillo de Bellver, que em 1983 derrama uma quantidade de óleo superior a 250 mil de toneladas nos mares da África do Sul.

Dados históricos relatam que o cenário brasileiro não contrabalança com o panorama mundial, sendo cúmplice dos desastres ambientais envolvendo despejo de óleo no mar. No intervalo de tempo dos anos de 1960 e 2006, consoante a CETESB (2008), as toneladas de hidrocarbonetos vertidas acidentalmente nos mares brasileiros ultrapassam o limite de 120 mil.

O exemplo notável de acidente nacional fica por conta do vazamento com o navio Sarah Valleta, sucedido em águas capixabas, mais precisamente no Porto de Tubarão no interior da Baía do Espírito Santo no ano de 1999 (PECDP, 2000). Este, apesar de não ser de grande magnitude ($1,5 \text{ m}^3$), tem seu efeito agravado por se localizar em uma baía.

Episódios, tais como esses mencionados, justificam a canalização de esforços para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de modelos que venham a prever eficazmente o comportamento de manchas de óleo nos oceanos. São técnicas de natureza corretiva que se enquadram como ferramentas de auxílio no gerenciamento de ações de contenção desses poluentes.

Partindo de um modelo computacional lagrangiano desenvolvido por Santiago (2007), no próprio Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), a pesquisa aqui apresentada tem como clímax o primeiro passo na adaptação desse modelo para simulações de trajetórias de manchas de óleo em meio aquático. Como meios para esse fim, as motivações científicas se sustentam na implementação do método do *kernel* de densidade para cálculo de concentração, e a inserção de um termo de decaimento de massa devido ao processo de evaporação que a mancha de óleo sofre no oceano.

O método do *kernel* de densidade supre uma necessidade de redução do tempo de processamento computacional consumido pelo modelo lagrangiano. Na quantificação da concentração de um dado poluente, o *kernel*, como uma alternativa ao método *box*, em que a concentração é calculada pela simples contagem de partículas em um dado elemento de volume, fundamenta-se na distribuição de massa de cada partícula ao longo do domínio computacional (HAAN, 1999). Distribuição essa, que pode assumir a clássica forma gaussiana ou baseada em outras funções, como é visto no decorrer do trabalho.

O interessante do método *kernel* é a precisão no cálculo da concentração com um número reduzido de partículas (HAAN, 1999; MONFORTI *et al.*, 2006; VITALI *et al.*, 2006), daí a

consequência do menor tempo de processamento do modelo lagrangiano. Ressalta-se que o *kernel* pode ser aplicado não somente para cálculo da concentração do óleo, foco da pesquisa, mas, para qualquer poluente.

O óleo, particularmente, não admite um comportamento de poluente conservativo em meio marinho (SEBASTIÃO & SOARES, 1995; GHAZI & RIAZI, 1999). Sua concentração está na dependência, além dos parâmetros hidrodinâmicos, dos processos físico-químicos, tais como, evaporação, espalhamento, emulsificação e floculação. O fenômeno da evaporação, em especial, é o primeiro envolvido na retirada da massa de óleo do meio marinho, onde Fingas (1995), afirma que o volume do hidrocarboneto pode ser reduzido em 40% em poucas horas só por conta desse processo. Em se tratando de um óleo leve, Sebastião & Soares (1995) afirmam que essa porcentagem pode até aumentar.

É parte da pesquisa, desta forma, a implementação, junto ao algoritmo do modelo computacional, de um desses processos atuantes na mancha de óleo em meio marinho. Pela sua importância na retirada da massa de óleo, a evaporação, através do Método da Exposição Evaporativa, de Stiver & Mackay (1984), é o fenômeno escolhido.

Amparando-se em fundamentos teóricos, os métodos do *kernel* de densidade e o processo de evaporação são, no corpo do trabalho, apresentados, implementados e calibrados. Da mesma forma, a dissertação apresenta o resumo do modelo computacional base (modelo lagrangiano de partículas com deslocamento aleatório) e sua relação com o modelo euleriano DIVAST, a ferramenta de fomento dos parâmetros hidrodinâmicos utilizados pelo modelo anterior. Por fim, uma modelagem hipotética da trajetória de uma mancha de óleo no interior da Baía do Espírito Santo é realizada como demonstração de aplicabilidade dos algoritmos do modelo desenvolvido.

1.2. Euler Vs. Lagrange

Nas análises de transporte de solutos em fluidos turbulentos, fazem-se necessárias as soluções numéricas das equações matemáticas que exprimem os princípios de conservação da massa, *momentum* e soluto. Em função das variáveis de estado do fluido, seu escoamento é descrito por duas tradicionais abordagens: o referencial de Euler (euleriano) e o referencial de Lagrange (lagrangiano).

Na técnica euleriana, as variáveis que caracterizam o estado do meio hidrodinâmico são analisadas simultaneamente em pontos fixos no espaço. Em contrapartida, a técnica lagrangiana identifica e acompanha uma parcela do fluido que se move com a velocidade do escoamento. Nessa técnica, o fluido é representado por partículas discretas, medindo suas variáveis de estado ao longo de sua trajetória.

Na aproximação euleriana, o domínio espacial é discretizado por um conjunto de pontos que formam a malha computacional. As equações do transporte são solucionadas nesses pontos através de uma série de equações algébricas que se originam da discretização das equações diferenciais parciais por intermédio de métodos numéricos, tais como, as diferenças finitas, os elementos finitos e os volumes finitos.

A solução numérica da equação de advecção-difusão é feita pelos modelos eulerianos através de procedimentos numéricos que descrevem os processos físicos atuantes em um poluente, o que permite calcular sua concentração em pontos fixos no espaço. Willians (2005), entretanto, alerta para uma variedade de problemas associados a essa aproximação, mais notavelmente o fato de que a malha fixa euleriana, em geral, não se alinha com os fluxos de corrente. Isso conduz a dificuldades na determinação dos termos requeridos do tensor dispersão.

Os processos físicos de transporte modelados por técnicas eulerianas apresentam erros numéricos altamente dependentes da escala espacial, tal como é apontado por Ridge (2002). O problema consiste no surgimento de “difusão artificial”, que é consequência das propriedades físicas do escoamento serem uniformemente distribuídas nas células da malha computacional, levando a uma suavização dos gradientes espaciais. O mesmo autor (RIDGE, 2002), completa o raciocínio, agora, para a técnica euleriana aplicada a transporte dominado pela advecção. No caso, essas técnicas podem introduzir diversas oscilações, podendo superestimar ou subestimar valores próximos a altos gradientes de concentração.

A abordagem lagrangiana identifica cada elemento que compõe o escoamento em função da sua posição no instante inicial ($t = 0$). A evolução temporal e espacial da concentração de um dado poluente é obtida por meio da determinação da trajetória de cada elemento do fluido. As partículas são consideradas individualmente, com suas trajetórias dependentes da advecção e difusão do meio em que estão inseridas.

Pereira (2004) assinala uma sequência de vantagens do modelo lagrangiano em seu cotejo com o modelo euleriano:

- Simplicidade computacional;
- Não necessitam de grade numérica;
- Apresentam igual capacidade de estimar a difusão próxima (*near field*) e afastada (*far field*) da fonte;
- São capazes de estimar o fluxo turbulento no sentido do gradiente;
- Necessitam somente de informações das propriedades estatísticas do escoamento;
- São capazes de lidar com emissões do tipo instantânea, contínua e variável, emitidas de fontes do tipo pontual e não-pontual.

Uma limitação do modelo lagrangiano está em representar as reações químicas em termos de distribuições de partículas. Entretanto, existem modelos que já simulam essas reações (Crone, 1997).

Apesar de partirem de referenciais distintos, tanto os modelos eulerianos quanto os lagrangianos representam os mesmos processos físicos, com isso, suas soluções numéricas devem apresentar resultados semelhantes. Todavia, freqüentemente os resultados de métodos eulerianos destoam de forma notável dos métodos lagrangianos. Willians (2005) pondera que essa diferença visualizada na prática pode ser efeito do esquema numérico adotado, dos diferentes passos de tempo e da resolução espacial.

1.3. Estado da Arte da Modelagem do Óleo

Nos tempos primórdios do desenvolvimento da arte de modelar derramamentos de óleo em meio aquático, nos deparamos com modelos que ignoram processos fundamentais verificados durante o derrame desses hidrocarbonetos, tais como, dispersão devido ao campo de vento, além de fenômenos de natureza físico-química, a exemplo de evaporação e emulsificação (Paladino, 2000).

Em uma antiga proposta de classificação dos modelos de derrame de óleo, fundamentada na avaliação da trajetória da mancha, Stolzambach *et al.* (1977), propõem duas classes de modelos: os de espalhamento, nos quais o movimento do hidrocarboneto está em função do seu próprio espalhamento pelas forças de gravidade e tensão superficial, e os modelos de

dispersão, em que a força motriz do óleo está nas tensões cisalhantes no topo e no fundo da mancha devido à ação dos ventos e correntes.

Na primeira classificação (modelos de espalhamento) são encontrados os primeiros modelos desenvolvidos, Fay (1969, 1971), Fannelop & Waldman (1971), para citar alguns exemplos. Esses modelos não ponderam sobre o transporte da mancha de óleo pelo efeito da hidrodinâmica, geralmente fazem uso de soluções analíticas e numéricas para avaliar o espalhamento do óleo em águas calmas.

Dentre os predecessores do estudo da modelagem do óleo em corpos d'água, Fay (1969) desenvolve um estudo em que o espalhamento de uma mancha de hidrocarboneto é caracterizado em três regimes distintos (gravitacional-inercial, gravitacional-viscoso e tensão superficial-viscoso), dependendo das forças mais representativas atuantes (ver capítulo 6). No trabalho de Fay (1969), a hidrodinâmica é assumida como nula com a mancha se espalhando simetricamente. O próprio Fay (1971), posteriormente, acrescenta em suas formulações coeficientes empíricos que elevam o nível de precisão das correlações de seu trabalho passado.

Fannelop & Waldman (1971) realizam um estudo teórico do espalhamento da mancha de óleo nos regimes inercial e viscoso por meio de um modelo bidimensional que integra as equações da conservação da massa e quantidade de movimento ao longo da espessura da mancha. Nesse trabalho, os coeficientes empíricos de Fay (1971) são avaliados teoricamente com boas aproximações.

Um dos primeiros modelos de dispersão é o desenvolvido por Hoult (1972), no qual, além da tendência natural do óleo se espalhar em águas calmas, seu transporte também está na dependência do processo de advecção pelas correntes hidrodinâmicas e pelo campo de vento.

Seguindo a linha dos modelos em que a mancha de óleo é avaliada tanto pelos processos inerentes a sua massa, quanto por ação de parâmetros hidrodinâmicos, a década de 80 nos apresenta exemplos como: Foda & Cox (1980), onde o espalhamento da fase tensão-superficial é estudado unidirecionalmente, Benqué *et al.* (1982), que desenvolvem um modelo bidimensional para o regime gravitacional-viscoso e, destacando, Shen & Yapa (1988), que formulam um modelo lagrangiano de partículas discretas com deslocamento aleatório que simula derrames contínuos e instantâneos.

Chegando à década de 90, encontramos modelos tais como: Borthwick & Joynes (1992), aplicado a regiões costeiras para simular o segundo regime de espalhamento (gravitacional-viscoso), além do modelo de Meyer *et al.* (1998), em que as transformações físico-químicas do óleo, tais como, evaporação, aparecem como um termo de decaimento de massa na equação da conservação.

No cenário contemporâneo, a maioria dos modelos, em enfoques euleriano ou lagrangiano, busca a quantificação de todos, ou, pelo menos, a maior parte dos fenômenos presentes em um derramamento. Segundo o ASCE (1996), esses modelos computacionais são construídos por formulações matemáticas ou algoritmos que representam os processos de transporte e destino do material.

No século atual torna-se freqüente a difusão, muitas vezes de forma gratuita, de modelos de espalhamento e envelhecimento de óleo. São, em geral, modelos com grandes respaldos técnicos e subsidiados por órgãos governamentais competentes. Alguns são desenvolvidos para auxiliar na elaboração de planos de contingência, sendo aplicados na previsão dos processos ocorridos na mancha de óleo, outros, na avaliação do impacto causado no meio aquático.

Para ilustrar alguns desses modelos, citaremos o GNOME (*General NOAA Operational Modeling Environment*), desenvolvido pela Divisão de Resposta a Emergência da NOAA (GNOME, 2000). Trata-se de um *software* de trajetória de derramamento de óleo disponibilizado livremente na *internet*.

Têm-se ainda modelos como o ADIOS (*Automated Data Inquiry for Oil Spills*), também de competência da NOAA, que prevê as características e os processos de envelhecimento da mancha de óleo (LEHR *et al.*, 2002).

Como exemplo de modelo comercial, encontramos o sistema OILMAP (*Oil Spill Model Assessment Package*), de autoria da *Applied Science Associates* (ASA), que inclui modelos para o transporte e intemperização do óleo de superfície e sub-superfície, modelo de resposta a derramamentos, modelos probabilísticos e modelo receptor que localiza a origem do derramamento a partir de informações da posição da mancha (ASA, 2008).

Outro clássico modelo comercial é o OSCAR (*Oil Spill Contingency and Response*), de competência da Fundação de Pesquisa Científica e Industrial do Instituto de Tecnologia da

Noruega (SINTEF), que quantifica o impacto ambiental no ambiente marinho, auxiliando na escolha de estratégias à resposta de derramamentos de óleo (REED *et al.*, 1999).

1.4. Contribuição e Objetivos

O passo inicial para o desenvolvimento de um modelo lagrangiano de simulação de trajetória e envelhecimento de mancha de óleo em águas rasas constrói a proposta elementar da pesquisa apresentada. Como requisitos para seu êxito, há o cumprimento dos seguintes estágios capitais:

- Revisar fundamentos físico-matemáticos do modelo euleriano DIVAST;
- Revisar fundamentos físico-matemáticos do modelo lagrangiano de partículas com deslocamento aleatório (MLPDA);
- Implementar e verificar a consistência física do método do *kernel* de densidade para mensurar concentração de poluentes e;
- Implementar e calibrar o algoritmo para simular o processo de evaporação sofrido pelo óleo em ambiente marinho.

Além dessas etapas, a pesquisa mostra uma aplicação do modelo desenvolvido por meio da simulação de um derrame hipotético de óleo nas águas da Baía do Espírito Santo.

2

O MODELO DIVAST

Em que abordamos sucintamente as peculiaridades do modelo DIVAST, o agente fornecedor dos parâmetros hidrodinâmicos imprescindíveis ao modelo lagrangiano:

2.1. Seu Papel na Modelagem Lagrangiana

O funcionamento do modelo lagrangiano de trajetória de partículas é condicionado a parâmetros hidrodinâmicos atinentes à região de interesse, tais como, campo de velocidade e coeficiente de dispersão. Para esse desígnio, tem-se o modelo DIVAST, que realiza as simulações numéricas da hidrodinâmica do estudo em questão.

2.2. Embasamento Teórico

Desenvolvido pelo britânico Falconer (1976) e codificado em linguagem Fortran 77, o modelo DIVAST, cuja denominação vem do inglês “*Depth Integrated Velocity and Solute Transport*”, é empregado em estudos concernentes à hidrodinâmica e qualidade de água em regiões rasas. Do tipo bidimensional horizontal integrado na vertical (2DH), sua modelagem tem suporte nas equações de transporte de Reynolds com o uso do método numérico das diferenças finitas na solução das equações governantes do escoamento. Nas diferenças finitas, a região modelada é discretizada usando uma malha estruturada em células quadradas, do tipo C de Arakawa.

As equações da conservação da massa e quantidade de movimento são integradas na vertical considerando as hipóteses de fluido incompressível, pressão hidrostática e de onda longa. A decorrência destas hipóteses são as equações diferenciais bidimensionais, as famigeradas equações do tipo águas rasas.

2.3. Equações do Tipo Águas Rasas

O escoamento do fluido é baseado nos princípios da conservação da massa e da quantidade de movimento. Desta forma, o escoamento é definido pelas equações de Reynolds, que descreve o movimento turbulento tridimensional do fluido. No modelo DIVAST, aplicado principalmente a escoamentos com baixa variação no plano vertical, essas equações são integradas ao longo da profundidade da água, resultando nas equações bidimensionais do movimento:

Conservação da quantidade de movimento:

$$\begin{aligned} \frac{\partial UH}{\partial t} + \frac{\partial \beta UUH}{\partial x} + \frac{\partial \beta VUH}{\partial y} = +fVH - gH \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\rho_a}{\rho} C_w W_x \sqrt{W_x^2 + W_y^2} - \\ \frac{gUH\sqrt{(UH)^2 + (VH)^2}}{H^2 C^2} + \varepsilon \left[2 \frac{\partial^2 UH}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 UH}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 VH}{\partial x \partial y} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

e para o eixo y :

$$\begin{aligned} \frac{\partial VH}{\partial t} + \frac{\partial \beta UVH}{\partial x} + \frac{\partial \beta VVH}{\partial y} = -fUH - gH \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\rho_a}{\rho} C_w W_y \sqrt{W_x^2 + W_y^2} - \\ \frac{gVH\sqrt{(UH)^2 + (VH)^2}}{H^2 C^2} + \varepsilon \left[\frac{\partial^2 VH}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 VH}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 UH}{\partial x \partial y} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

Em que U e V são as velocidades médias na vertical respectivamente nos eixos x e y , H é a profundidade do leito medido em relação ao nível médio do mar acrescido da oscilação do nível da água ($H = h + \eta$), β é um fator corretor do momentum para um perfil vertical de velocidade não uniforme, f é o parâmetro de Coriolis devido à rotação da terra, g é a aceleração da gravidade na terra, η é a elevação da superfície livre acima do nível médio, ρ_a é a massa específica do ar, ρ é a massa específica do fluido (água), C é o coeficiente de rugosidade de Chezy, C_w é o coeficiente de resistência ar/água, ε é o coeficiente de viscosidade turbulenta médio na vertical.

Conservação da massa:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial UH}{\partial x} + \frac{\partial VH}{\partial y} = 0 \quad (3)$$

O coeficiente ε é parametrizado utilizando-se um modelo de turbulência simplificado, em que o coeficiente é expresso por apenas uma equação algébrica, o chamado Comprimento de Mistura de Prandtl (FALCONER, 1976). Tal modelo simula apenas a turbulência gerada pela fricção de fundo, desconsiderando a gerada pelo cisalhamento interno. Essa aproximação é válida para áreas rasas e bem misturadas, como ocorre na Baía do Espírito Santo. O Comprimento de Mistura de Prandtl possui a vantagem de requerer baixos esforços computacionais, ao contrário de modelos de turbulência mais complexos. A equação algébrica utilizada nesse modelo de turbulência é:

$$\varepsilon = C_e \frac{H}{C} \sqrt{g(U^2 + V^2)} \quad (4)$$

Onde C_e representa um coeficiente de viscosidade turbulento oriundo de dados experimentais e de valor aproximado de 0,15.

Os coeficientes de dispersão-difusão são definidos como (FALCONER, 1976):

$$D_{xx} = \frac{(k_l p^2 + k_t q^2) \sqrt{g}}{C \sqrt{p^2 + q^2}} \quad (5)$$

$$D_{xy} = D_{yx} = \frac{(k_l - k_t) p q \sqrt{g}}{C \sqrt{p^2 + q^2}} \quad (6)$$

$$D_{yy} = \frac{(k_l q^2 + k_t p^2) \sqrt{g}}{C \sqrt{p^2 + q^2}} \quad (7)$$

Nos quais p e q são vazões por unidade de comprimento, respectivamente, para as direções x e y , k_l é a constante adimensional de dispersão longitudinal e k_t a constante adimensional de difusão turbulenta lateral que assumem, respectivamente, valores de 5,93 e 0,23.

2.4. Método Numérico e Grade Computacional

O tipo particular de esquema, de diferenças finitas, utilizado no DIVAST é baseado no *Alternating Direction Implicit Method* (método implícito da direção alternada), ou ADI, técnica que envolve a subdivisão de cada passo de tempo em dois meio-passos de tempo. No

primeiro meio-passo, a elevação da água η e a componente U da velocidade são solucionadas implicitamente na direção x , enquanto que as outras variáveis são representadas explicitamente. Similarmente, para o segundo meio-passo de tempo, a elevação da água η e a componente V da velocidade são solucionadas implicitamente na direção y , com as outras variáveis sendo representadas explicitamente. Com as condições de contorno incluídas, as equações em diferenças finitas resultantes para cada passo de tempo são solucionadas usando-se o método de eliminação de Gauss e substituição anterior (ou algoritmo de Thomas) (FALCONER, 1976).

O DIVAST utiliza uma grade computacional dita alternada, pois nas células os pontos de elevação estão dispostos no centro, enquanto que os valores de profundidade e as componentes da velocidade estão no centro das faces da célula (Figura 1):

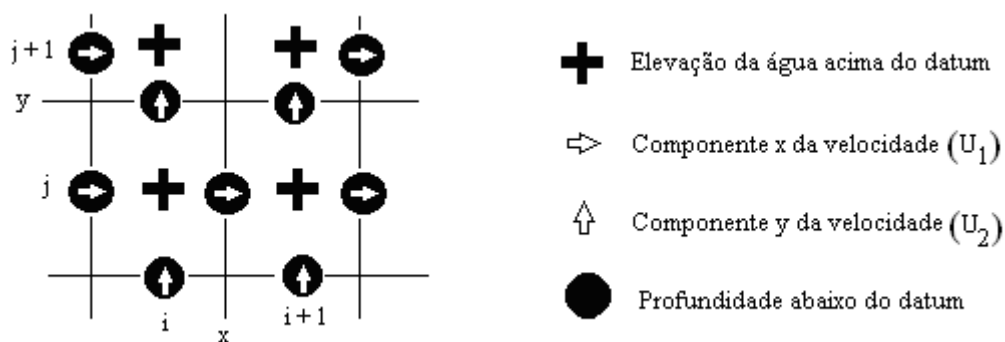


Figura 1. Esquema da grade computacional tipo C-Arakawa do modelo DIVAST (Fonte: FALCONER, 1976).

3

O MODELO LAGRANGIANO DE PARTÍCULAS COM DESLOCAMENTO ALEATÓRIO (MLPDA)

Em que discutimos a teoria básica e hipóteses que constroem o alicerce do MLPDA, o modelo para águas rasas desenvolvido por Santiago (2007):

3.1. Introdução ao MLPDA

O que um movimento, tão presente em fenômenos naturais e que oficialmente teve como seu primeiro observador um biólogo do século XIX, de nome Robert Brown, tem correlação com a relativamente recente modelagem lagrangiana?

O movimento em litígio trata-se do “browniano”. Em Rodean (1994), encontra-se um pequeno texto histórico que relata a aventura vivida pelo cientista Robert Brown, o qual, em 1827, observa que minúsculos grãos de pólen suspensos em uma solução aquosa exibem um movimento demasiado agitado e irregular. Movimento esse que seria, adiante, conhecido como browniano.

Fischer et al. (1979) descreve que no movimento browniano, as moléculas de um fluido estão em constante movimento e colidindo umas com as outras. A taxa de colisões depende do tipo de fluido, de sua temperatura e massa específica, além do tamanho das partículas. Por parecença, propõe-se que o movimento turbulento das partículas do fluido consiste de uma série de passos aleatórios que podem ser analisados estatisticamente.

Quando tratada em termos estatísticos, a descrição matemática do problema é baseada em uma distribuição de probabilidade da posição das partículas. Desta forma, cada partícula é tratada independentemente uma da outra, não havendo correlação entre elas. Tal movimento pode ser descrito matematicamente pela equação de Langevin, para o caso bidimensional, conforme (RODEAN, 1994):

$$dx_i = a_i(\mathbf{x}, t)dt + b_{ij}(\mathbf{x}, t)dW_j(t) \quad (8)$$

Onde $a_i(\mathbf{x}, t)dt$ é o termo determinístico e $b_{ij}(\mathbf{x}, t)dW_j(t)$ o termo estocástico. $dW_j(t) = \xi_j dt$ é um processo incremental de Wiener, sendo contínuo, gaussiano e markoviano. Esse termo é a integral no tempo, contínua, mas não diferenciável de ξ_j , onde ξ_j é um ruído branco (PEREIRA, 2007). Ainda na equação 8, os índices i e j variam de 1 a 2 e, onde dois desses índices se repetem significa somatório.

Se no movimento browniano associa-se o coeficiente $a_i(\mathbf{x}, t)$ com a viscosidade do fluido, no movimento turbulento, esse coeficiente carrega duas informações (RODEAN, 1996): a primeira diz respeito à perda de memória da posição da partícula em um tempo anterior e, a segunda, de deriva, que satisfaz a condição de boa mistura (THOMSON, 1987), base do modelo do presente trabalho.

O coeficiente $b_{ij}(\mathbf{x}, t)$, que simula a difusão molecular no movimento browniano, representa, no movimento turbulento, a difusão turbulenta. Por sua vez, o produto $b_{ij}(\mathbf{x}, t)dW_j(t)$, que reflete as acelerações irregulares por conta das colisões entre as moléculas no movimento browniano, satisfaz, no movimento turbulento, as acelerações aleatórias devidas às flutuações de pressão com tempo de correção curto, da ordem da escala de tempo de Kolmogorov.

Consoante Rodean (1994), existe uma equação euleriana equivalente à equação de Langevin (lagrangiana): a equação de Fokker-Planck. Essa equação, seguindo o próprio autor supracitado, cada vez mais vem sendo utilizada como um complemento à equação de Langevin na modelagem da difusão turbulenta.

A equação de Fokker-Planck associada a equação 8, descreve o mesmo processo estocástico markoviano da equação de Langevin (RODEAN, 1994, 1996; TOMÉ e OLIVEIRA, 2001, PEREIRA, 2007), dada por:

$$\frac{\partial P_E}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_i}(a_i P_E) + \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial y_j} \left(\frac{1}{2} b_{ik} b_{jk} P_E \right) \quad (9)$$

Com P_E representando a função de probabilidade euleriana e $a_i = a_i(\mathbf{x}, t)$ e $b_{ij} = b_{ij}(\mathbf{x}, t)$ sendo funções do espaço e tempo.

A anteriormente referida “condição de boa mistura” entende-se, segundo Thomson. (1987), como aquela na qual a trajetória das partículas do soluto, inicialmente bem misturadas em um

escoamento, devem assim permanecer, de forma que distribuição de probabilidade lagrangiana da posição da partícula, $P_L(\mathbf{x}, t)$, permaneça a mesma do escoamento, $P_E(\mathbf{x}, t)$. Conseqüentemente, as partículas necessariamente terão os mesmos momentos estatísticos da posição, velocidade, e as mesmas covariâncias do escoamento. A imposição dessa condição é essencial para se determinar o termo a_i da equação 8. Pela equação de transporte de soluto, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(CH)}{\partial t} + \frac{\partial(UCH)}{\partial x} + \frac{\partial(VCH)}{\partial y} = & \frac{\partial}{\partial x} \left(HD_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} + HD_{xy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) \\ & + \frac{\partial}{\partial y} \left(HD_{yx} \frac{\partial C}{\partial x} + HD_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

Definimos $C(x, y, t)$ como a concentração média, U e V as velocidades médias horizontais respectivamente nas direções x e y , H a profundidade da coluna aferida desde a superfície da água até o leito e $D_{xx}(x, y, t)$, $D_{yy}(x, y, t)$, $D_{xy}(x, y, t)$ e $D_{yx}(x, y, t)$ os coeficientes de dispersão-difusão.

Podemos reescrever a equação de transporte de solutos conforme:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(CH)}{\partial t} = & - \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{D_{xx}}{H} \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial D_{xx}}{\partial x} + \frac{D_{xy}}{H} \frac{\partial H}{\partial y} + \frac{\partial D_{xy}}{\partial y} + U \right) CH \right] \\ & - \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{D_{yy}}{H} \frac{\partial H}{\partial y} + \frac{\partial D_{yy}}{\partial y} + \frac{D_{yx}}{H} \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial D_{yx}}{\partial x} + V \right) CH \right] \\ & + \frac{\partial^2}{\partial x^2} (D_{xx} CH) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} (D_{yy} CH) + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} (D_{xy} CH) + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} (D_{yx} CH) \end{aligned} \quad (11)$$

A equação 11 equivale a equação 9 (TOMÉ e OLIVEIRA, 2001), comparando-se os seus termos, encontramos uma expressão para a_i :

$$a_i = \left[\begin{aligned} & \frac{D_{xx}}{H} \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial D_{xx}}{\partial x} + \frac{D_{xy}}{H} \frac{\partial H}{\partial y} + \frac{\partial D_{xy}}{\partial y} + U \\ & \frac{D_{yy}}{H} \frac{\partial H}{\partial y} + \frac{\partial D_{yy}}{\partial y} + \frac{D_{yx}}{H} \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial D_{yx}}{\partial x} + V \end{aligned} \right]; \quad (12)$$

Observando que:

$$P_E = P_L = P = CH \quad (13)$$

e:

$$\frac{1}{2}\mathbf{B}\mathbf{B}^T = \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} \\ D_{yx} & D_{yy} \end{bmatrix} \quad (14)$$

Sendo o escoamento alinhado com o sistema coordenado ou, reciprocamente, o sistema coordenado alinhado ao escoamento, os termos cruzados da matriz podem ser negligenciados.

A equação 14 toma, então, a forma:

$$\frac{1}{2}\mathbf{B}\mathbf{B}^T = \begin{bmatrix} D_{xx} & 0 \\ 0 & D_{yy} \end{bmatrix} \quad (15)$$

A condição de boa mistura permite ao MLPDA utilizar-se das propriedades estatísticas eulerianas do escoamento (determinadas empiricamente ou por modelos eulerianos de fechamento de 1ª, 1ª $\frac{1}{2}$ e 2ª ordens, além de modelos de LES e DNS) para calcularem as trajetórias das partículas (RODI, 1993; OLIVEIRA, 2003).

Substituindo as equações 12 e 14 na equação 8, obtém-se:

$$\begin{aligned} dx &= \left[U + \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial x} (D_{xx} H) \right] dt + \sqrt{2D_{xx}} dW_x(t); \\ dy &= \left[V + \frac{1}{H} \frac{\partial}{\partial y} (D_{yy} H) \right] dt + \sqrt{2D_{yy}} dW_y(t). \end{aligned} \quad (16)$$

As equações de deslocamento aleatório (16), em seus cernes, são escritas em função dos coeficientes de difusão (D_{xx} e D_{yy}). Essa particularidade insinua uma íntima relação lagrangiana com a euleriana. Do ponto de vista da simulação computacional, implica que o MLPDA necessita ser “forçado” por um modelo hidrodinâmico. Desta forma, é incumbência do modelo DIVAST fornecer o campo da velocidade média ao modelo lagrangiano (módulo de hidrodinâmico) e as propriedades físicas do fluido (módulo de difusão).

3.2. Hipóteses Assumidas pelo MLPDA

No trabalho de Pereira (2004), hipóteses e restrições devem ser assumidas para se determinarem os coeficientes a_i e b_i da equação de Langevin (8), em termos das

propriedades estatísticas conhecidas da velocidade do escoamento. Seguem as hipóteses (adaptado de PEREIRA, 2004):

- As partículas são consideradas inertes, não sendo removidas nem depositadas ao longo de suas trajetórias;
- Partículas consideradas passivas, possuindo o mesmo comportamento de um elemento de fluido no escoamento (condição de boa mistura);
- A difusão molecular é desprezível em comparação com a difusão turbulenta;
- A turbulência é homogênea e estacionária no caso da equação de Langevin do tipo linear-gaussiana, que é o caso do modelo utilizado nesse trabalho.

3.3. Discretização do MLPDA

Baseando-se em esclarecimentos abordados por Pereira (2007), delinearemos a maneira na qual se arquiteta a discretização do MLPDA:

Primeiramente, é considerado o processo de Wiener, $\Delta W(t)$, que possui uma distribuição gaussiana com média zero e variância Δt :

$$\overline{\Delta W} = 0; \quad (17)$$

$$\overline{\Delta W(t)\Delta W(t')} = \overline{\xi(t)\xi(t')}\Delta t^2 = \Delta t \quad (18)$$

Sendo $\xi(t)$ um ruído branco com as seguintes propriedades:

$$\overline{\xi(t)} = 0;$$

$$\overline{\xi(t)\xi(t')} = \delta(t-t')$$

Com $\delta(t-t')$ representando o delta de Dirac:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \overline{\xi(t)\xi(t')} dt = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\delta(t-t')} dt = 1$$

Discretizando o tempo em idênticos intervalos iguais a Δt , uma possível representação para o delta de Dirac é dada pela Figura 2. O que nos leva à seguinte relação no instante $t = n\Delta t$ ($n = 1, 2, \dots$):

$$\overline{\xi_n \xi_{n'}} = \frac{1}{\Delta t} \delta_{nn'} \quad (19)$$

Com $\delta_{nn'}$ sendo o delta de Kronecker.

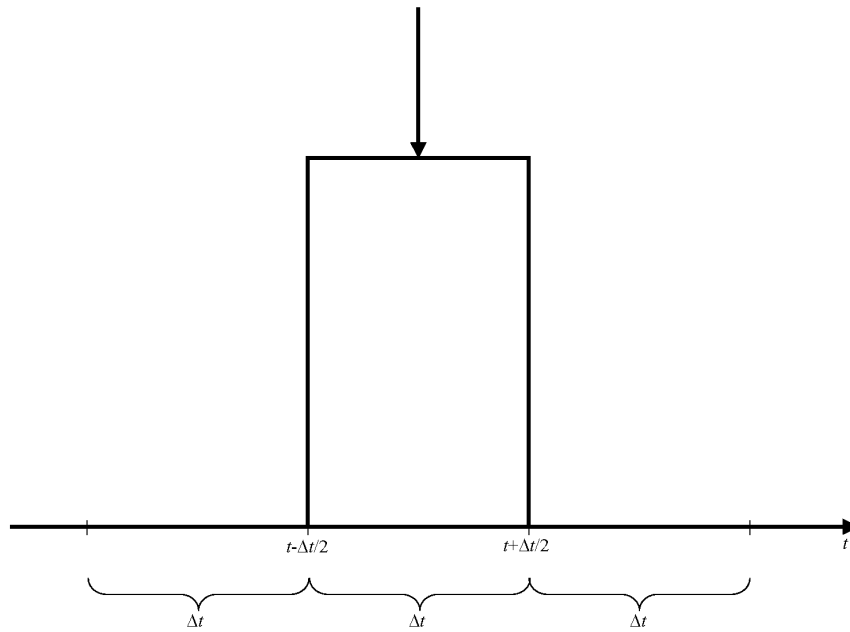


Figura 2. Discretização do tempo em intervalos Δt representado pela função delta de Dirac.
(Fonte: SANTIAGO, 2007).

Pode-se, também, escrever ξ_n da seguinte forma:

$$\xi_n = K \zeta_n \quad (20)$$

Onde K é uma constante, e ζ_n é uma variável aleatória que possui distribuição normal (gaussiana) com as seguintes propriedades:

$$\overline{\zeta_n} = 0;$$

$$\overline{\zeta_n \zeta_{n'}} = \delta_{nn'},$$

Por conta disso, a equação (19) pode ser reescrita conforme:

$$K^2 \overline{\zeta_n \zeta_{n'}} = \frac{1}{\Delta t} \delta_{nn'} \quad (21)$$

O que nos leva a:

$$K = \sqrt{\frac{1}{\Delta t}} \quad (22)$$

De modo que:

$$\Delta W = \zeta_n \Delta t = K \zeta_n \Delta t = \sqrt{\frac{1}{\Delta t}} \Delta t \zeta_n = \sqrt{\Delta t} \zeta_n \quad (23)$$

Empregando-se a discretização pelo método das diferenças finitas avançado no tempo, e substituindo a equação 23 no conjunto de equações (16), reescreve-se essa última como:

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n + \left[U_n + \frac{D_{xx}}{H} \frac{\Delta H}{\Delta x} + \frac{\Delta D_{xx}}{\Delta x} \right] dt + \sqrt{2D_{xx}\Delta t} \zeta_{x_n}; \\ y_{n+1} &= y_n + \left[V_n + \frac{D_{yy}}{H} \frac{\Delta H}{\Delta y} + \frac{\Delta D_{yy}}{\Delta y} \right] dt + \sqrt{2D_{yy}\Delta t} \zeta_{y_n}. \end{aligned} \quad (24)$$

Nesse ponto, os números aleatórios ζ_x e ζ_y podem ser determinados por algoritmos geradores de números pseudo-aleatórios que fornecem seqüências numéricas distribuídas uniformemente em intervalos conhecidos. O modelo desse estudo faz uso, para a geração desses números, de um dos mais notáveis algoritmos encontrados na literatura: o GASDEV do *Numerical Recipes* (PRESS et al., 1992), cuja rotina cria variáveis com distribuição gaussiana, de média zero e variância unitária.

3.4. Condição de Contorno

O modelo lagrangiano admite dois tipos distintos de condições de contorno. A primeira delas, a condição de absorção, assume contornos permeáveis, de maneira que se uma partícula atinge a terra ou sai do domínio computacional, automaticamente desaparece dos cálculos computacionais ulteriores. Essa condição permite uma gradual perda da massa total no interior do domínio.

A segunda condição, de reflexão completa, permite à partícula que porventura atinja a terra, um cálculo que lhe conceda uma nova posição dentro do modelo computacional. É um movimento semelhante à reflexão de uma bola numa mesa de bilhar, cuja nova posição (x_1^r, y_1^r) , está de acordo com a Figura 3.

O MLPDA distingue, no domínio modelado, a parte composta por água e a por terra através de uma malha formada por um código binário no qual cada célula é representada por um algarismo, sendo 0 (zero) para célula da malha em terra e 1 (um) para célula da malha em água. No caso particular, é adotada a malha do modelo DIVAST.

A cada passo de tempo de simulação do MLPDA, cada partícula deve ser associada ao código binário correspondente à célula na qual ocupa. Sendo a célula zero (terra), a partícula será absorvida ou refletida, dependendo dos parâmetros estabelecidos. Sempre que uma partícula sai do domínio computacional por uma de suas fronteiras abertas, ocorre a condição de absorção.

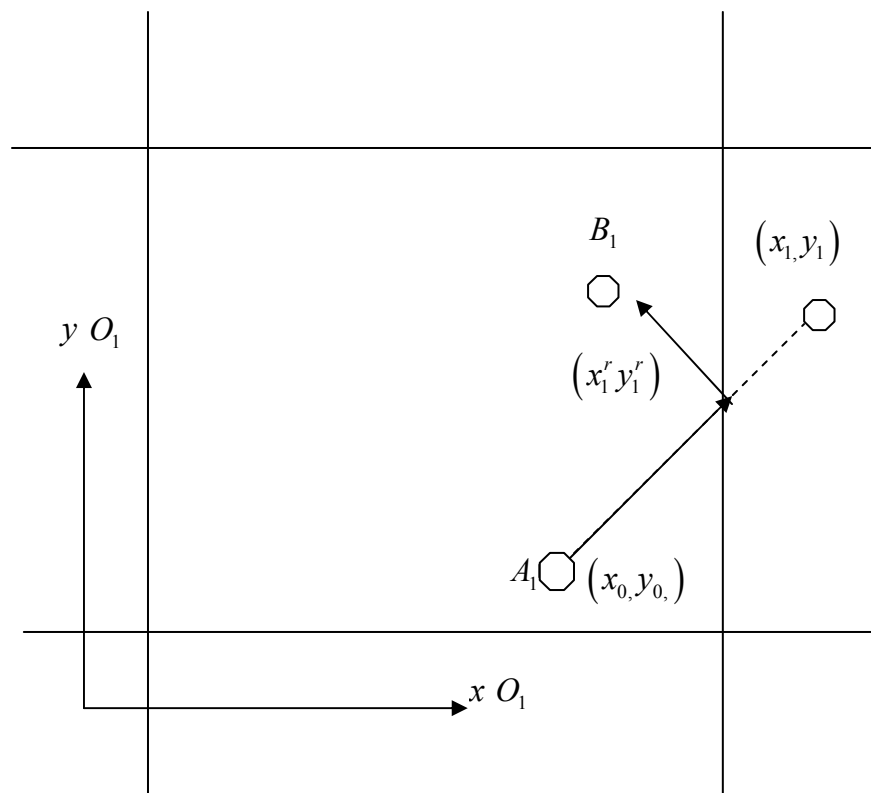


Figura 3. Representação da reflexão de uma partícula no modelo de transporte. (Fonte: SANTIAGO, 2007).

3.5. Algoritmo Utilizado pelo MLPDA

O código computacional do MLPDA inicialmente é desenvolvido por Pereira (2004) e modificado por Pereira & Chacaltana (2006). Em Santiago (2007), a calibração do modelo lagrangiano é alcançada por testes encontrados na literatura. O autor ainda aplica o MLPDA em estudo da dispersão em simulação realizada no Canal de Acesso ao Porto de Vitória (Vitória-ES).

A Figura 4 aponta o fluxograma que sintetiza as etapas capitais percorridas pelo MLPDA no cálculo das posições das partículas e concentração pelo método *box* (Capítulo 4) de contagem de partículas:

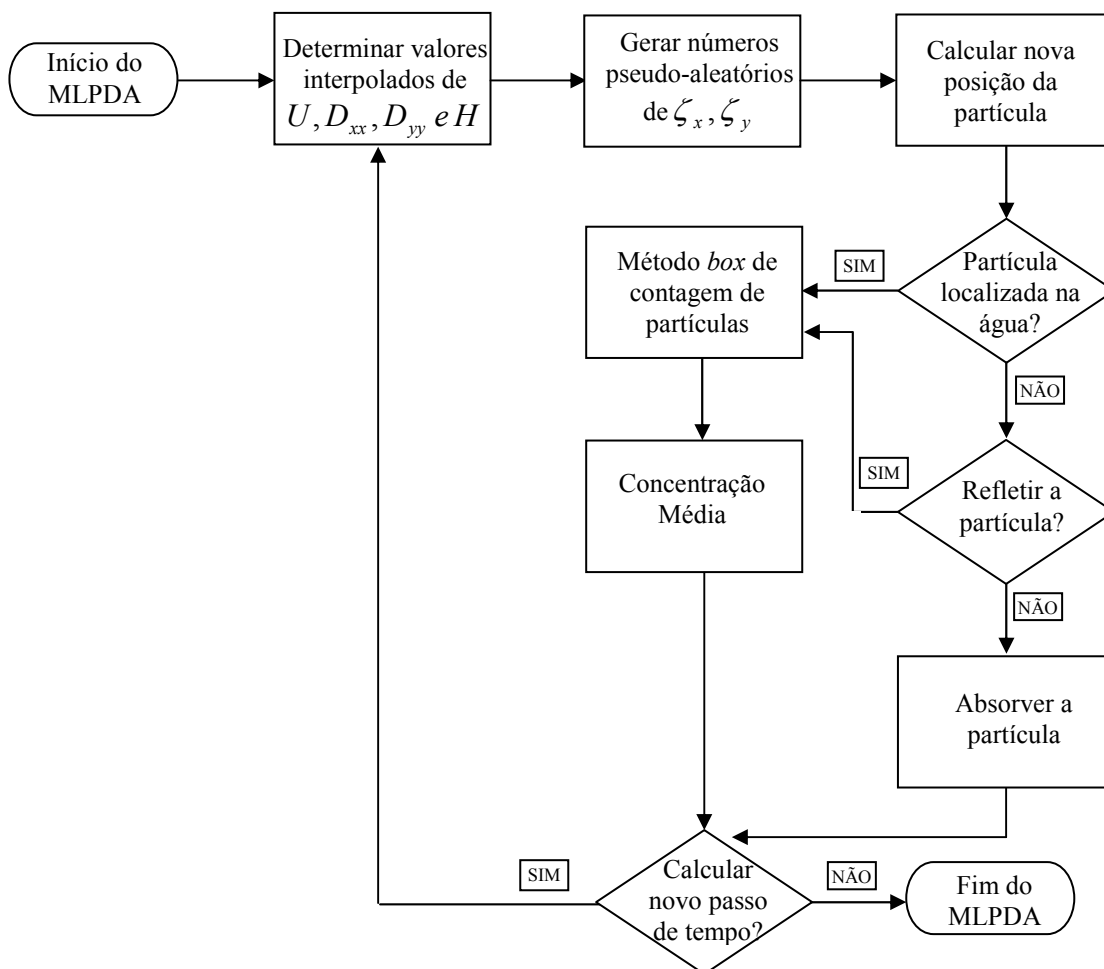


Figura 4. Algoritmo com as etapas do MLPDA para o cálculo das posições das partículas e concentração média pelo método *box*.

4

O MÉTODO DO *KERNEL* DE DENSIDADE

Em que apresentamos o método do kernel de densidade, com uma breve comparação ao tradicional método box e, por vindow, expomos as mais célebres formas assumidas pelo kernel e sua implementação junto ao MLPDA:

4.1. O Método *Box* Vs. O Método do *Kernel* de Densidade

Em modelos lagrangianos de dispersão de poluentes, sejam aplicados ao meio atmosférico ou ao hídrico, freqüentemente é basilar construir uma estimativa da concentração do poluente transportado por esses ambientes.

Para esse fim, duas vertentes metodológicas são conhecidas: o tradicional método *box* de contagem de partículas e a outra, mais recente, conhecida como o método *kernel* de densidade.

Segundo Haan (1999), o método *box* consiste na contagem de todas as partículas em uma célula de grade no espaço (ver também MONFORTI *et al.*, 2006; VITALI *et al.*, 2006). A estimativa da concentração é, então, obtida multiplicando-se o número de partículas pelo valor de suas massas e dividindo essa massa total pelo volume do *box*. Este método de contagem de partículas dentro de um *box* é idêntico ao cálculo de um histograma tridimensional.

Monforti *et al.* (2006) destacam que o método *box*, que se utiliza de uma grade euleriana, perde uma das principais vantagens da aproximação lagrangiana: a independência da grade computacional.

Na estimativa de concentração por esse método, escolhas como a extensão e o centro do intervalo médio entre as áreas ou o volume no qual estão inseridas as partículas, são feitas. Haan (1999), alerta para o fato que na escolha de grandes volumes médios, importantes detalhes podem ser perdidos, e a estimativa da densidade da concentração simulada será super-suavisada. Em contrapartida, quando se escolhem pequenos volumes médios, há o risco

de aparecer flutuações aleatórias no número de partículas por volume amostrado, criando um perfil de concentração com acentuadas oscilações.

Ainda em Haan (1999), é observado que as diferenças entre estimativas da densidade da concentração com diferentes volumes amostrados são significantes. Fato esse que emprega ao método *box* certas incertezas. Um meio de minimizar essas incertezas é aumentar o número de partículas simuladas. Borgas & Sawford (1994) assumem teoricamente que o número de partículas será alto o suficiente a medida que a escolha das dimensões do *box* de contagem das partículas seja negligenciada. Entretanto, há um forte obstáculo para simular esse número “alto o suficiente”: limitações impostas pela capacidade de armazenamento e velocidade de processamento computacional.

Frente às adversidades inerentes ao método *box*, entra em cena uma rota alternativa de estimação de densidade para modelos estocásticos de partículas: o método do *kernel* de densidade. No método *kernel*, cada partícula gera uma distribuição de massa ao longo do domínio físico. A densidade da concentração, num ponto qualquer, terá a contribuição de todas as partículas que se encontrem no domínio físico. Segundo Vitali *et al.* (2006), o perfil de densidade é dado pela função *kernel*, enquanto que a quantidade de massa “espalhada” depende do comprimento de banda (*bandwidth*) associado a cada partícula.

Lorimer (1986) destaca que a eficiência computacional é a propriedade mais importante do método *kernel*. Esse fato se deve, em teoria, pela razão do método *kernel* requerer uma menor quantidade de partículas com relação ao método *box* para reproduzir resultados de concentração com o mesmo nível de erro para ambos os métodos. A demanda computacional para o *kernel*, em consequência, pode ser satisfeita por um simples microcomputador doméstico.

Estimadores de densidade *kernel* têm sido estudados pelos estatísticos por aproximadamente trinta anos (detalhes em TAPIA & THOMPSON, 1978), sendo introduzidos em simulações para fluidos compressíveis por Lucy (1977) e, subsequente, por Gingold e Monaghan (1982). Esses autores concordam que os estimadores de densidade *kernel* mostram-se estatisticamente mais precisão do que o método por simples contagem de partículas em células (método *box*).

Não por acaso esse método tem sido a ferramenta de estimativa de densidade cada vez mais em uso nos modelos lagrangianos de partículas, sejam eles de dispersão de poluentes na atmosfera, ou em corpos hídricos.

Na modelagem atmosférica, o início é encontrado em Lorimer (1986) e Lorimer & Ross (1986), que empregaram o estimador *kernel* para solucionarem a equação de advecção-difusão. Em Haan (1999), é feita uma comparação de uma série de funções *kernel*, incluindo a gaussiana (mais comum), sendo apresentada uma proposta para a escolha ideal do comprimento de banda. Trabalhos recentes são vistos em Monforti *et al.* (2006), que aplicaram o método *kernel* em um modelo fotoquímico lagrangiano e Vitali *et al.* (2006), que aplicaram várias formas de *kernel* para validar um modelo de dispersão lagrangiano.

Trabalhos envolvendo o método *kernel* na modelagem de corpos d'água ainda são escassos. Exemplos, porém, podem ser vistos em Gingold e Monaghan (1982) e Rajagopalan *et al.* (1997), que aplicam e discutem a teoria do método *kernel* em modelos de partículas hidrodinâmicos. Jones *et al.* (1996), que voltam seus focos aos métodos de seleção do comprimento de banda para a estimativa da densidade. E, ulterior a eles, Ridge (2002) desenvolve o método *kernel* em um estudo que aborda a modelagem da dispersão de poluentes em águas costeiras.

4.2. Os *Kernels* de Densidade

O raciocínio delineado no concernente tópico é fundamentado em Haan (1999).

4.2.1. Estimativa da Concentração pelo *Kernel* de Densidade

O estimador *kernel* de densidade para a concentração normalizada c de n partículas de mesma massa num dado ponto x é:

$$c(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x - x_i}{h}\right) \quad (25)$$

Onde h é o comprimento de banda do *kernel* e K é a função *kernel*, que satisfaz $K(x) \geq 0 \quad \forall x$, normalizada de modo que:

$$\int K(x) dx = 1 \quad (26)$$

fazendo de c uma distribuição de densidade ($\int c(x)dx = 1$). Um dos *kernels* mais amplamente empregados é o gaussiano (K_G):

$$K_G(r) = \frac{1}{(2\pi)^{d/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} r^T r\right) \quad (27)$$

onde d representa a dimensão. Para modelos bidimensionais, $d = 2$.

A escolha apropriada do comprimento de banda (h) chega a ser mais importante do que a própria escolha da forma do *kernel*, uma vez que h desempenha a função de parâmetro de espalhamento.

A escolha adequada de h deve fornecer um contrapeso entre duas medidas: o erro fracional (*bias*), que aumenta para um grande h , e a variância, que aumenta para um pequeno h .

Adiante com o raciocínio, vamos denotar como $f(x)$ a função de distribuição das posições das partículas x_i . Então, a medida sobre toda a precisão da concentração estimada $c(x)$ aqui adotado, que é um estimador de f , é o erro quadrático médio integrado:

$$MISE(c) = \left[\int \{c(x) - f(x)\}^2 dx \right] \quad (28)$$

Onde os termos entre colchetes representam a medida sobre todos os dados possíveis obedecendo $f(x)$. O lado direito da equação 28 pode ser formulado como:

$$MISE(c) = \int \{[c(x)] - f(x)\}^2 dx + \int \text{var}\{c(x)\} dx \quad (29)$$

Ou seja, como a soma do erro quadrático integrado com a variância integrada. Expressando $c(x)$ pela equação 25 e tomando o primeiro termo da expansão em séries de Taylor de $f(x)$, o erro quadrático integrado pode ser aproximado por (detalhes em SILVERMAN, 1986):

$$\int \{[c(x)] - f(x)\}^2 dx \approx \frac{1}{4} h^4 \alpha^2 \int \{\nabla^2 f(x)\}^2 dx \quad (30)$$

E a variância integrada por:

$$\int \text{var}\{c(x)\} dx \approx \frac{\beta}{nh^d} \quad (31)$$

Onde $\beta = \int K^2(x)dx$ e $\alpha = \int x_1^2 K(x)dx$ ($x = [x_1, x_2, x_3]^T$). Um comprimento de banda "ótimo" h_{ot} para usar na equação 25 pode, então, ser encontrado usando as aproximações 30 e 31 na equação 29, que se torna mínimo para:

$$h_{ot} = A(K) \cdot \sigma \cdot n^{-\frac{1}{d+4}} \quad (32)$$

para uma distribuição de partículas $f(x)$ com desvio padrão σ . Deste modo, o comprimento de banda ótimo, h_{ot} , por si só depende da distribuição dos dados que são suavizados, f . A função $A(K)$ é definida como:

$$A(K) = \left[d \frac{\beta}{\alpha^2} \left\{ \int (\nabla^2 f)^2 \right\}^{-1} \right]^{\frac{1}{d+4}} \quad (33)$$

Assumindo que f seja normal, temos:

$$\left\{ \int (\nabla^2 f)^2 \right\} = \frac{d(2+d)}{4(2\sqrt{\pi})^d} \quad (34)$$

Para o *kernel* gaussiano K_G (equação 27):

$$\frac{\beta}{\alpha^2} = \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)^d \quad (35)$$

Deste modo, ainda considerando o *kernel* do tipo gaussiano, substituindo as equações 34 e 35 dentro da 33, obtêm-se $A(K_G) = (4/[d+2])^{1/(d+4)}$. Os valores de α e β para todos os outros *kernels* são discutidos adiante.

4.2.2. As Diferentes Formas dos *Kernels*

Além do *kernel* gaussiano, outras formas são investigadas:

$$K_a(x) = \begin{cases} C_{d,a} (1 - x^T x)^a & (x^T x < 1) \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (36)$$

Na equação 36, $C_{d,a}$ são fatores de normalização garantindo que $\int K_a dx = 1$. Para valores de $a = 1$ até $a = 5$, esses *kernels* são chamados, respectivamente de Epanechnikov e *bi*-, *tri*-, *quad*- e *quintweight*. A Figura 5 descreve suas formas unidimensionais, com diferentes comprimentos de banda h para cada *kernel*.

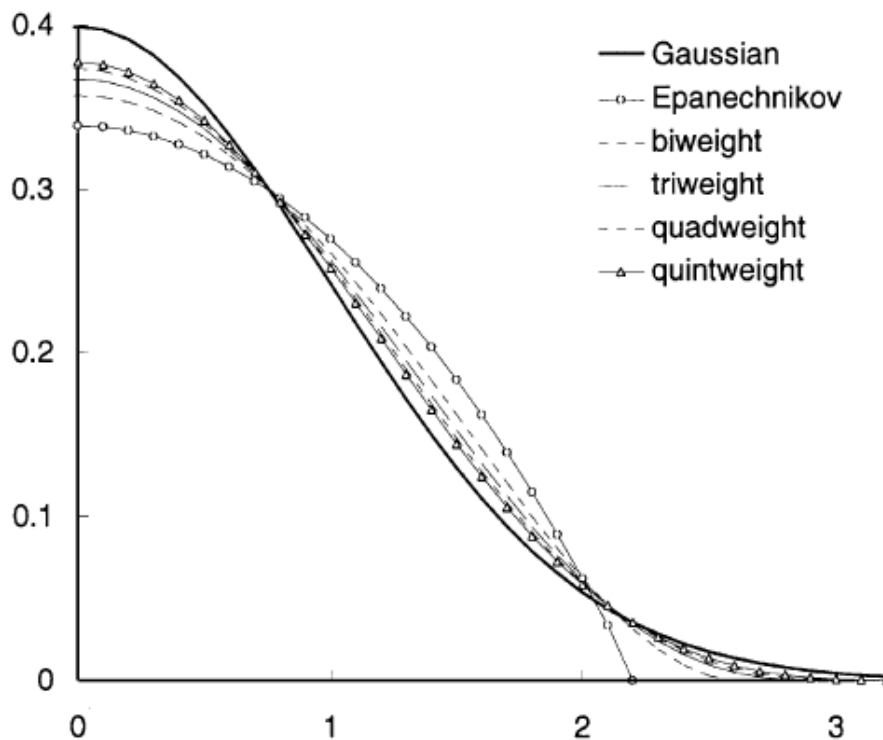


Figura 5. Comparação dos *kernels* unidimensionais gaussiano, Epanechnikov, *bi*-, *tri*-, *quad*- e *quintweight*. Nota-se que somente a parte positiva de x é descrita; todos os *kernels* são simétricos em torno de zero. (Fonte: HAAN, 1999).

Atenta-se ao fato de que o intervalo dimensional sobre o qual as funções *kernels* são diferentes de zero é infinito para o *kernel* gaussiano e limitado para os outros cinco tipos apresentados. Ainda sobre a Figura 5, as diferenças entre o *kernel* gaussiano, com os demais, decrescem com o aumento do valor de a , embora, diferenças significantes entre os *kernels* são observadas somente no final da distribuição. Por conta disso, outros fatores, além da forma do *kernel*, devem ser considerados, tais como, facilidades computacionais.

4.2.3. Quantificando $C_{d,a}$, α e β

O fator de normalização $C_{d,a}$ para os *kernels* de forma $(1 - x^T x)^a$ é calculado pela integração em d dimensões do *kernel* não-normalizado. Alternativamente, o volume rotacional d -dimensional pode ser calculado, $C_{d,a}^{-1} = c_d \int_0^1 [K_a^{-1}(y)]^a dy$, com a substituição $y = (1 - x^2)^a = K_a(x)$ e $K_a^{-1}(y) = (1 - y^{1/a})^{1/2}$:

$$C_{d,a} = \left\{ \int (1 - x^T x)^a dx \right\}^{-1} = \left\{ c_d \int_0^1 (1 - y^{1/a})^{d/2} dy \right\}^{-1} \quad (37)$$

Onde c_d é o volume da esfera unitária d -dimensional. Em outras palavras, $c_1 = 2$, $c_2 = \pi$, $c_3 = 4\pi/3$. Para $a = 1$, temos $C_{d,1}^{-1} = 2c_d/(d+2)$, e a solução geral é:

$$C_{d,a} = \left\{ \pi^{d/2} \frac{\Gamma(a+1)}{\Gamma(a+1+d/2)} \right\}^{-1} = \frac{\prod_{i=1}^a (d+2i)}{c_d \cdot 2^a \cdot a!} \quad (38)$$

Para as funções *kernel* apresentadas pelo estudo correspondente às três dimensões, os fatores de normalização são listados na tabela abaixo:

Tabela I. Constante de normalização $C_{d,a}$ para os *kernels* de Epanechnikov ($a = 1$), *biweight* ($a = 2$), *triweight* ($a = 3$), *quadweight* ($a = 4$) e *quintweight* ($a = 5$) para as três dimensões ($c_1 = 2$, $c_2 = \pi$, $c_3 = 4\pi/3$). (Fonte: HAAN, 1999).

$C_{d,a}$	$a = 1$	$a = 2$	$a = 3$	$a = 4$	$a = 5$
$d = 1$	$\frac{3}{2c_1}$	$\frac{15}{8c_1}$	$\frac{105}{48c_1}$	$\frac{945}{384c_1}$	$\frac{693}{256c_1}$
$d = 2$	$\frac{2}{c_2}$	$\frac{3}{c_2}$	$\frac{4}{c_2}$	$\frac{5}{c_2}$	$\frac{6}{c_2}$
$d = 3$	$\frac{5}{2c_3}$	$\frac{35}{8c_3}$	$\frac{315}{48c_3}$	$\frac{1155}{128c_3}$	$\frac{3003}{256c_3}$

Chega-se na determinação do valor de $\beta = \int K^2(x)dx$ usando-se a expressão 37, obtendo:

$$\beta = C_{d,a}^2 \int (1 - x^T x)^{2a} dx = C_{d,a}^2 \left\{ \pi^{d/2} \frac{\Gamma(2a+1)}{\Gamma(2a+1+d/2)} \right\} = C_{d,a}^2 \frac{c_d 2^{2a} (2a)!}{\prod_{i=1}^{2a} (d+2i)} \quad (39)$$

Para obter $\alpha = \int x_1^2 K(x) dx (x = [x_1, x_2, x_3]^T)$, calcula-se:

$$\begin{aligned} \alpha &= C_{d,a} \int_{-1}^1 \left(\int_{-\sqrt{1-x_1^2}}^{\sqrt{1-x_1^2}} \left(\int_{-\sqrt{1-x_1^2-x_2^2}}^{\sqrt{1-x_1^2-x_2^2}} x_1^2 (1-x^T x)^a dx_3 \right) dx_2 \right) dx_1 \\ &= \frac{\Gamma(a+1) \pi^{(d-1)/2}}{\Gamma(a+(d+1)/2)} \int_{-1}^1 t^2 (1-t^2)^{(2a+d-1)/2} dt \end{aligned} \quad (40)$$

Chegando a solução:

$$\alpha = C_{d,a} \frac{2^a a! c_d}{\prod_{i=1}^{a+1} (d+2i)} \quad (41)$$

4.3. As Funções *Kernels* no MLPDA

Seis formas para o *kernel* são apresentadas no tópico precedente: *kernel* gaussiano, Epanechnikov, *biweight*, *triweight*, *quadweight* e *quintweight*, sendo todas elas implementadas junto ao MLPDA. No capítulo contíguo, essas formas, juntamente com o método *box*, são testadas para calibração.

Sendo o modelo lagrangiano (MLPDA) da pesquisa em questão do tipo bidimensional, os *kernels* implementados junto ao modelo obrigatoriamente respeitam essa formulação (vide valores do parâmetro $C_{d,a}$ da linha do meio da Tabela I).

Na Figura 6 temos a representação do algoritmo do código do MLPDA com a inserção do cálculo da concentração através do *kernel* de densidade e do método *box*:

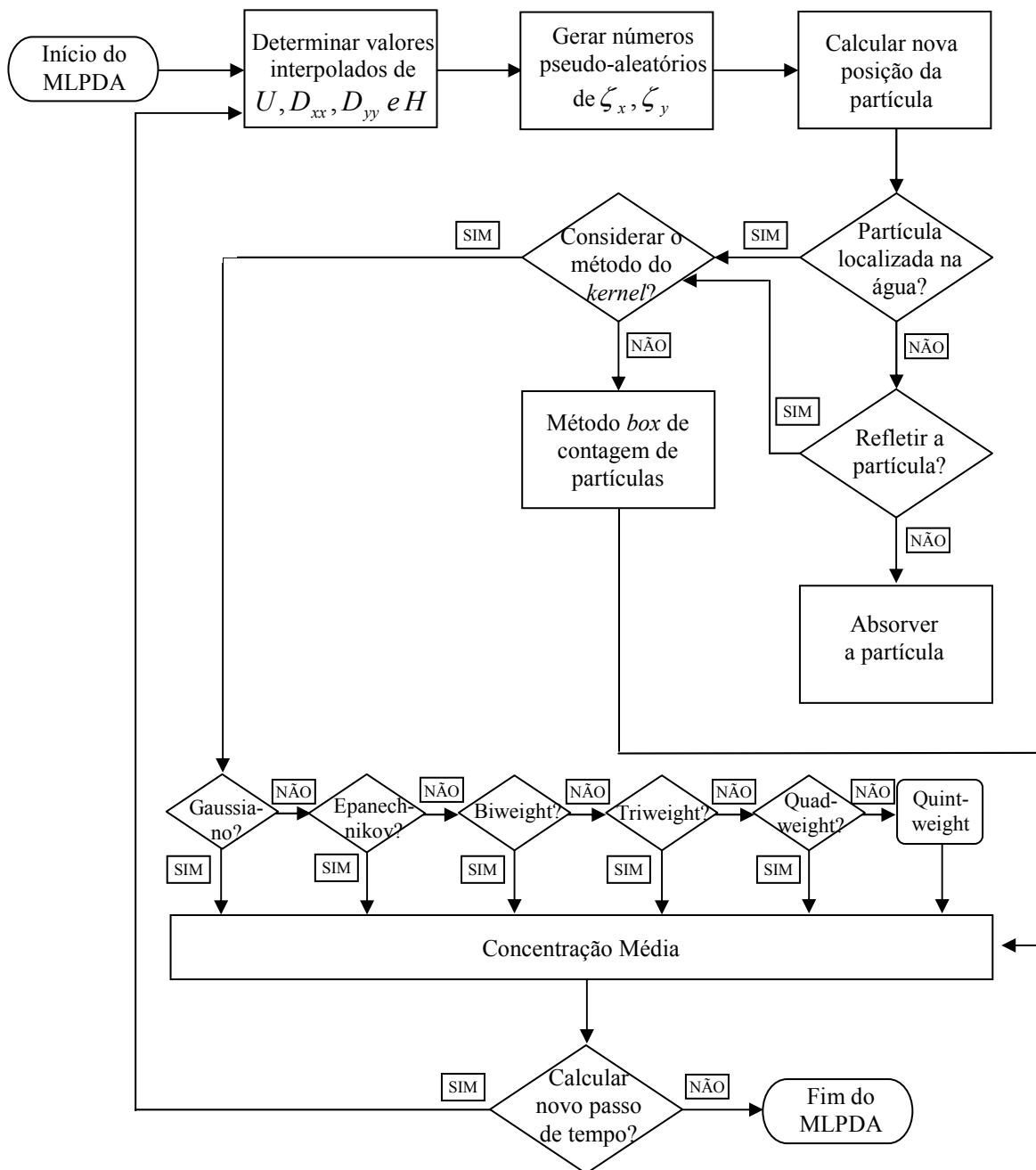


Figura 6. Algoritmo do MLPDA com o cálculo da concentração pelo método *kernel* de densidade inserido.

A Figura 6 compendia os possíveis caminhos percorridos pelo MLPDA rumo ao cálculo de concentração: ou o método *box* de contagem de partículas ou, alternativamente, o método *kernel* de densidade, especificando, nesse último, sua forma (gaussiano, Epanechnikov e *bi*-, *tri*-, *quad*- e *quintweight*).

5

CONSISTÊNCIA FÍSICA DO MÉTODO *KERNEL*

Em que apresentamos os testes que propiciam a calibração do método de densidade kernel implementado no MLPDA. Ao final, defendemos a(s) forma(s) do kernel que melhor responde ao quesito confiabilidade do cálculo da concentração pelo menor número possível de partículas lançadas:

5.1. As Bases dos Testes

Uma bateria de testes é conduzida a fim de avaliar a eficiência do cálculo de concentração das diversas formas do *kernel* em comparação ao método *box* e a uma curva de concentração analítica. Essa metodologia de calibração parte de um princípio apresentado por autores como Haan (1999) e Ridge (2002), e consiste, basilarmente, de testar as formas do *kernel* com números distintos de partículas e encontrar qual delas fornecem curvas de concentração com baixos erros médios quadráticos em relação à uma curva gaussiana analítica, levando-se em conta o contrapeso do menor número possível de partículas.

5.2. O Domínio Computacional dos Testes

A Figura 7 expõe a área tomada para a condução dos testes. Trata-se de uma baía hipotética quadrangular de $5.000 \times 5.000 \text{ m}$, o que corresponde aproximadamente à extensão da Baía do Espírito Santo. É ainda assumida uma profundidade constante de 10 m .

A hidrodinâmica da baía é simulada pelo modelo computacional DIVAST, com um passo de tempo de 5 s . Por sua vez, o espaçamento das células da malha computacional é de $50 \times 50 \text{ m}$, que permite, tanto ao eixo x , quanto ao eixo y , um número total de 100 células. A hidrodinâmica da baía é estimulada por uma onda de maré que alcança seu interior pelo contorno aberto. Considerou-se, para a elevação, o harmônico M_2 da maré (lunar semidiurna), de período igual a $12,4 \text{ h}$ e amplitude de 70 cm , essas são as características

típicas da onda de maré em uma situação de sizígia na Baía do Espírito Santo, conferindo com Rocha (2000). Essa modelagem hidrodinâmica é realizada pela partida a frio, onde assume inicialmente velocidade nula ao longo do domínio computacional e elevação da água a partir de seu nível máximo (preamar). Os resultados dos campos de velocidade e da distribuição dos valores do coeficiente de dispersão são armazenados de hora em hora. A forçante devida ao vento não é considerada.

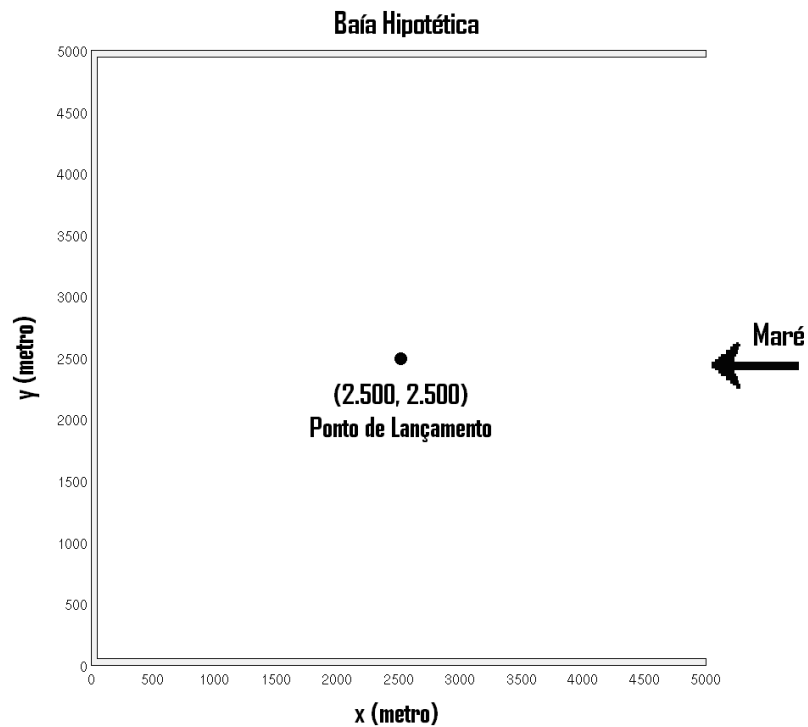


Figura 7. Baía hipotética quadrangular nos quais os testes de calibração do método do *kernel* de densidade são realizados.

Esclarecida a parte hidrodinâmica, partimos ao modelo de trajetória de partículas (MLPDA). Para todos os processamentos com as distintas formas do *kernel* e os diferentes números de partículas, o MLPDA estabelece as seguintes características: as partículas são lançadas instantaneamente após 24h no ponto central do domínio ($2.500m \times 2.500m$). O passo de tempo lagrangiano é de 0,5s. A massa total do lançamento é de 1kg, sendo as curvas de concentração analisadas em 74h, ou seja, 50h após o lançamento das partículas. Pela Figura 8, é possível observar um padrão aproximadamente gaussiano das posições das partículas após o tempo esse tempo de 50h.

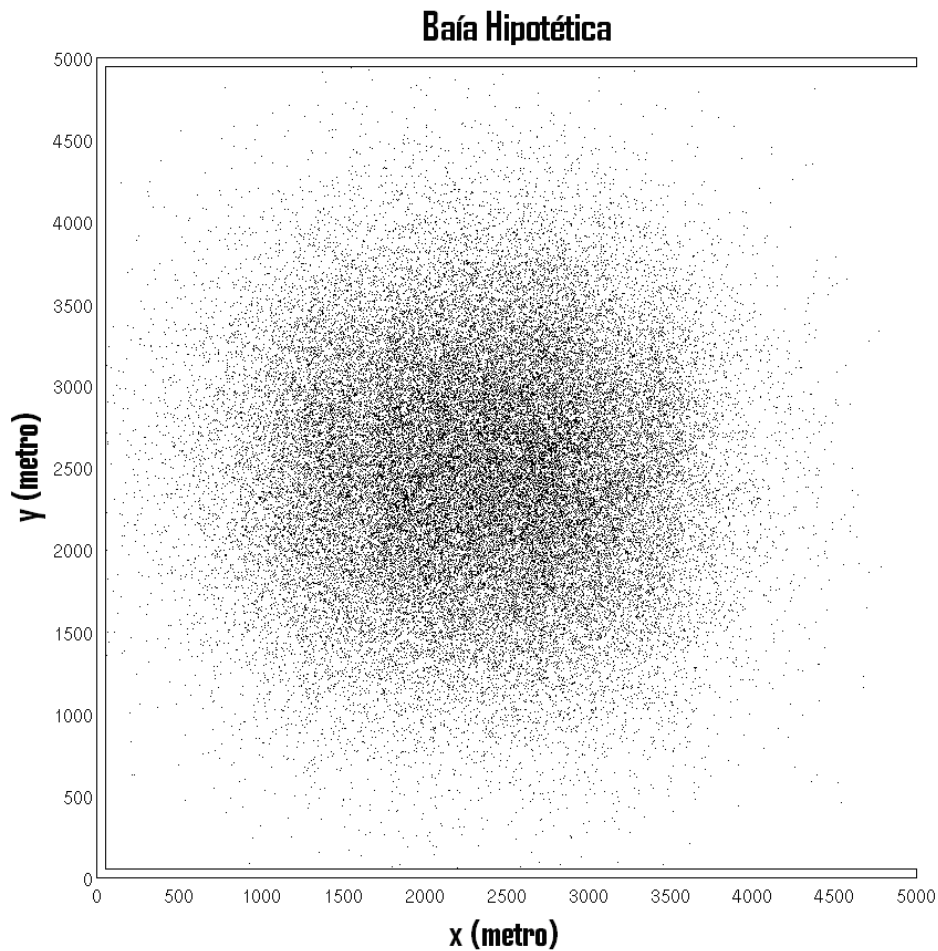


Figura 8. Posição de 50 mil partículas calculadas após 50 h do lançamento.

Ainda sobre as curvas de concentração que são apresentadas na sequência (seção 5.3), são construídas em um plano transversal em $y = 2.500m$ e variando o eixo x de um extremo ao outro (ponto 0 ao ponto $5.000m$).

Consta-se que todos os processamentos são conduzidos num microcomputador com processador Intel Core 2 Duo, 2 Gigabytes de memória RAM e sistema operacional Linux openSUSE 10,3.

5.3. Os Resultados dos Testes

Os primeiros gráficos (Figuras 9 a 11) referem-se aos resultados dos testes com o método *box*. As Figuras 9 e 10 contam o comportamento das curvas de concentração calculadas por esse método para distintos números de partículas lançadas. A Figura 11, por sua vez, apresenta os percentuais dos erros quadráticos médios das concentrações oriundas do método *box* em relação à curva gaussiana analítica.

Os resultados procedentes do método *kernel* são expostos pelas Figuras 12 a 19. Em que, até a Figura 18, estão as curvas de concentração para as diversas formas assumidas pelo método *kernel* para vários números de partículas. A Figura 19 apresenta a compilação dos erros quadráticos médios das concentrações provenientes do método *kernel* em relação à curva gaussiana analítica.

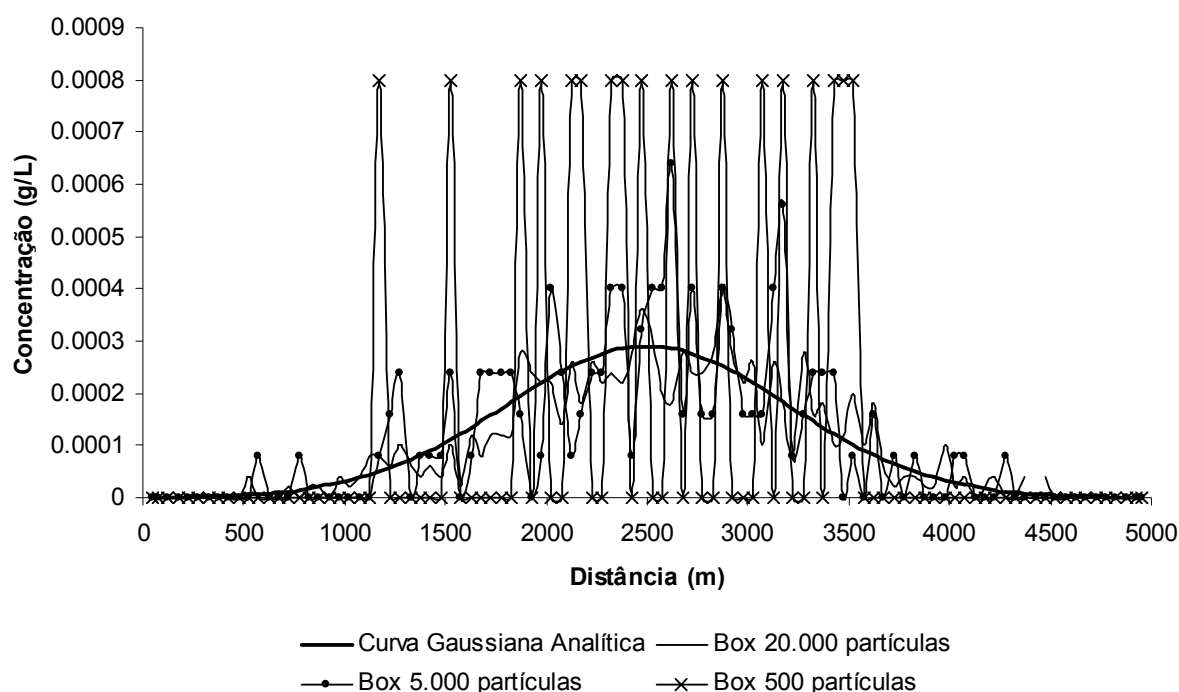


Figura 9. Concentrações vs. distância calculadas pelo método *box* para lançamentos com 500, 5 mil e 20 mil partículas após 50 h do lançamento das partículas.

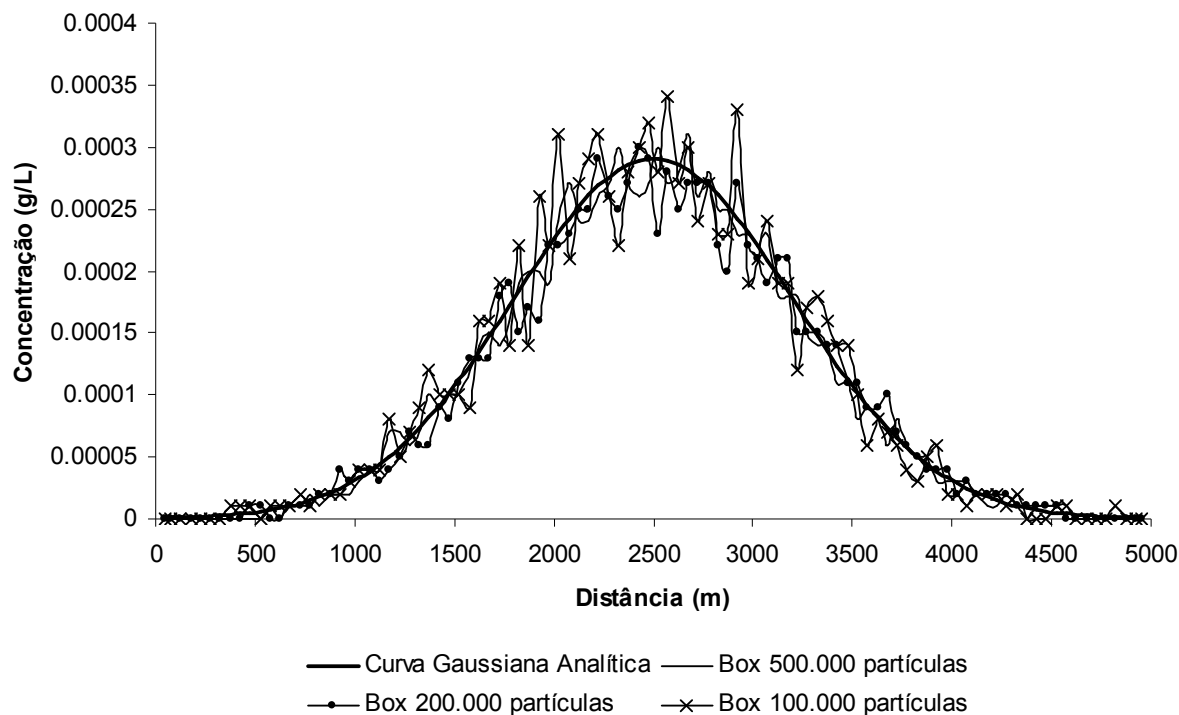


Figura 10. Concentrações vs. distância calculadas pelo método *box* para lançamentos com 100 mil, 200 mil e 500 mil partículas após 50 h do lançamento das partículas.

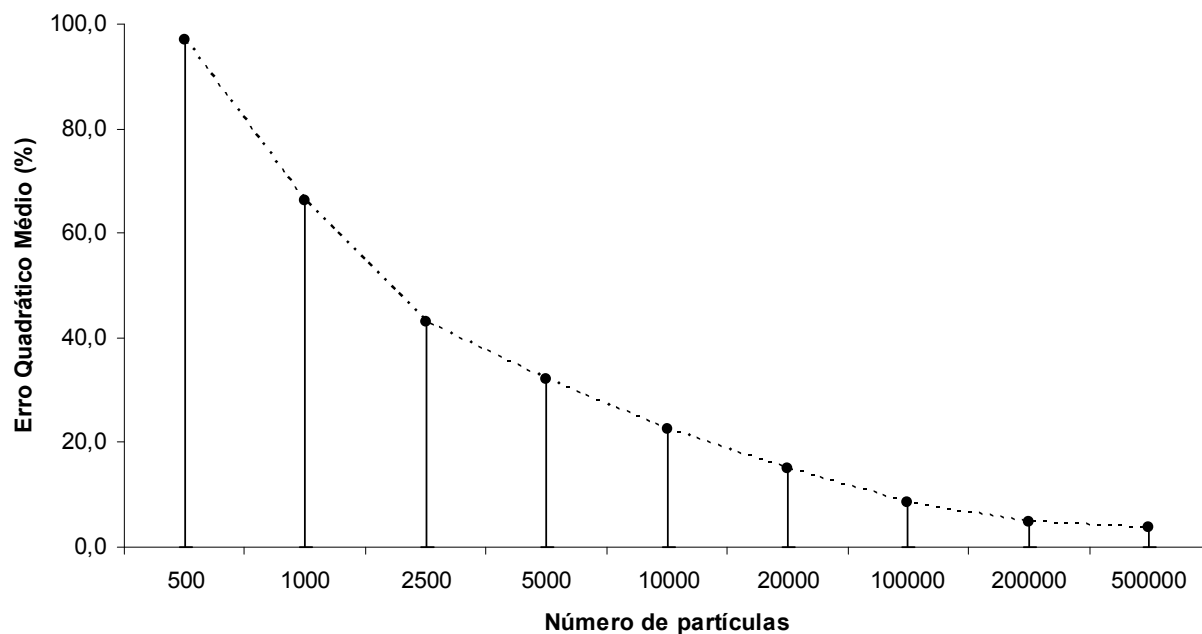


Figura 11. Percentual do erro quadrático médio para o método *box* com diferentes números de partículas em comparação à concentração da curva gaussiana analítica.

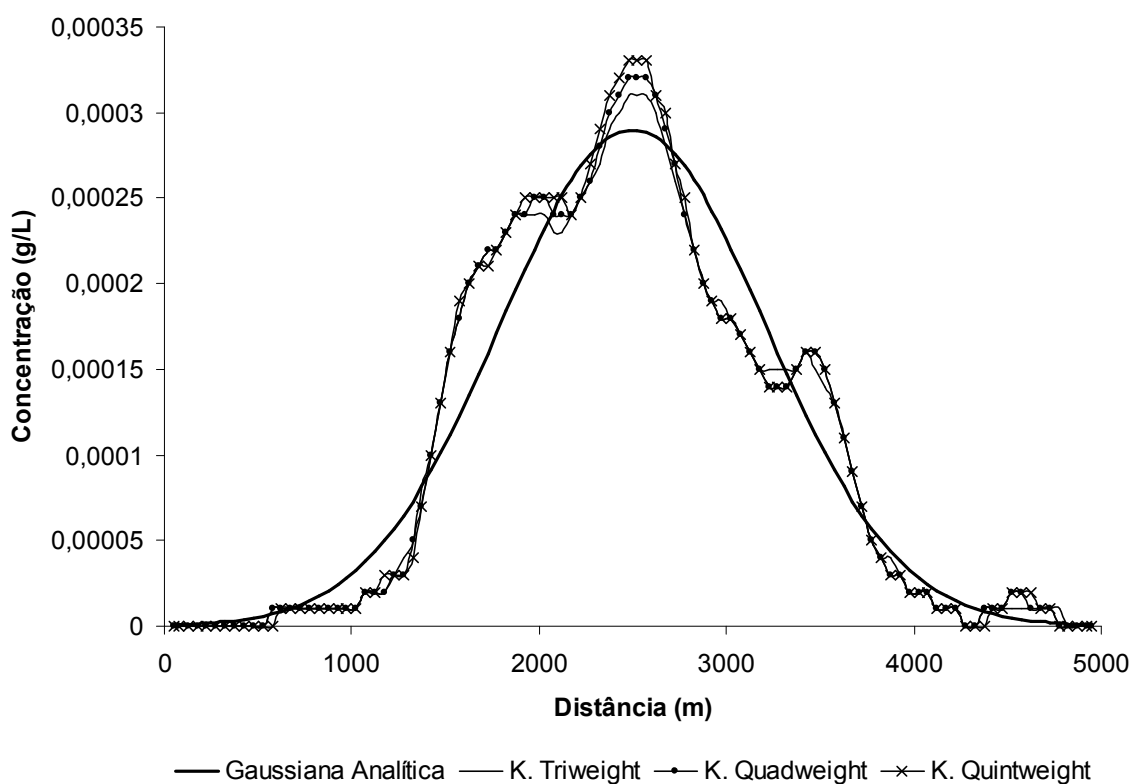
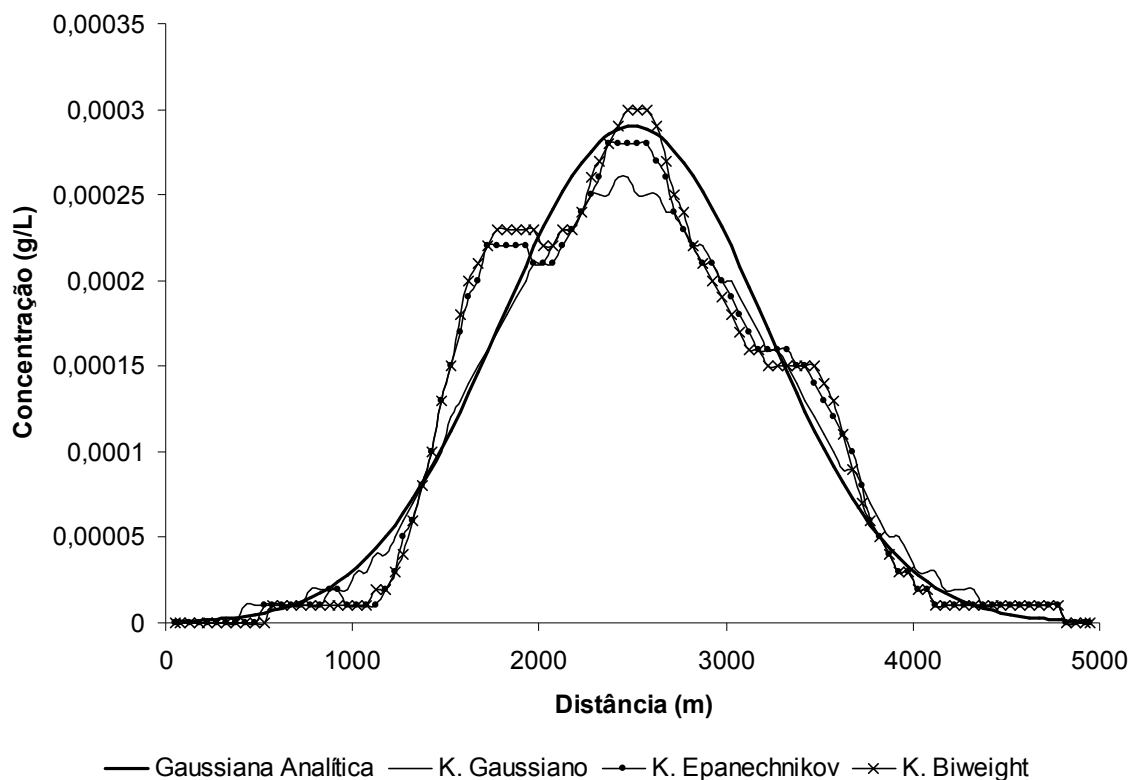


Figura 12. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do *kernel* para lançamentos com 500 partículas após 50 h do lançamento das partículas.

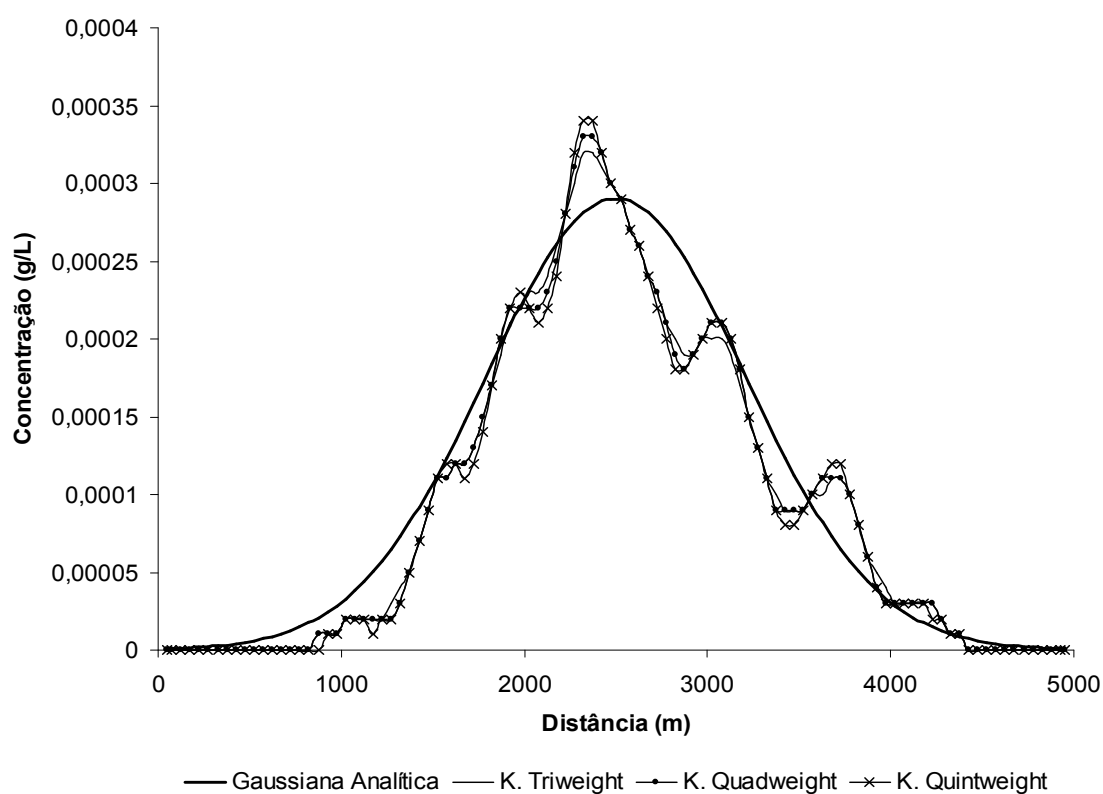
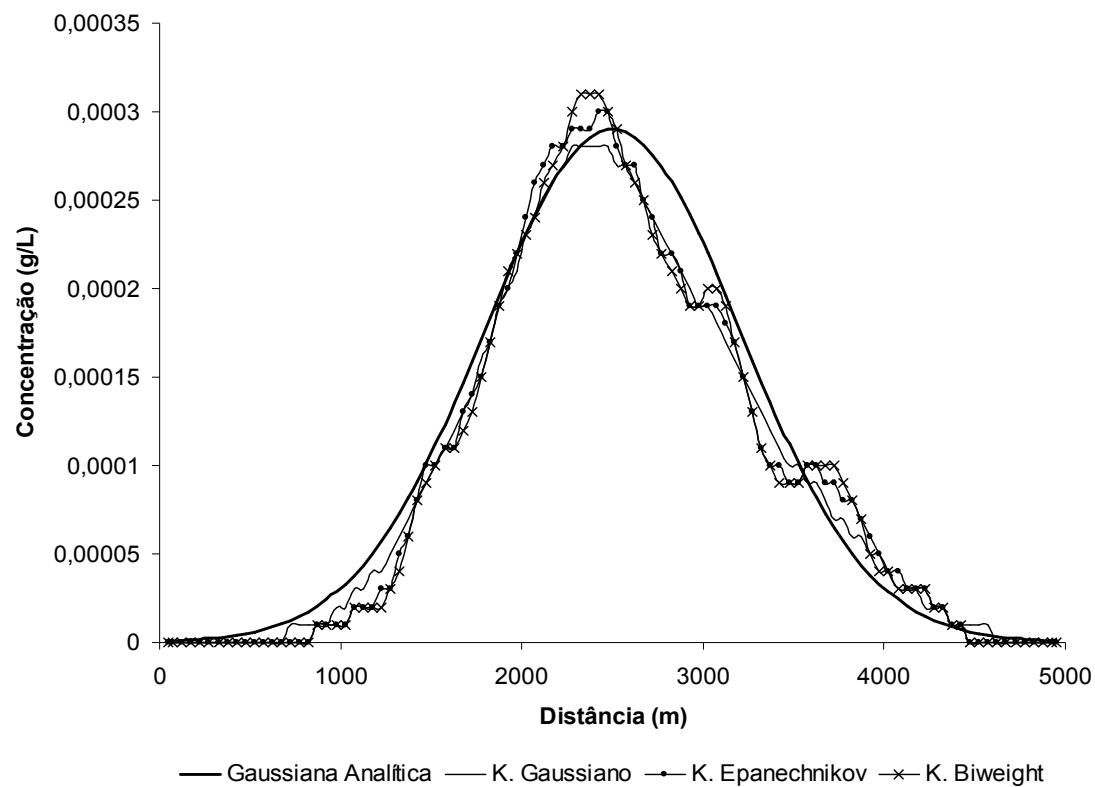


Figura 13. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do *kernel* para lançamentos com 1 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.

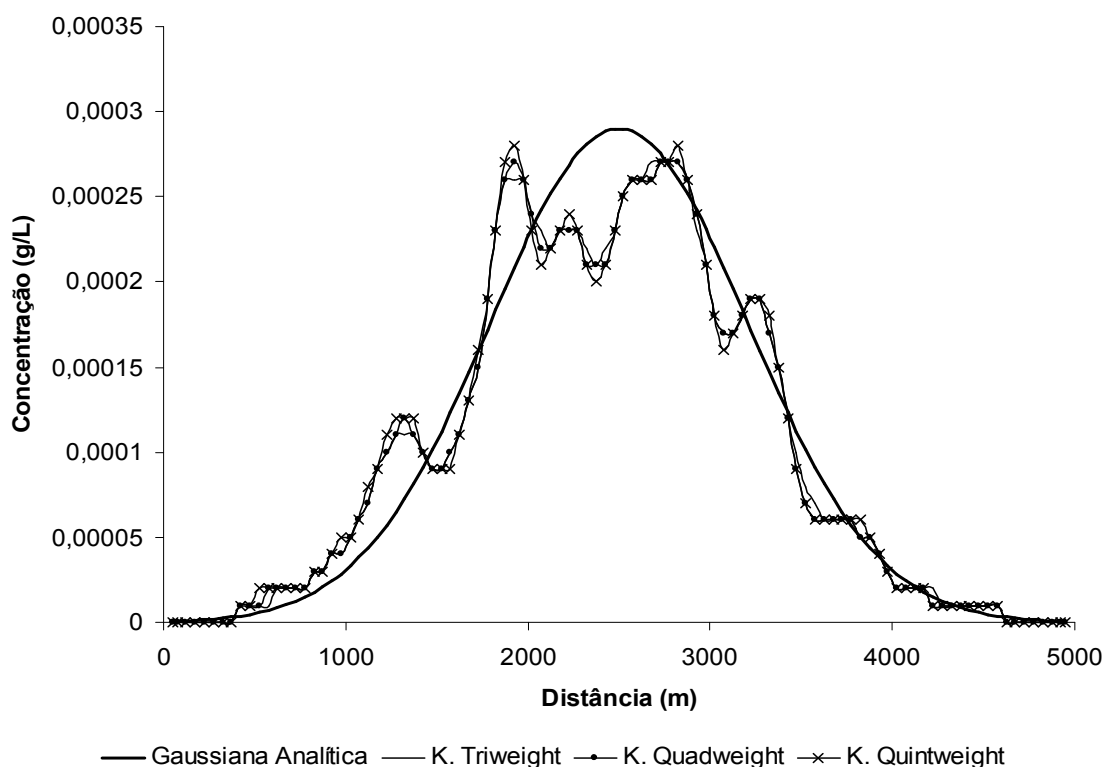
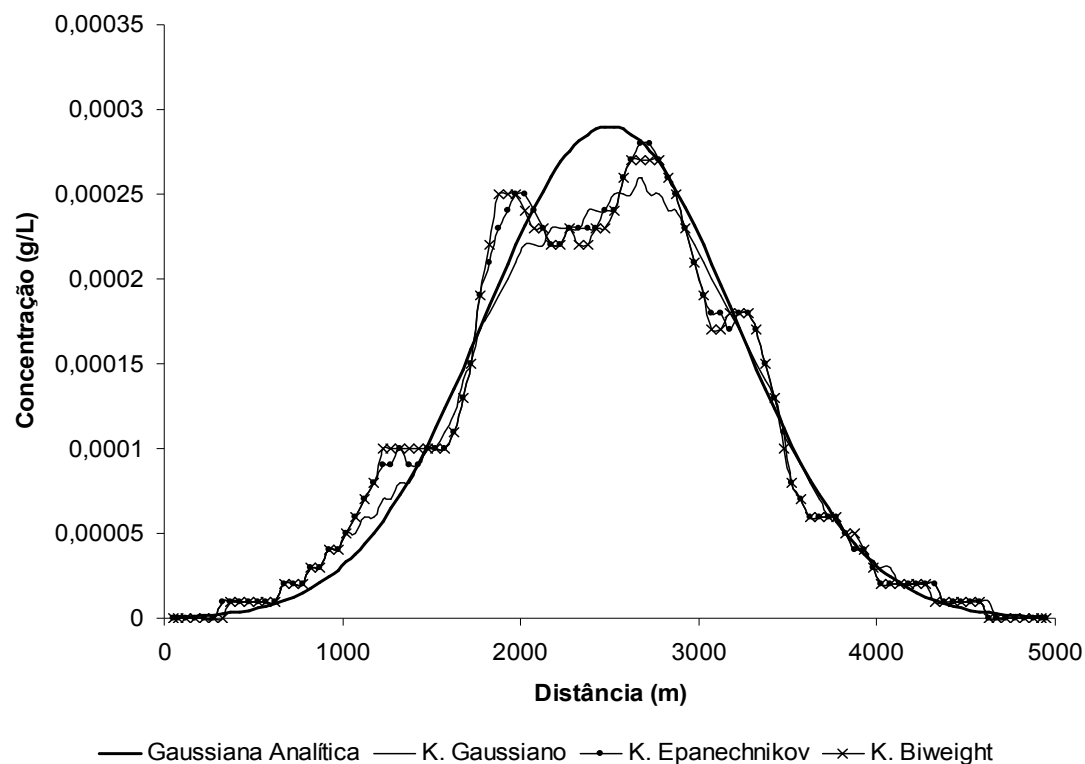


Figura 14. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do *kernel* para lançamentos com 2,5 mil partículas após 50 h do lançamento das partículas.

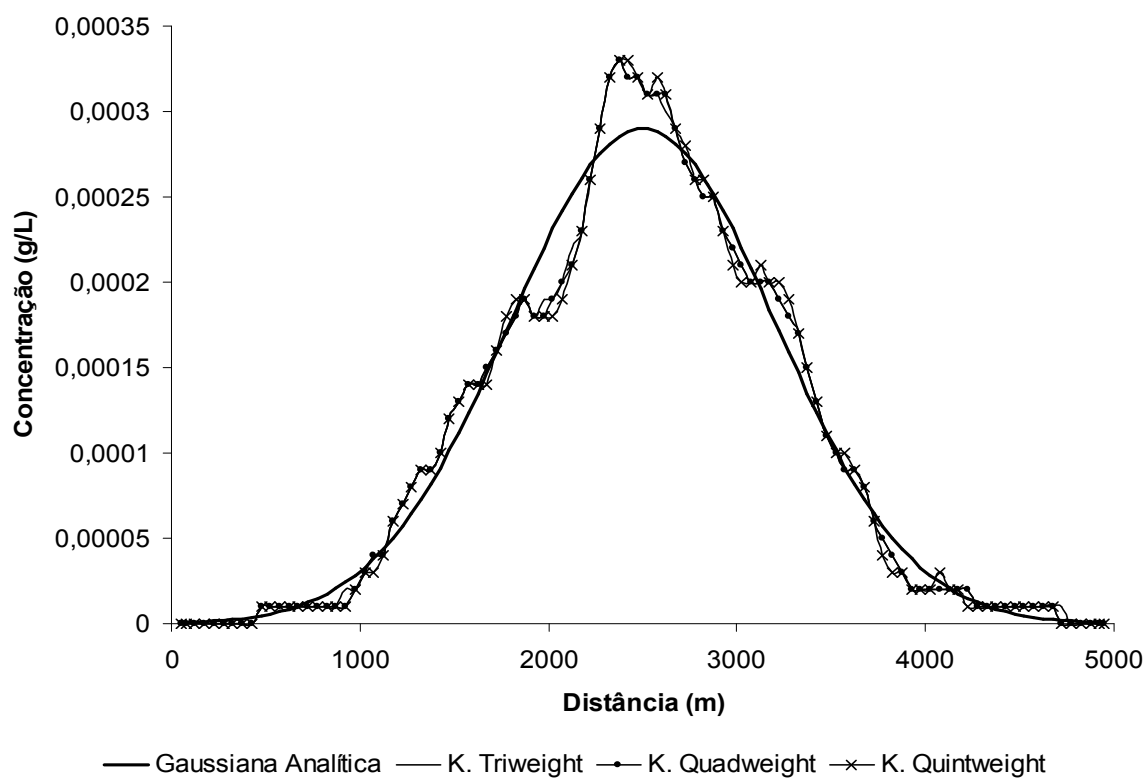
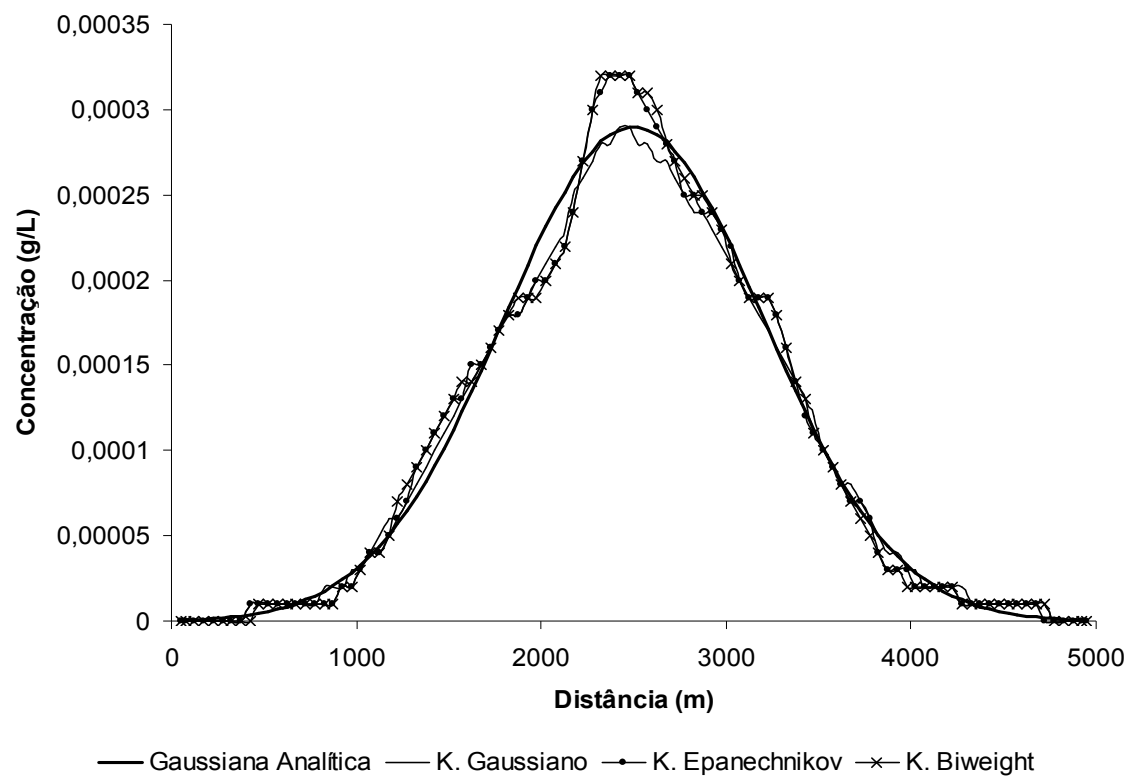


Figura 15. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do *kernel* para lançamentos com 5 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.

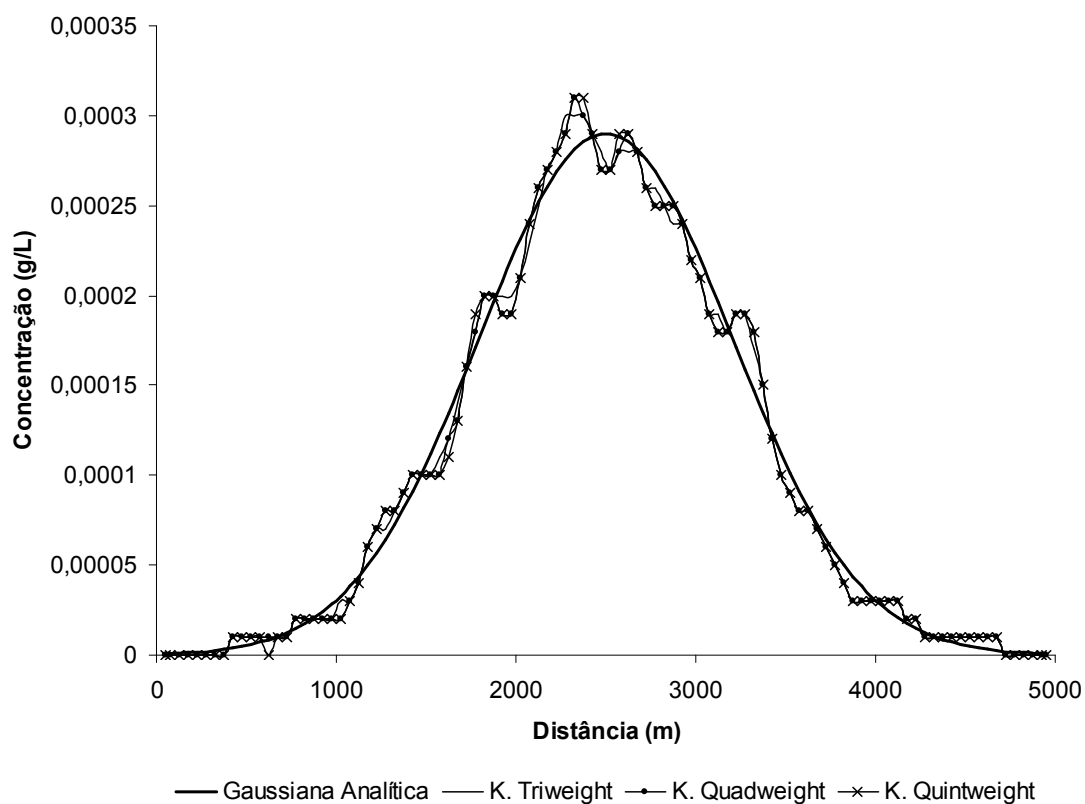
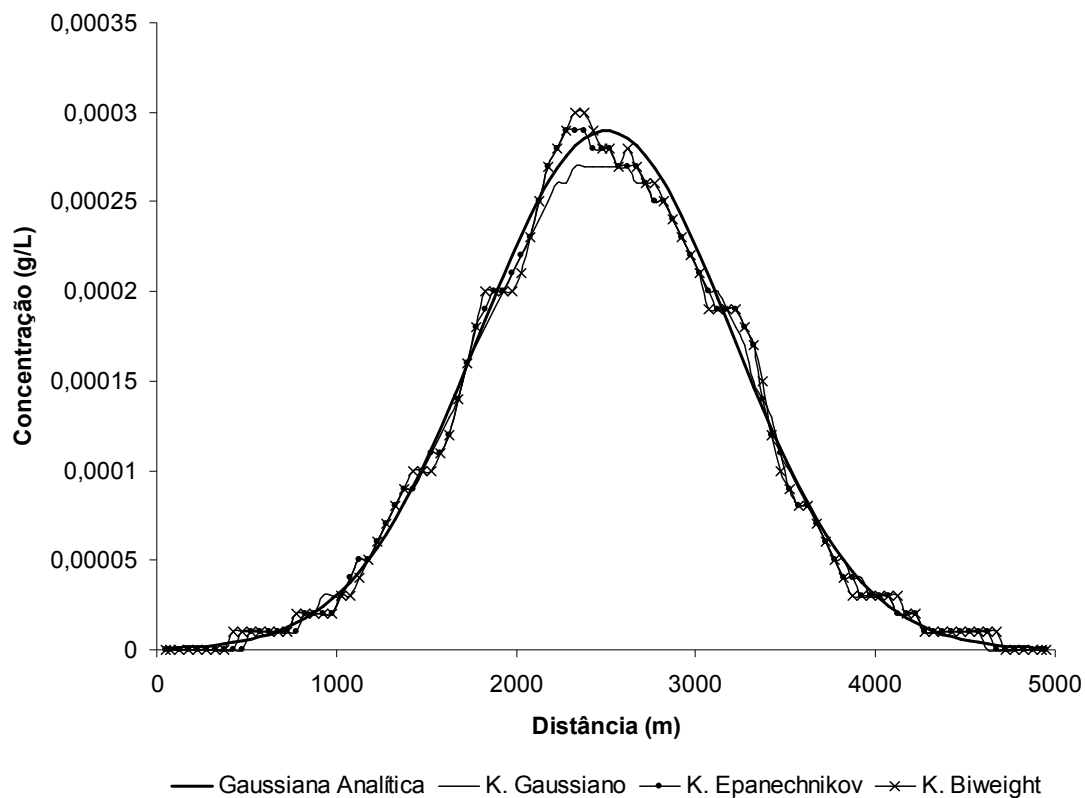
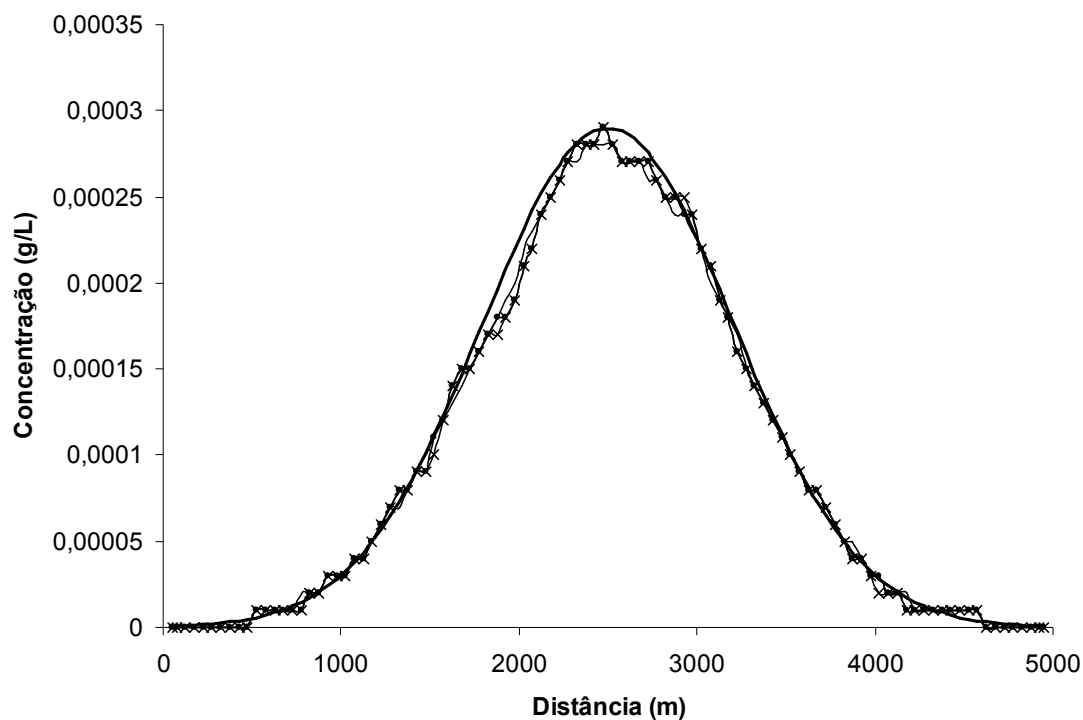
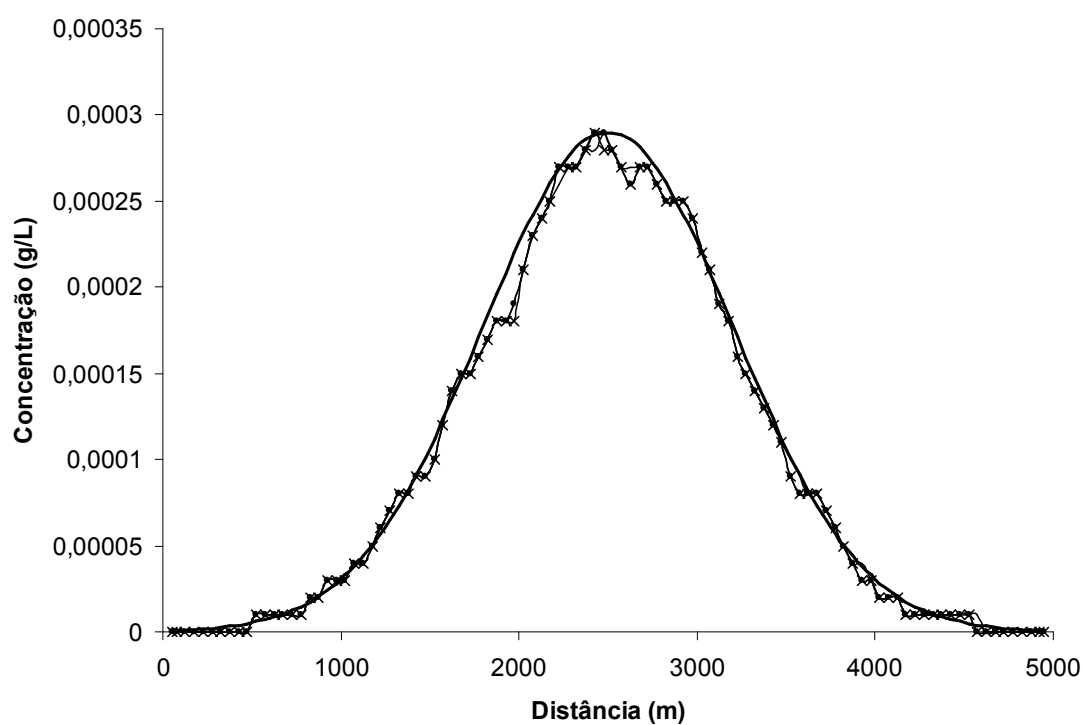


Figura 16. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do *kernel* para lançamentos com 10 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.



— Gaussiana Analítica — K. Gaussiano — K. Epanechnikov — K. Biweight



— Gaussiana Analítica — K. Triweight — K. Quadweight — K. Quintweight

Figura 17. Gráficos das concentrações vs. distância calculadas pelas seis formas do *kernel* para lançamentos com 50 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.

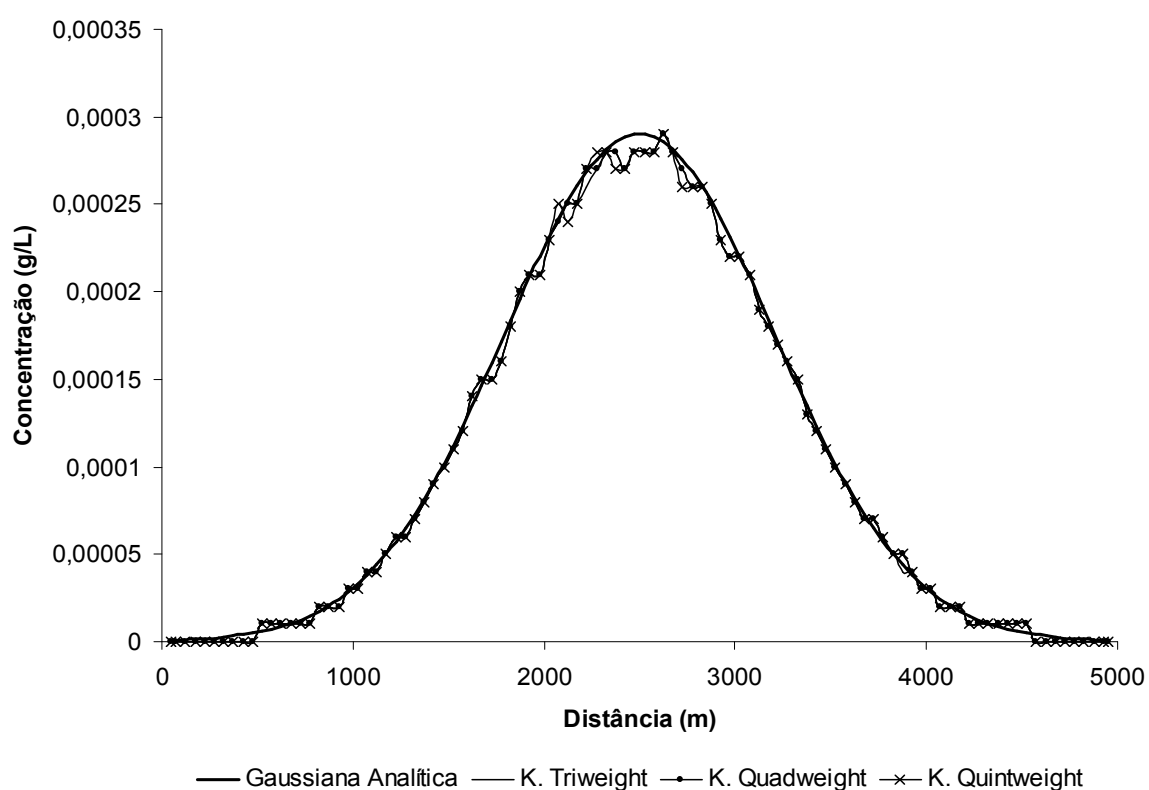
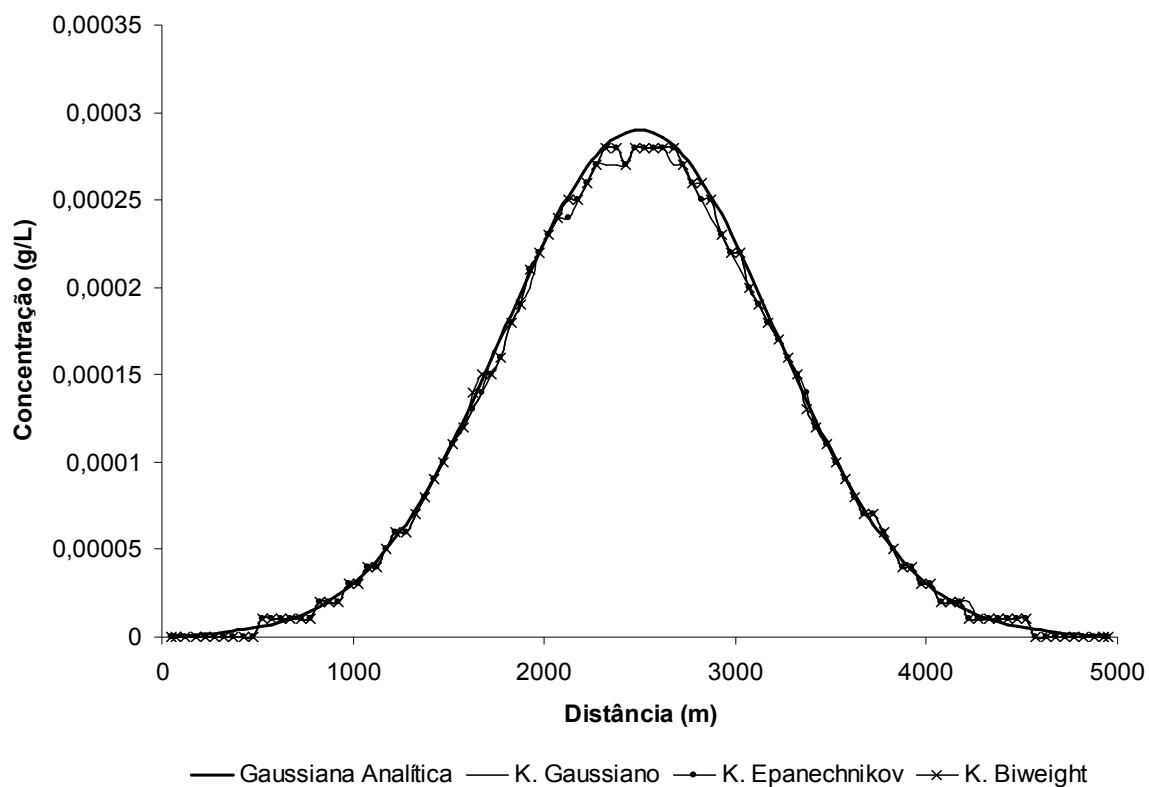


Figura 18. Concentrações vs. distância calculadas por seis formas admitidas pelo *kernel* para lançamentos com 500 mil partículas após 50h do lançamento das partículas.

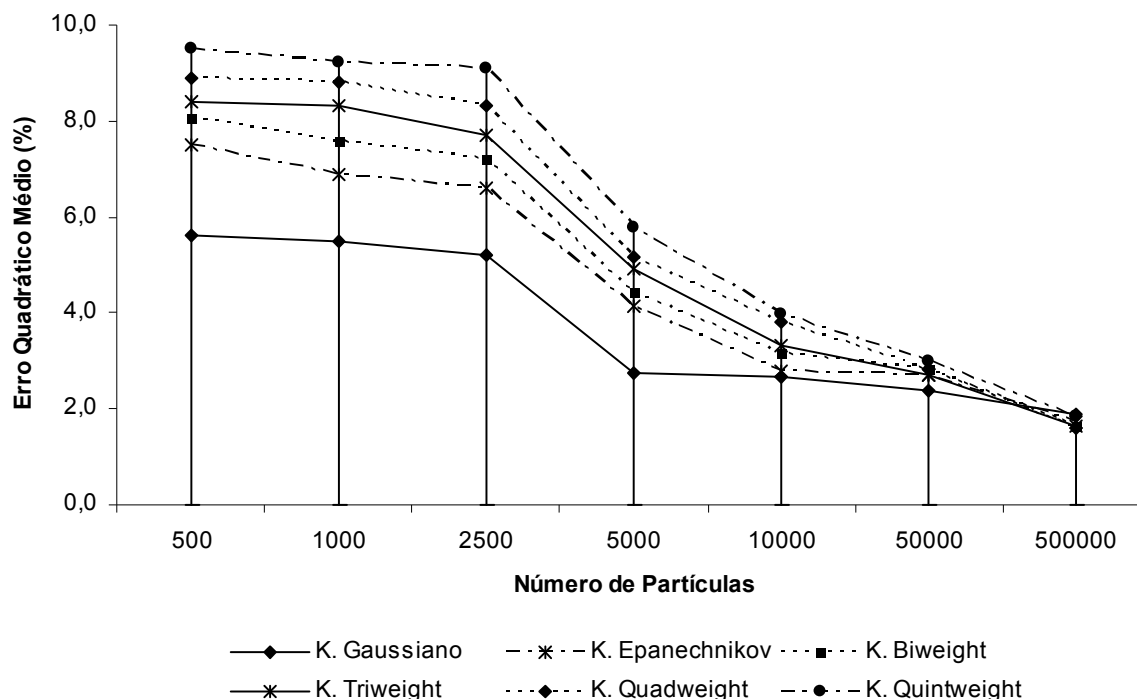


Figura 19. Percentual do erro quadrático médio para os diferentes *kernels* (K) com distintos números de partículas em comparação à curva gaussiana analítica.

5.5. O Esquema Recomendado

Conforme se espera, o acréscimo do número de partículas lançadas no domínio computacional redundava em maior precisão dos cálculos de concentração com procedente declínio do erro quadrático médio (HAAN, 1999; RIDGE, 2002).

O método *box* exibe curvas acentuadamente irregulares quando o lançamento é realizado com números de partículas inferiores a 100 mil (Figura 9). Os resultados são significantes erros quadráticos médios, que abordam próximos dos 100% em processamentos conjugados a 500 partículas (Figura 11). Sem especificação de suas formas, o método *kernel* (Figuras 12 a 18), embora produza certas irregularidades para baixos números de partículas, não gera erros que alcançam os 10% em lançamentos com 500 partículas (Figura 19).

500 mil partículas é o valor que determina resultados satisfatórios em processamentos com o método *box* (Figura 10), em que observa-se um erro quadrático médio oscilando em torno dos 3,5% (Figura 11). Para alcançar essa mesma margem de erro, o método *kernel* demanda

somente 50 mil partículas (Figura 19), o que corresponde a apenas um décimo do número de partículas exigido pelo método *box*.

No embate, o *kernel* leva ampla vantagem sobre o método de contagem de partículas em células (*box*), visto que, um número significativamente menor de partículas resulta em grande otimização computacional, que se traduz como baixos tempos de processamento (GINGOLD & MONAGHAN, 1982; LORIMER, 1986; HAAN, 1999). As modelagens geridas com 500 mil partículas demandam cerca de 23 min por saída de dados (1h do processo modelado), e da ordem de 3 min para 50 mil partículas. Salienta-se que não existem discrepâncias expressivas nesses tempos quando, com uma quantidade fixa de partículas, a comparação é do *kernel* (analisando todas as formas) com o *box*.

A Figura 12 oferece a primeira comparação entre os resultados obtidos pelas distintas formas do *kernel* em relação à curva gaussiana analítica. Nesse caso, 500 é o número de partículas lançadas. Com uma magnitude ligeiramente menor para o *kernel* gaussiano, as seis formas apresentam grandes discrepâncias da curva analítica tanto para as regiões próximas ao lançamento das partículas quanto para as mais afastadas. O *kernel* gaussiano exibe um erro quadrático médio (Figura 19) por volta de 6%, enquanto que as demais formas esses erros giram em torno de 8 a 10%. Destacam-se ainda na Figura 12 dois pontos de grandes defasagens a uma distância aproximada de 1.500m à direita e esquerda do local do lançamento. Além desses pontos, há uma defasagem evidente na própria região central, sendo essa mais aguda para os *kernels tri-, quad- e quintweight*.

Para os testes com 1.000 partículas (Figura 13), as defasagens próximas e afastadas do ponto central da baía continuam relativamente elevadas, com menor grau para o *kernel* gaussiano e maior para as outras formas, com pouca mudança dos valores dos erros quadráticos médios em comparação com o lançamento com 500 partículas (Figura 19). Assim como para os processamentos com 500 partículas, os resultados provenientes para 1.000 partículas também mostram discrepâncias mais significativas para os *kernels tri-, quad- e quintweight*. Para esses, é evidente a defasagem dos resultados ao redor do ponto central da baía hipotética.

Os resultados da Figura 14 originam-se dos processamentos com 2.500 partículas. Embora as curvas diminuam ligeiramente seus erros quadráticos médios (Figura 19), seus contornos expõem um padrão aproximadamente bi-modal (à exceção do *kernel* gaussiano), com dois picos bem sobressalentes aos lados do ponto central. Nos extremos da região, os desvios das

curvas são mais acentuados nos pontos próximos ao contorno fechado do que nos limites do contorno aberto.

Os gráficos da Figura 15, referentes a testes com 5 mil partículas, perdem o padrão bi-modal dando lugar a curvas consideravelmente mais próximas da analítica se comparadas às curvas da Figura 13. Embora os *kernels* de forma $(1 - x^T x)^a$ (equação 36 do Capítulo 4) ainda apresentem consideráveis defasagens, principalmente no ponto de lançamento das partículas, é visível a redução das discrepâncias para os pontos mais distantes do lançamento. O erro quadrático médio para o *kernel* gaussiano (Figura 19) se reduz a um valor aproximado de 3%, enquanto que nas outras formas, esses valores se restringem a uma porcentagem próxima de 5 a 6%.

Para 10 mil partículas (Figura 16) há uma evolução natural, pelo aumento do número de partículas, dos resultados. Entretanto, as defasagens das curvas aos arredores do ponto central, ainda que menores, são persistentes. O erro quadrático médio do *kernel* gaussiano sofre pouca redução em relação ao erro para o lançamento com 5 mil partículas (Figura 19). Em contrapartida, os erros quadráticos médios para os *kernels* de forma $(1 - x^T x)^a$ se reduzem consideravelmente para valores em torno de 4%.

Os resultados para os testes com 50 mil partículas (Figura 17), por sua vez, exibem curvas que contornam com boa precisão a curva gaussiana analítica tomada como referência. Para os pontos afastados do local de lançamento, são praticamente desprezíveis as diferenças tanto em relação às funções *kernels* entre si, quanto às funções *kernels* com a curva analítica. Para a região mais central da baía hipotética, são observadas algumas pequenas discrepâncias ao longo das curvas. Apesar disso, ressalta-se que essas discrepâncias são pequenas e pouca diferença em relação aos *kernels* continua sendo observada. Pela visão da Figura 19, que acusa erros quadráticos médios ao redor de 3%, essa afirmativa é reforçada. Entretanto, o *kernel* gaussiano, mesmo com pouquíssima diferença (Figura 19), mostra um erro quadrático médio menor que os *kernels* de forma $(1 - x^T x)^a$.

A Figura 18 apresenta os resultados para os testes com um número bem elevado de partículas (500 mil). Segundo Haan (1999), esse é o valor em que as discrepâncias entre os erros quadráticos médios das funções *kernels* tornam-se desprezíveis. Os gráficos da Figura 18,

juntamente com os erros quadráticos médios da Figura 19 (em que a diferença entre o maior e o menor erro não ultrapassa o valor de 0,2%), corroboram a afirmação de Haan (1999).

O *kernel* gaussiano, que até 50 mil partículas mostra sempre um erro quadrático médio menor, para 500 mil partículas, torna-se maior. Contudo, é precoce afirmar sua menor eficiência para esse número de partículas, uma vez que os valores dos erros quadráticos médios são baixos e as discrepâncias entre eles, como mencionada, negligentes. Essa mínima diferença talvez seja uma consequência do caráter aleatório dos cálculos das trajetórias das partículas pelo MLPDA.

De um modo geral, a confrontação das formas do *kernel* é definida a favor da gaussiana. Com exceção para os testes com 500 mil partículas, os demais resultados (com baixas quantidades de partículas, chegando aos com números mais elevados), provêm da função gaussiana os menores erros quadráticos médios (Figura 19). Entretanto, segundo aludido previamente, o tempo de processamento computacional necessário às modelagens com 500 mil partículas é consideravelmente superior às modelagens com 50 mil. E sendo o decaimento do erro quadrático médio relativamente baixo (Figura 19), torna-se mais vantajoso os processamentos que lançam 50 mil partículas.

A inclinação de o modelo lagrangiano responder melhor à forma gaussiana pode estar relacionada ao fato da distribuição das partículas no domínio computacional apontar um desenho aproximadamente normal (Figura 8), além da opção pelo GASDEV como o algoritmo de geradores de números pseudo-aleatórios. Relembrando o Capítulo 4, esse algoritmo gera variáveis com distribuição gaussiana.

A despeito da vantagem do *kernel* gaussiano, as demais funções (*kernels* de forma $(1 - x^T x)^a$) não expõem um desempenho ruim em processamentos a partir de 50 mil partículas. A partir desses valores, é factível se trabalhar com confiabilidade com qualquer forma mencionada.

6

OS PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS ATUANTES NA MANCHA DE ÓLEO EM AMBIENTE MARINHO

Em que, resumidamente, exibimos alguns dos mais importantes processos envolvidos no espalhamento e envelhecimento de uma mancha de óleo em ambiente marinho:

O óleo derramado no oceano, por carregar, pelo menos inicialmente, uma massa específica inferior a da água, e sendo também em sua maior parte imiscível nesse meio, tende a se espalhar formando uma película na superfície marinha (mancha de óleo).

Não serão somente os processos de transporte, como advecção e dispersão, os atuantes na mancha de óleo em meio marinho, mas também os processos de caráter físico-químico, responsáveis pela transferência de massa entre os distintos meios: óleo-mar e óleo-atmosfera. A Figura 20 ilustra alguns desses processos, com destaque para a evaporação, emulsificação, espalhamento, floculação, sedimentação e biodegradação.

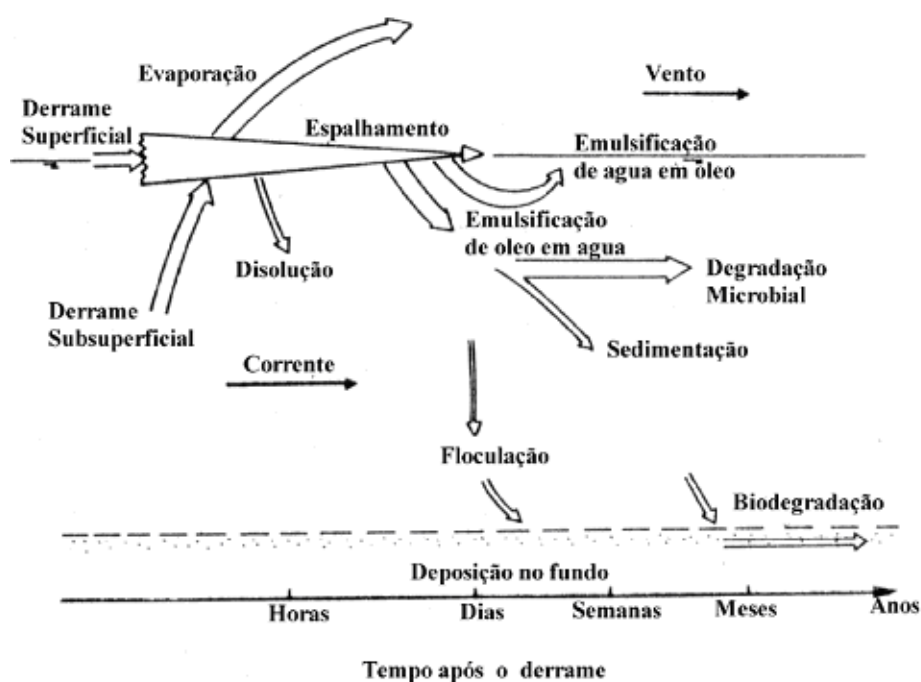


Figura 20. Processos envolvidos em um derramamento (Fonte: PALADINO, 2000).

O fundamento motor responsável por inserir no projeto uma síntese dos principais processos físico-químicos atuantes numa mancha de óleo em ambiente marinho, é justificar a seleção do fenômeno da evaporação a ser implementado no modelo de trajetória de partículas (MLPDA).

Nas linhas abaixo são compendiados alguns desses processos:

6.1. Evaporação

O petróleo é formado por muitos componentes, e por isso possui uma taxa de evaporação logarítmica, pois cada componente tem diferentes graus de solubilidade e saturação no ar. Os constituintes mais leves (C_8) evaporam totalmente num certo tempo, mas os mais pesados quase não se evaporam. Derrames de hidrocarbonetos leves podem ter o seu volume reduzido em 40% em poucas horas, apenas devido à evaporação (FINGAS, 1995).

Consoante Sebastião & Soares (1995), uma decorrência da remoção dos componentes mais leves é a redução do volume com o conseqüente aumento da densidade e viscosidade. A mudança desses parâmetros é importante com respeito a processos, tais como, dispersão, emulsificação, dissolução e decantação, que continuam atuando nos compostos pesados que não sejam evaporados.

O crescimento da taxa de evaporação acompanha o aumento da razão área superficial da mancha / volume de óleo. Sebastião & Soares (1995), afirmam que uma maior magnitude do vento e temperatura são também processos que acresce o grau de evaporação de um hidrocarboneto. Outros fatores importantes é a pressão de vapor do óleo, radiação e espessura da mancha.

Para a modelagem deste processo existem dois métodos principais:

- Método de pseudo-componentes (desenvolvido por PAYNE *et al.*, 1987);
- Método da exposição evaporativa (desenvolvido por STIVER & MACKAY, 1984).

6.1.1. Modelo de Pseudo-Componentes

Essa aproximação considera os óleos crus e seus derivados como uma mistura independente de diversos componentes (pseudo-componentes), onde cada um é tratado como uma mistura singular associada a uma pressão de vapor.

A taxa de evaporação volumétrica para cada pseudo-componente i é calculada pela equação abaixo:

$$\frac{dV_v^i}{dt} = Q_v^i \frac{P_i^{sat} \bar{V}_i}{RT} A_s x_i \quad (42)$$

Onde V_v^i é o volume evaporado da fração i , t é o tempo, Q_v^i é o coeficiente de transferência de massa, P_i^{sat} é a pressão de vapor da fração considerada, R é a constante universal dos gases perfeitos, T é a temperatura do óleo, $\bar{V}_i$ é o volume molar relativo à fração i , A_s é a área da mancha e x_i é a fração molar do componente i . Alternativamente, pode ser utilizada a fração em volume.

O volume molar relativo de cada pseudo-componente é encontrado a partir de uma correlação entre o volume molar e ponto de ebulição para uma série de alcanos ($C_3 - C_{20}$):

$$\bar{V}_i = 7 \times 10^{-5} - (2,102 \times 10^{-7} \cdot BP_i) + (1 \times 10^{-9} \cdot (BP_i)^2) \quad (43)$$

Em que BP_i é o ponto de ebulição do componente i .

A pressão de vapor saturado de cada pseudo-componente pode ser determinada com base da equação de Antoine:

$$\ln \frac{P_i^{sat}}{P^0} = \frac{\Delta S_i (BP_i - C_{2,i})}{\Delta Z \cdot R \cdot BP_i} \cdot \left[\frac{1}{BP_i - C_{2,i}} - \frac{1}{T - C_{2,i}} \right] \quad (44)$$

Onde P^0 é a pressão atmosférica, ΔS_i é a variação da entropia resultante da fração i , ΔZ é o fator de compressibilidade (assume-se que $\Delta Z = 0,97$), e $C_{2,i}$ é um coeficiente empírico.

Desta forma:

$$\Delta S_i = 8,75 + 1,987 \log(BP_i) \quad (45)$$

$$C_{2,i} = 0,19 \cdot BP_i - 18 \quad (46)$$

Existem algumas formulações para o coeficiente de transferência de massa, como a proposta por Mackay & Matsugu (1973):

$$Q_v^i = 0,029W^{0,78} D^{-0,11} Sc_i^{-0,67} \sqrt{\frac{M_i + 29}{M_i}} \quad (47)$$

Em que W é a velocidade do vento em $m.h^{-1}$, D é o diâmetro da mancha (m), Sc_i é o número de Schmidt (adimensional) para cada fração i e M_i é a massa molar de cada fração ($Kg.mol^{-1}$).

Com uma formulação mais simples, Buchanan & Hurford (1988) sugerem:

$$Q_v^i = 2,5 \times 10^{-3} W^{0,78} \quad (48)$$

6.1.2. Modelo de Exposição Evaporativa

A expressão para esse método é dada por:

$$\frac{dF_v}{dt} = \frac{Q_v A_s}{V_0} \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T}(T_0 + T_G F_v)\right) \quad (49)$$

Sendo F_v a fração volumétrica de óleo evaporado;

A e B são constantes empíricas nas quais, a versão 1.1 do modelo ADIOS (NOAA, 1994), adota, respectivamente, valores de 6,3 e 10,3;

V_0 é o volume do óleo;

T_0 e T_G , concomitantemente, simulam o ponto de ebulição inicial do óleo e o gradiente de curva de destilação. Distintas formulações para esses termos são encontradas. A primeira, aqui apresentada, vem de Shen & Yapa (1988) *apud* Paladino (2000):

$$\begin{aligned} T_0 &= 542,6 - 30,275 API + 1,565 API^2 - 0,03439 API^3 + 0,0002604 API^4 \\ T_G &= 1158,9 API^{-1,1435} (T/B) \end{aligned} \quad (50)$$

No modelo ADIOS (NOAA, 1994), são fornecidas as formulações:

$$\begin{aligned} T_0 &= 532,98 - 3,1295 API \quad (\text{óleos crus}) \\ T_0 &= 654,45 - 4,6588 API \quad (\text{produtos refinados}) \\ T_G &= 1356,7 - 247,36 \cdot \ln(API) \end{aligned} \quad (51)$$

6.2. Espalhamento

Trata-se do movimento da mancha sobre si mesma, horizontalmente, devido à ação da tensão superficial e gravidade, aumentando sua área. As forças que dominam o espalhamento são as inerciais, gravitacionais e viscosas, e suas contribuições ao processo de espalhamento dependem do tempo desde o início do derrame do óleo. Fay (1969) propõe três fases para o espalhamento com base nas ações das forças mencionadas (Figura 21).

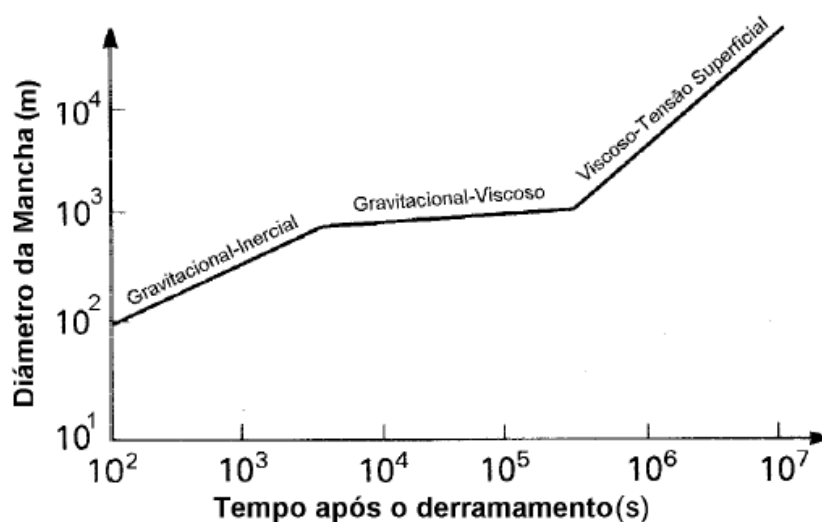


Figura 21. As três fases de espalhamento de uma mancha de óleo. (Fonte: Doerffer, 1992).

Imediatamente após o derrame, o espalhamento é comandado pelas forças de gravidade, trata-se da fase gravitacional-inercial. Após um período de tempo curto segue-se a fase gravitacional-viscosa, em que a força gravitacional é balanceada pela viscosidade interfacial óleo-água. Quando a espessura da mancha é muito pequena, a força gravitacional deixa de ser importante, sendo o espalhamento dominado pelas forças de tensão superficial, e contrariado pela viscosidade interfacial, esta é a fase tensão superficial-viscosa.

A equação de Fay que descreve o balanço das forças acima mencionado é a seguinte:

$$\alpha_1(\rho_w - \rho_o)gh^2 + \alpha_2\sigma_n = \frac{\alpha_3\rho_w v_w^{1/2}}{t^{1/2}} R \frac{dR}{dt} + \rho_w h \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \quad (52)$$

Onde, R é o raio da mancha assumindo um espalhamento assimétrico, ρ_w é a massa específica da água, ρ_o a massa específica o óleo, σ a tensão interfacial óleo-água, g a aceleração devido a gravidade, t o tempo após o derrame, ν_w a viscosidade cinemática da água, h a espessura da mancha e α_1 , α_2 e α_3 constantes empíricas adimensionais em que Stolzenbach (1977) sugere valores de 0,42, 1,64 e 0,86, respectivamente.

A Equação 52 assume três distintas formas em consequência da fase do espalhamento:

Tabela II. Fórmulas e coeficientes de Fay (1969) para os diferentes regimes de espalhamento.

Fase de espalhamento	L	R	D
Gravítica-inércia	$1.39(\Delta g A t^2)^{1/3}$	$k_1(\Delta g V t^2)^{1/4}$	$\frac{\pi k_1^2}{8}(\Delta g V t)^{1/2}$
Gravítica-viscosa	$1.39\left(\frac{\Delta g A^2 t^{3/2}}{\nu_w^{1/2}}\right)^{1/4}$	$k_2\left(\frac{\Delta g V^2 t^{3/2}}{\nu_w^{1/2}}\right)^{1/6}$	$\frac{\pi k_2^2}{16}\left(\frac{\Delta g V^2}{\nu_w^{1/2}}\right)^{1/3} \frac{1}{\sqrt{t}}$
Tensão superficial-viscosa	$1.43\left(\frac{\sigma^2 t^3}{\rho_w^2 \nu_w}\right)^{1/4}$	$k_3\left(\frac{\sigma^2 t^3}{\rho_w^2 \nu_w}\right)^{1/4}$	$\frac{3\pi k_3^2}{16}\left(\frac{\sigma}{\rho_w \nu_w^{1/2}}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{t}}$

Onde L representa o comprimento característico da mancha para um espalhamento unidimensional e D o coeficiente de difusão, freqüentemente utilizado para cálculo do espalhamento com base em modelos lagrangianos de trajetórias de partículas, V o volume de óleo derramado, $A = 0,5V/\text{unidade de comprimento da mancha}$, $\Delta = (\rho_w - \rho_o)/\rho_w$ e, finalmente, k_1 , k_2 e k_3 admitem, respectivamente, valores de 0,57, 0,725 e 0,5.

Uma vez que a fase inicial (gravitacional-inercial) é muito curta, freqüentemente não chega a ser modelada diretamente. A área da mancha ao final dessa fase é, assim, muitas vezes assumida como a área inicial para a fase gravitacional-viscosa, sendo essa, comumente, a única fase modelada. A terceira fase (tensão superficial-viscosa), também de difícil aplicabilidade, uma vez que só se inicia quando a mancha está muito fina, resulta, muitas vezes, numa divisão em pequenas manchas devido aos efeitos do vento. O princípio dessa

terceira fase costuma ser o final da modelagem do óleo na maioria dos modelos computacionais.

6.3. Emulsificação

De acordo com Fingas *et al.* (1996) a formação de emulsões não é mais do que a dispersão de pequenas gotículas de um líquido dentro de outro. Pode-se, assim, estar na presença de dois tipos de emulsões: óleo-água e água-óleo, também designada por formação de *mousse*, em que as gotas de óleo estão dispersas na água, formando uma emulsão estável e persistente. Uma emulsão estável e totalmente emulsificada pode conter 80 a 90% de água.

De acordo com Fernandes (2001), a emulsificação é considerada muitas vezes como o 2º processo mais importante, logo após a evaporação, devido ao efeito significativo que o mesmo tem no comportamento das manchas de petróleo no mar. A formação de emulsões ou *mousse* normalmente provoca um aumento na viscosidade de cerca de 1.000 vezes, e diminui o espalhamento e a evaporação, e devido à sua estabilidade e persistência, retardam a eliminação do óleo, inibindo algumas reações químicas e biológicas, uma vez que reduzem as áreas expostas ao ar e à água.

Após o início da emulsificação, a incorporação de água no óleo pode ser descrita por uma equação proposta por Mackay *et al.* (1980), e largamente utilizada em modelos de envelhecimento de petróleo:

$$\frac{dF_{wv}}{dt} = K_w (1 + W)^2 \left(1 - \frac{F_{wv}}{F_{wv}^{final}} \right) \quad (53)$$

Em que F_{wv} é a fração volumétrica de água incorporada na emulsão; F_{wv}^{final} é a fração volumétrica final de água incorporada na emulsão e K_w é uma constante empírica.

6.4. Flocculação

Quando a densidade do óleo é próxima à densidade da água, o primeiro tende a afundar e com isso formar bolhas (Paladino, 2000), por ação da tensão superficial. O processo em questão ocorre comumente com óleo mais pesado derramado em águas frias. Por vezes o óleo pode se

associar à argila na floculação, formando flocos de argila-óleo. Essa associação reduz a adesão do floco a outros materiais, tais como o sedimento ou rochas e, uma vez formado, os flocos de óleo-argila são removidos facilmente até mesmo pelo movimento brando da água.

6.5. Dissolução

A dissolução é o processo em que os hidrocarbonetos solúveis se fragmentam em partículas pequeníssimas, misturando-se com a água e originando uma massa líquida homogênea entre ambos. A reduzida presença de hidrocarbonetos solúveis no petróleo resulta numa baixa perda de hidrocarbonetos por dissolução, quando comparado com outros processos (Paladino, 2000).

Este processo pode ser quantificado através do método de Cohen *et al.* (1980) visto em Fernandes (2001). Neste método, a taxa de dissolução (gh^{-1}) é calculada através de:

$$\frac{dDiss}{dt} = Kf_s A_s S (gh^{-1}) \quad (54)$$

Onde f_s é a fração de superfície coberta por crus (igual ao conteúdo de óleo na emulsão óleo-água), A_s é a área da mancha de óleo (m^2), S é a solubilidade do óleo na água, t é o tempo após o derrame (h) e K é o coeficiente de transferência de massa por dissolução ($0,01m.h^{-1}$).

6.6. Sedimentação

Parte do petróleo acaba por se sedimentar freqüentemente associado à matéria em suspensão na coluna de água, originando um aumento da massa volumétrica e conseqüentemente o movimento descendente das partículas na coluna de água até ao fundo do mar (Fernandes, 2001).

A formulação abaixo que fornece a massa de óleo sedimentado por unidade de tempo é proposta por Payne *et al.* (1987):

$$\frac{dm_{sed}}{dt} = 1.3 \sqrt{\frac{E}{V_w}} K_a C_{oil} C_{sed} z_i A_s \quad (55)$$

Em que V_w é a viscosidade dinâmica da água, K_a o parâmetro de adesão, z_i a profundidade de intrusão das partículas de óleo na coluna da água devido à rebentação das ondas, E é a taxa de energia dissipada da superfície da água, C_{sed} é a concentração de sedimentos na coluna da água, C_{oil} é a concentração das partículas de óleo na coluna da água.

6.7. Oxidação

É a reação de combinação ou quebra entre as moléculas de hidrocarbonetos com o oxigênio, promovida pela luz solar. Essas reações contribuem para o intemperismo do óleo, uma vez que formam compostos solúveis (CETESB, 2008). Existem muitos fatores que interferem, acelerando ou retardando o processo de oxidação tais como os sais minerais dissolvidos em água, que aceleram a taxa de oxidação; os metais traço, que agem como catalizadores da reação de oxidação, ao passo que compostos de enxofre na mistura, faz decrescer essa taxa; e a radiação ultravioleta, que auxilia no processo de oxidação.

Entretanto a oxidação se dá em velocidade muito pequena comparada aos outros processos, tendo então efeito menor no espalhamento da mancha.

6.8. Biodegradação

Consiste na degradação do óleo por bactérias e fungos naturalmente presentes no mar. A biodegradação atua sobre a fração dos derivados de petróleo que não são removidos da coluna d'água pelos outros processos físico-químicos, e que permanecem em solução (ITOPF, 2008). Praticamente todos os tipos de petróleo e derivados sob condições favoráveis, sofrem algum grau de degradação biológica sendo, no caso marinho, os microorganismos os principais responsáveis pela degradação biológica do petróleo.

A disponibilidade de nutrientes e oxigênio são fatores limitantes do processo. A atividade microbiana é favorecida em temperaturas moderadas, sendo esta, pois, também um interferente do processo (CETESB, 2008).

7

INCORPORAÇÃO DA TAXA DE EVAPORAÇÃO NO MLPDA E OS TESTES DE CALIBRAÇÃO

Em que lançamos as etapas de incorporação do processo de evaporação junto ao modelo lagrangiano e seus testes de calibração:

7.1. O Método Selecionado e seu Algoritmo

Por necessitar de menores informações físico-químicas sobre os distintos componentes reunidos numa única mancha de óleo, além de ser um método amplamente aplicado e revisado (ver SEBASTIÃO & SOARES, 1995; GHAZI & RIAZI, 1999; PALADINO, 2000), é adotado o método da Exposição Evaporativa (seção 6.1.2) para implementar o decaimento de massa pela evaporação.

A equação 49 reflete o ponto central do método da Exposição Evaporativa. Para cada intervalo temporal é calculado o incremento na fração volumétrica pela evaporação integrando no tempo a equação 49:

$$\Delta F_v = \frac{Q_v A_s}{V_0} \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T}(T_0 + T_G F_v)\right) \cdot \Delta t \quad (56)$$

Desta forma, a fração volumétrica evaporada é calculada em cada intervalo temporal da forma:

$$F_v = F_v^0 + \Delta F_v \quad (57)$$

A área da mancha de óleo também varia no tempo. O modelo lagrangiano calcula essa área correlacionando as células da malha do modelo DIVAST com a presença ou ausência de partículas. As células que contém ao menos uma partícula são contabilizadas como área da mancha.

Os valores adotados de T_0 e T_G são os fornecidos pelo modelo ADIOS (NOAA, 1994) (equações 51).

Abaixo (Figura 22), o algoritmo do modelo lagrangiano de trajetória de partículas com a opção para o cálculo da perda de massa pela evaporação:

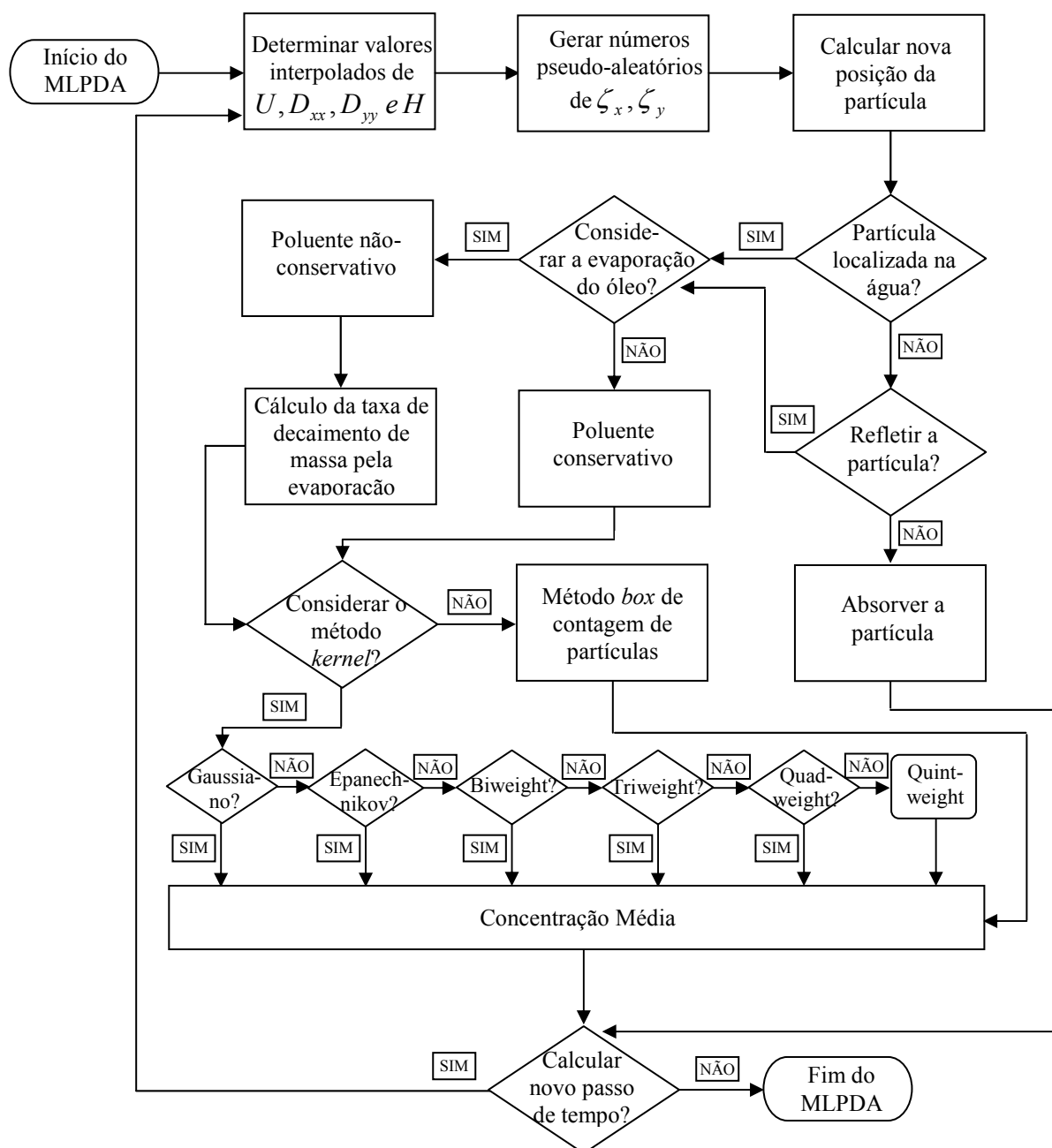


Figura 22. Algoritmo do MLPDA com o cálculo da evaporação inserido.

7.2. Consistência Física da Taxa de Evaporação no MLPDA

O conceito básico dos testes para calibrar o Método da Exposição Evaporativa implementado no modelo lagrangiano é a confrontação de dados gerados computacionalmente com outros oriundos de medições experimentais. As informações de campo são extraídas de CONCAWE (1983), vistas e digitalizadas de Sebastião & Soares (1995), por meio de experimentos em reservatório sem forçantes hidrodinâmicos.

A simulação computacional é gerida na baía hipotética apresentada pela Figura 7, porém, tendo como única excitação hidrodinâmica a difusão do óleo na água, representada pelo coeficiente de difusão D da Tabela II para a fase gravitacional-viscosa do espalhamento. Não é considerado o campo de vento, todavia, é tomada uma magnitude média para o cálculo do Q_v^i . Para satisfazer a Equação 75, o ponto de ebulição inicial (T_0) e o gradiente de curva de destilação (T_G) são obtidos diretamente por valores encontrados em CONCAWE (1983) *apud* Sebastião & Soares (1995). 50.000 partículas são lançadas instantaneamente no ponto central da baía hipotética ($2.500 \times 2.500 \text{ m}$) para todas as simulações a seguir.

Como no experimento de CONCAWE (1983) *apud* Sebastião & Soares (1995), 12.000 m^3 do óleo leve Ekofisk ($^\circ \text{API} = 44,5$) é considerado em princípio, associado a uma velocidade de vento de $15,8 \text{ km/h}$ e temperatura de 7°C . T_0 e T_G assumem valores de 259 K e 496 K :

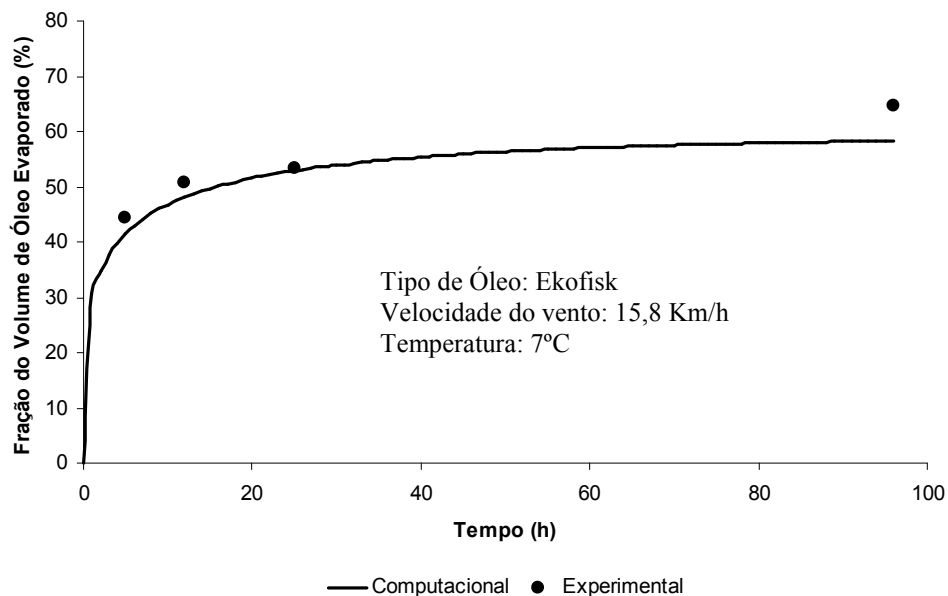


Figura 23. Comparação da fração evaporada do óleo Ekofisk calculada pelo MLPDA e dos dados experimentais de CONCAWE (1983) *apud* Sebastião & Soares (1995).

No segundo ensaio, o tipo de óleo adotado é o Kuwait, que possui $31,1^\circ API$, considerado, portanto, um óleo de peso médio. O volume é de $10.000 m^3$, com os mesmos valores de velocidade de vento e temperatura do caso anterior. Respectivamente, T_0 e T_G possuem valores de $294K$ e $636K$:

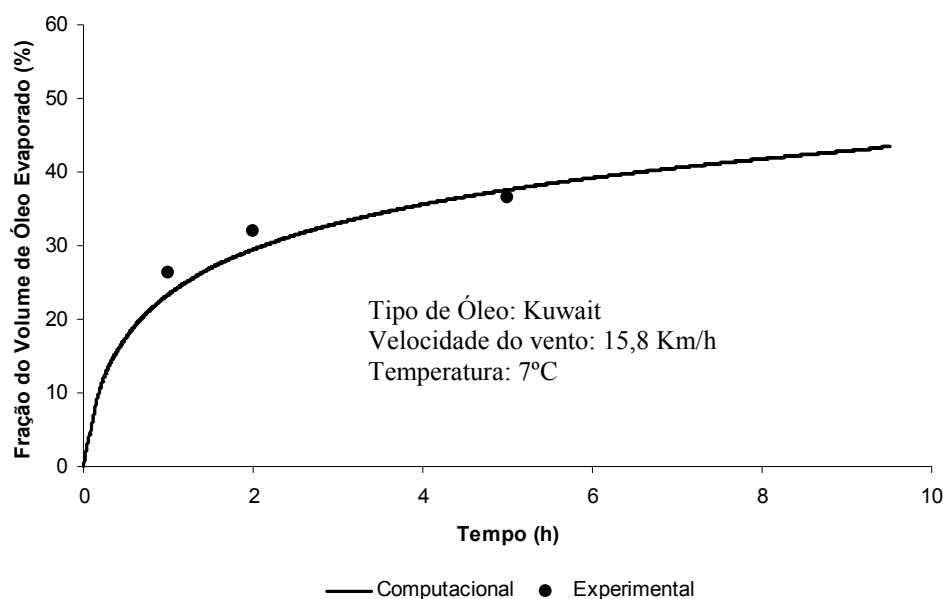


Figura 24. Comparação da fração evaporada do óleo Kuwait calculada pelo MLPDA e dos dados experimentais de CONCAWE (1983) *apud* Sebastião & Soares (1995).

A forma da curva da fração de volume de óleo evaporado, tanto para o gráfico da Figura 23 quanto para o da Figura 24, mostra um padrão coerente com a teoria (SEBASTIÃO & SOARES, 1995; FINGAS, 1995). É observado, com maior evidência na Figura 23, que grande parte do óleo é perdida em poucas horas, chegando a mais de 50% já no primeiro dia. Entretanto, por volta de 40 h, a evaporação beira a nulidade.

A concordância dos dados computacionais com os experimentais é satisfatória para ambos os cenários (Figuras 23 e 24). Os resultados são moderadamente subestimados para as primeiras horas da modelagem, com uma discrepância um pouco maior no instante de tempo próximo a 100 h (Figura 23).

Outros fatores que competem com a evaporação na retirada de massa de óleo do ambiente marinho, como dispersão e emulsificação, tornam-se mais evidentes após algumas horas do derramamento. Uma vez que somente a evaporação é considerada na modelagem, esses processos, conseqüentemente, não são calculados. Contudo, eles podem influenciar nas análises de campo, explicando a disposição dos dados experimentais divergirem em maiores valores dos dados computacionais para tempos distantes ao derramamento.

Os três gráficos subseqüentes ilustram o comportamento da curva da fração de volume de óleo evaporado em função da variação da temperatura, magnitude da velocidade do vento e densidade do óleo (grau API), respectivamente. Para os três casos, o volume do poluente é de 10.000 m^3 . O objetivo desse procedimento não é a comparação com dados experimentais, mas averiguar se a reposta do modelo computacional à mudança de valores desses parâmetros está em acordo com a esperada pela teoria da física do processo de evaporação.

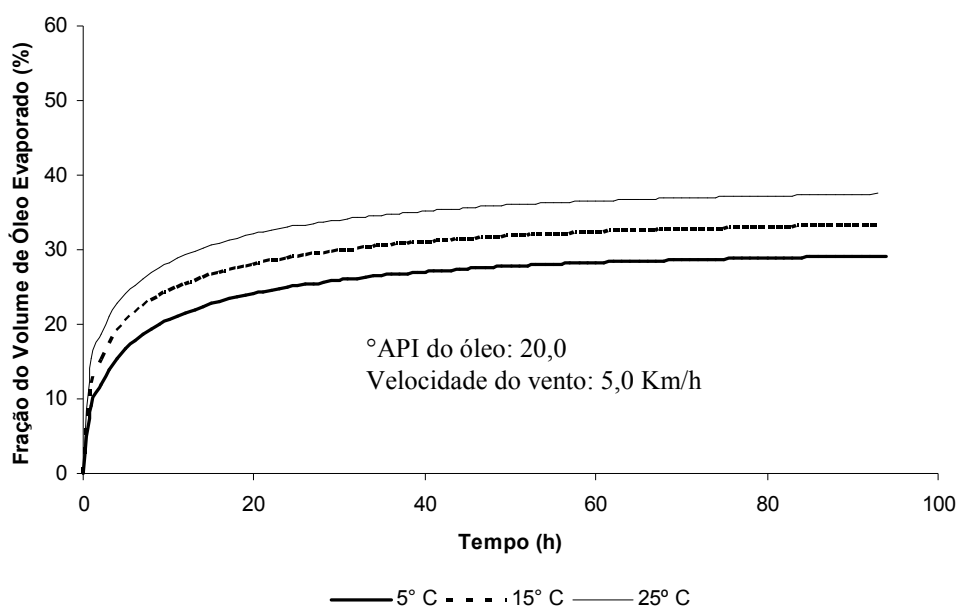


Figura 25. Efeito da temperatura do óleo nas curvas de evaporação para um óleo com 20°API a uma velocidade do vento de 5 km/h .

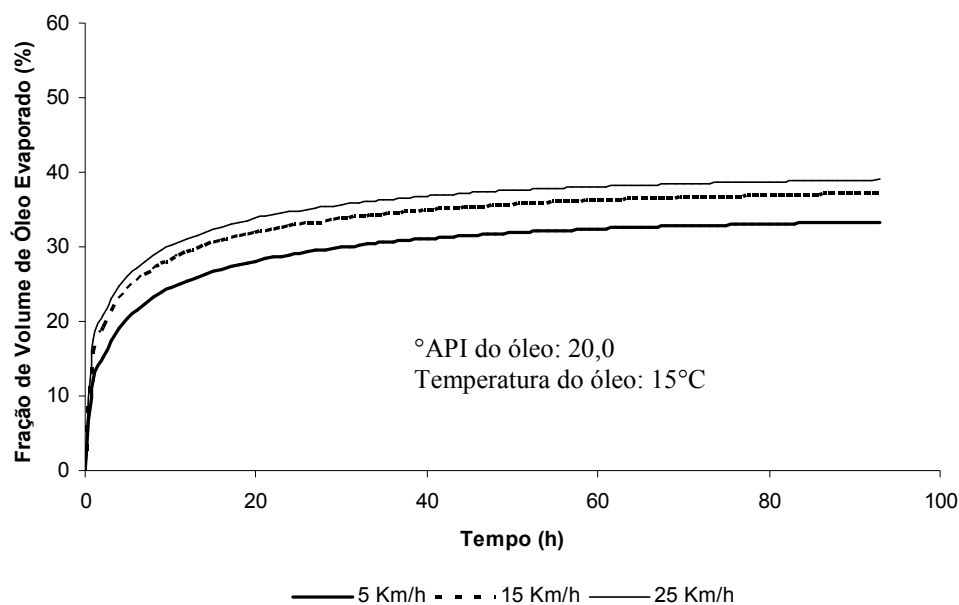


Figura 26. Efeito da velocidade do vento nas curvas de evaporação para um óleo com 20° API a uma temperatura de 15°C.

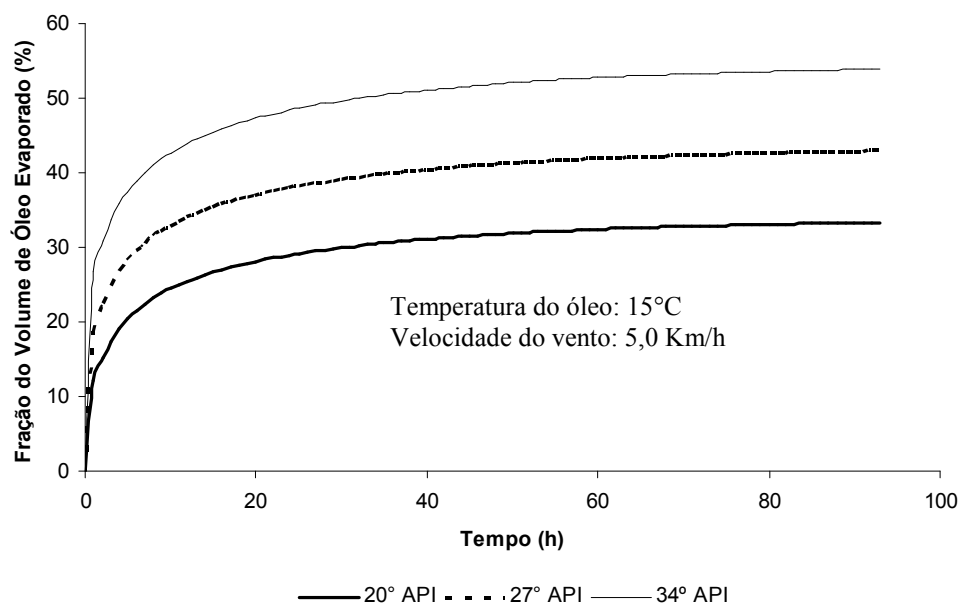


Figura 27. Efeito da densidade do óleo nas curvas de evaporação para uma temperatura de 15°C e velocidade de vento de 5 km/h.

Os três gráficos anteriores (Figuras 25 a 27) apontam a tendência de aumento da taxa de evaporação do óleo como resposta ao acréscimo dos valores de temperatura, magnitude do vento e grau API. No entanto, a influência da temperatura e do vento é consideravelmente reduzida se confrontada com as diferentes taxas de evaporação do óleo obtidas para distintos hidrocarbonetos (diferentes graus APIs).

As variações da temperatura (Figura 25) e da magnitude do vento (Figura 26) não respondem nem a 5% da mudança da taxa de óleo evaporado em relação a dois valores consecutivos apresentados. Por sua vez, os diferentes valores de graus API's (Figura 27) alteram em 10% ou mais a porcentagem do óleo que evapora. Esses dados estão em concordância com os resultados encontrados por Sebastião & Soares (1995), em que também destacam a maior influência do grau API na taxa de evaporação do óleo frente à magnitude do vento e temperatura do óleo.

8

SIMULAÇÃO DE UM DERRAME HIPOTÉTICO DE ÓLEO NA BAÍA DO ESPÍRITO SANTO

Em que apresentamos uma aplicação do código computacional implementado modelando um derrame hipotético de óleo na região da Baía do Espírito Santo:

8.1. Área de Estudo

O estuário da ilha de Vitória é composto pela Baía do Espírito Santo, o Canal da Passagem e a Baía de Vitória (Figura 28). O movimento das águas deste complexo sistema estuarino é governado pela Maré, tendo como principal componente a M_2 (componente lunar semidiurna de período igual a 12,4 h). A Baía do Espírito Santo tem uma extensão aproximada de 5 km e alturas de marés de 40 cm a 160 cm na quadratura e sizígia, respectivamente, como observado em Rocha (2000).

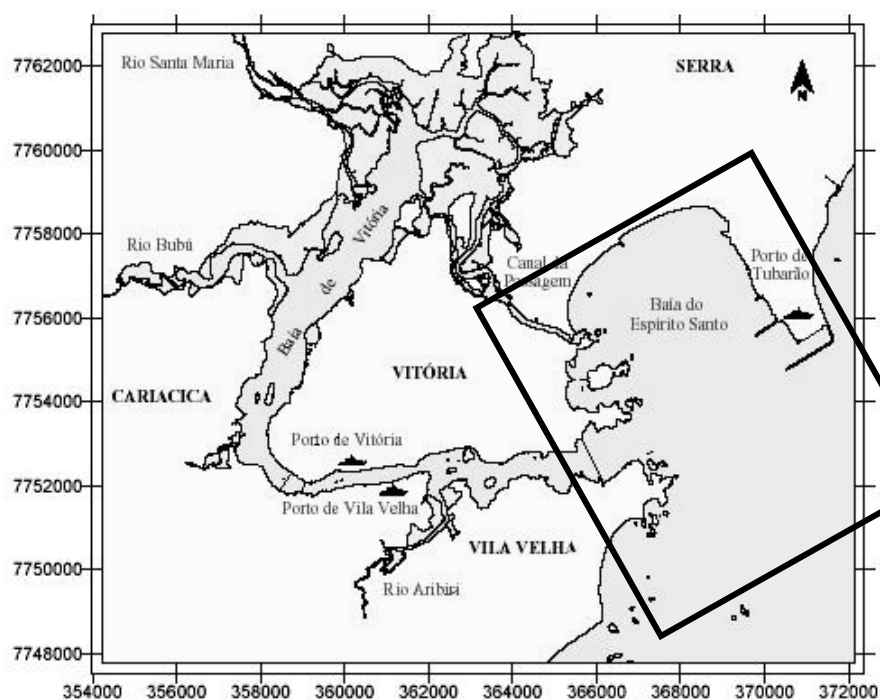


Figura 28. Região ao entorno da Baía de Vitória e a Baía do Espírito Santo (contornada pelo retângulo preto) (DHN, 2002).

Em relação a batimetria da região (Figura 29), Albino *et al* (2001) aponta que a Baía do Espírito Santo apresenta moderada a baixa declividade, diminuindo a medida em que se aproxima da linha de costa.

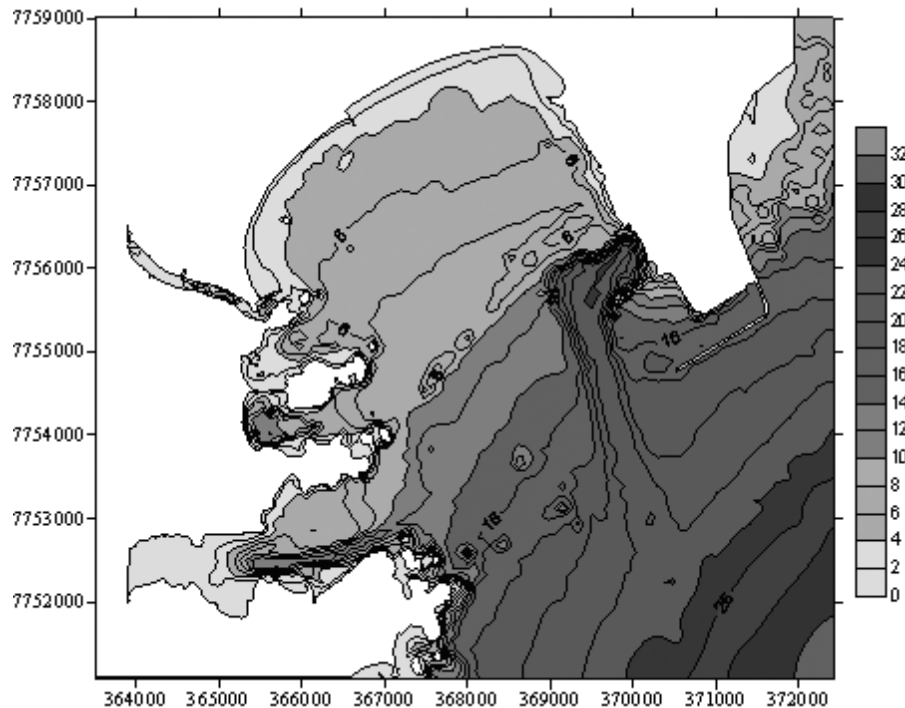


Figura 29. Mapa batimétrico da região da Baía do Espírito Santo. Origem dos dados: GEARH (2002).

8.2. Modelagem Hidrodinâmica

De acordo com a menção do Capítulo 2, esse trabalho utiliza o modelo numérico DIVAST como ferramenta para cálculo das propriedades estatísticas hidrodinâmicas (campo de velocidade) e os coeficientes de dispersão que alimentam o modelo lagrangiano de trajetória de partículas. Para a região do complexo estuarino da ilha de Vitória, a malha computacional adotada pelo DIVAST é preenchida por 630 células com $25\text{ m} \times 25\text{ m}$ de extensão no eixo x somadas às 600 células, de mesma extensão, no eixo y . Essa malha é suficiente para abarcar toda a região ao entorno da ilha de Vitória (Figura 28), porém, serão focados apenas dados atinentes à Baía do Espírito Santo.

A Figura 30 expõe um mapa com as máximas velocidades de maré vazante para a região da Baía com destaque para três sub-regiões:

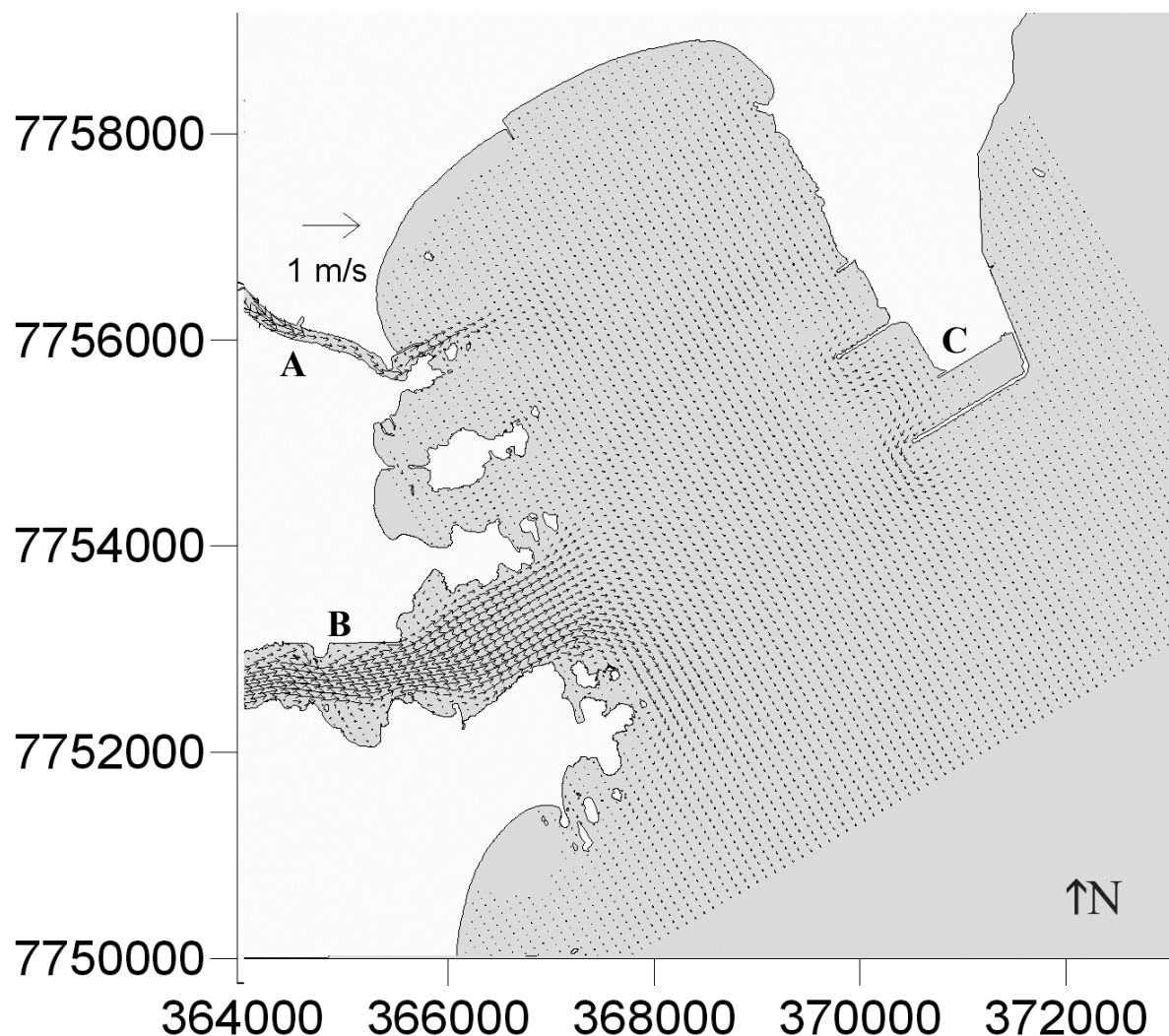


Figura 30. Mapa das máximas velocidades de vazante para a região da Baía do Espírito Santo.

A Figura 30 evidencia a onda da maré como a principal forçante hidrodinâmica da Baía do Espírito Santo, em que as correntes geradas por ela são intensificadas por conta dos estreitamentos existentes devido ao Canal da Passagem (Figura 30-A) e do Canal de Acesso ao Porto de Vitória (Figura 30-B). A Figura 30 ainda retrata um Porto de Tubarão (Figura 30-C) com baixa hidrodinâmica, em que uma intensificação do escoamento nas pontas de seus piers pode ser consequência do cisalhamento com o contorno físico da corrente. Observa-se, ainda, um padrão de escoamento com tendência a direcionar-se à saída a sudeste da Baía.

8.3. Modelagem do Óleo

A seleção do cenário para a modelagem do derramamento hipotético de óleo na Baía do Espírito Santo é fundamentada no acidente real ocorrido com o navio Sarah Valleta no interior do Porto de Tubarão (Figura 31) no ano de 1999. Nesse episódio, aproximadamente $1,5\text{ m}^3$ de um óleo pesado (óleo combustível MF-180), de $11,7^\circ \text{ API}$ e massa específica de $987,8\text{ kg/m}^3$, é derramado próximo as coordenadas $20^\circ 17' 31,2'' \text{ S}$ e $40^\circ 14' 50,4'' \text{ W}$ (PECPD, 2000). Ainda segundo o relatório técnico da PECPD (2000), devido ao efeito do vento e à maré enchente no momento do ocorrido, a mancha rapidamente se desloca em direção à orla da praia de Camburi.

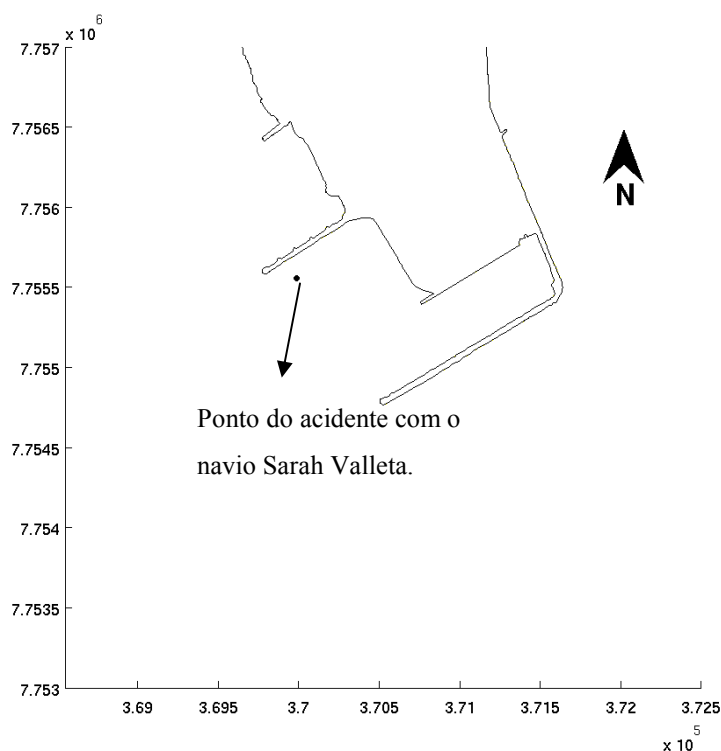


Figura 31. Localização do ponto no interior do Porto de Tubarão no qual é registrado o acidente com o navio Sarah Valleta no ano de 1999.

A simulação, todavia, não anseia em reproduzir o referido acidente, visto que, fatores, como o campo de vento, são ignorados, e outros, como a temperatura do óleo, são hipoteticamente lançados.

A modelagem considera, portanto, para o tipo e volume de óleo e seu ponto de lançamento, os mesmos dados difundidos no parágrafo anterior. Acrescenta-se a esses parâmetros uma intensidade constante para o vento de $2,5\text{ m/s}$ ($9,0\text{ km/h}$)*, uma temperatura de 20°C para a mancha de óleo, a escolha do *kernel* gaussiano para os cálculos de concentração e o lançamento instantâneo de 50.000 partículas após 25 h do início da modelagem euleriana (DIVAST). Esse tempo de 25 h corresponde a aproximadamente dois ciclos completos de maré. É importante aguardar pelo menos um ciclo antes do lançamento das partículas para que o modelo hidrodinâmico atinja sua estabilidade numérica.

Na sequência, os resultados da simulação são apresentados. A concentração instantânea do poluente é calculada em intervalos de 10 min, sendo lançados os resultados médios dentro de 1 h. Os pares de imagens das Figuras 32 a 34 representam a evolução no plano espacial-temporal da mancha de óleo:

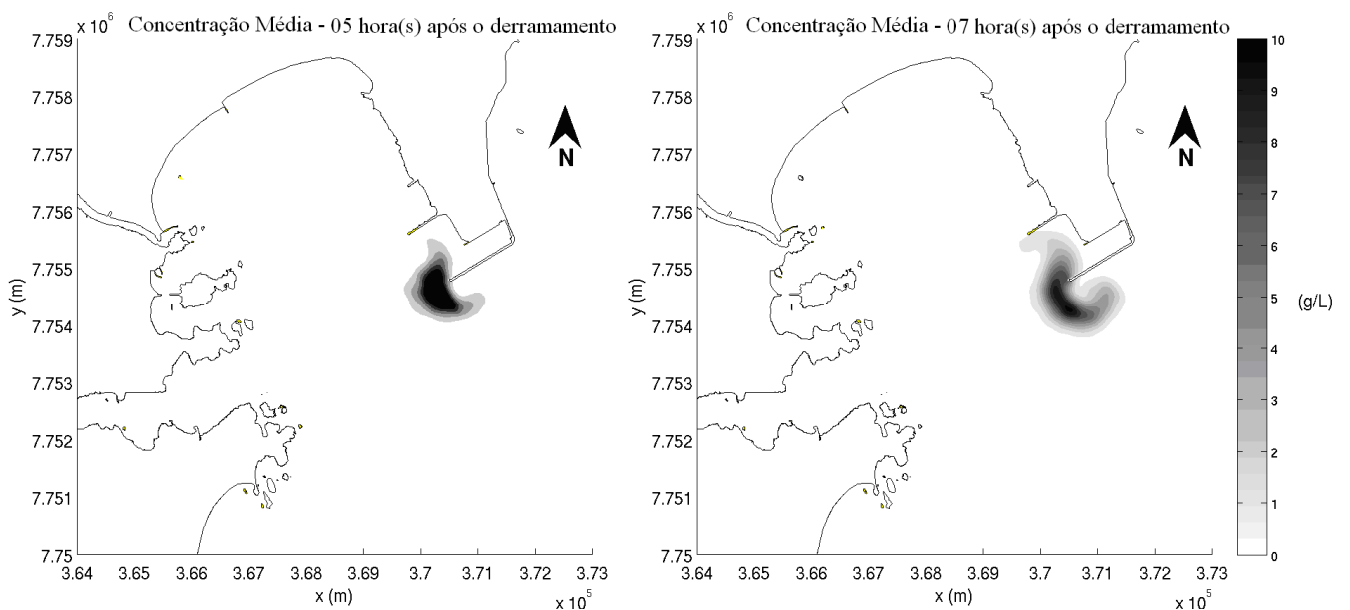


Figura 32. Sequência da trajetória e concentração média na vertical de óleo derramado na Baía do Espírito Santo nos instantes de tempo de 5 e 7 h após o derramamento.

* Ressalta-se que esse valor presta-se apenas para o cálculo do coeficiente de transferência de massa (Q_v^i), não influenciando nas trajetórias das partículas.

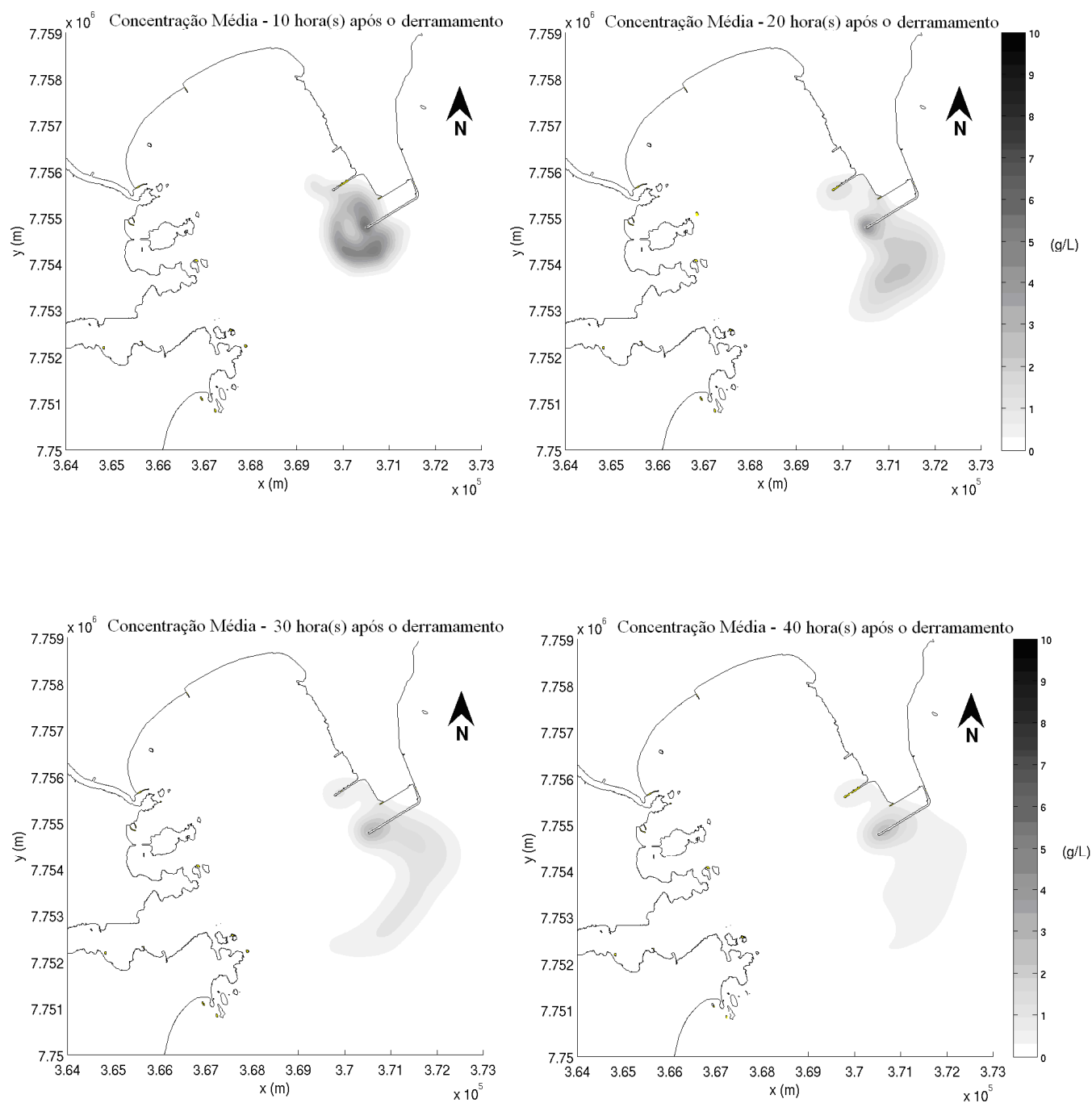


Figura 33. Sequência da trajetória e concentração média na vertical de óleo derramado na Baía do Espírito Santo nos instantes de tempo de 10, 20, 30 e 40 h após o derramamento.

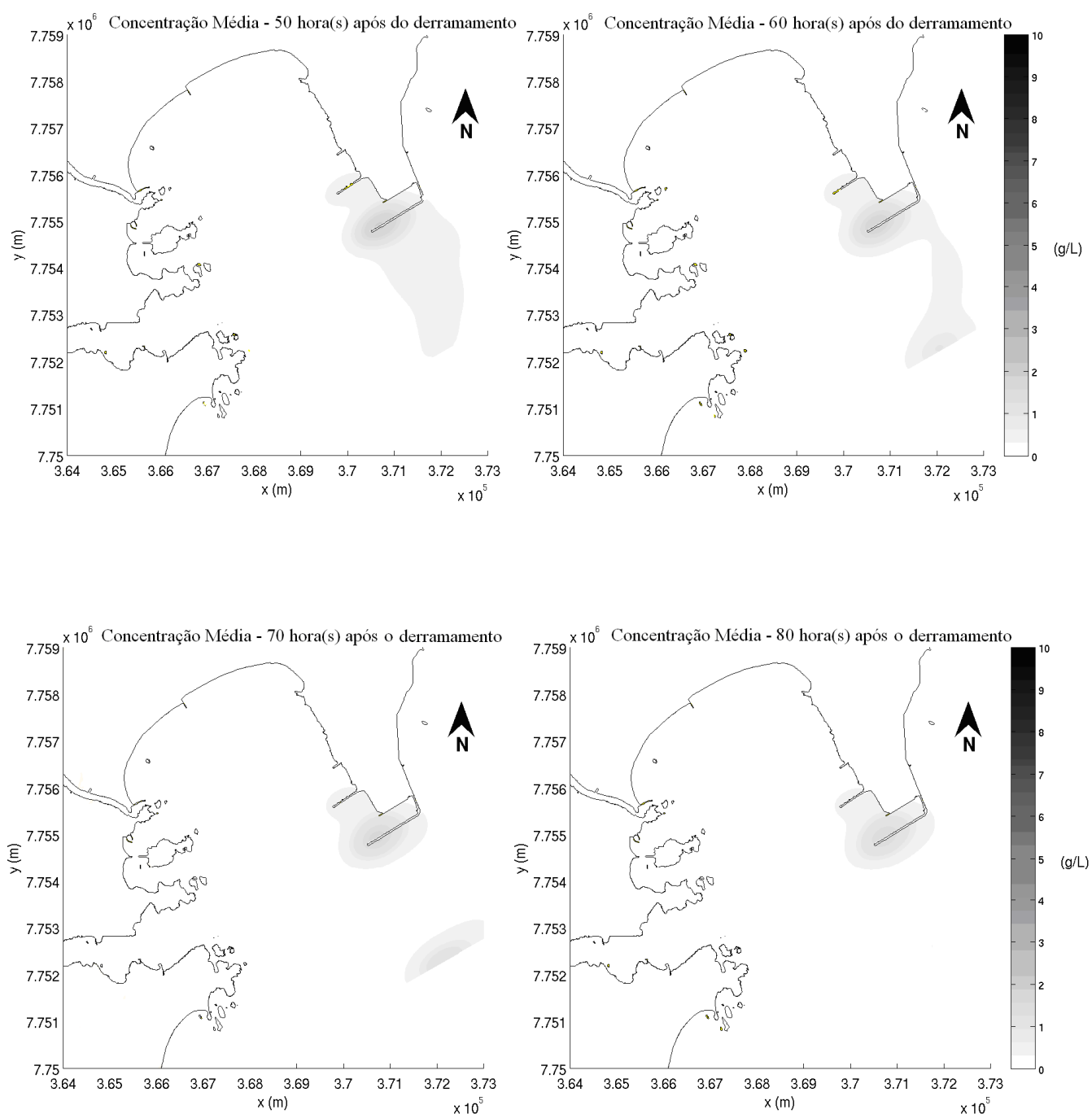


Figura 34. Sequência da trajetória e concentração média na vertical de óleo derramado na Baía do Espírito Santo nos instantes de tempo de 50, 60, 70 e 80 h após o derramamento.

A baixa hidrodinâmica no Porto de Tubarão conserva uma considerável porção da mancha de óleo em seu interior mesmo após 80 h do derramamento (Figura 34). No decorrer das primeiras horas (Figura 32), parte da mancha forma uma espécie de cauda que serpenteia em direção à saída a sudeste da Baía, vindo a se desprender após o tempo de 60 h (Figura 33) e deixando a região por volta de 70 h. A tendência da mancha em abandonar a Baía pelo seu lado a sudeste é orquestrada pelo padrão hidrodinâmico esquematizado pela Figura 30.

A negligência do campo de vento local delineia um perfil da trajetória da mancha conflitante com o espalhamento real do acidente com o navio Sarah Valleta. Como mencionado, o relatório da PECPD (2000) decreta que o óleo alcança a praia de Camburi em poucas horas posterior ao acidente. Somado a isso, a simulação computacional parte de uma maré vazante, diferentemente do caso real, em que o derramamento acontece em meio à maré enchente.

A porcentagem da fração do volume de óleo evaporado é expressa na forma do gráfico da Figura 35:

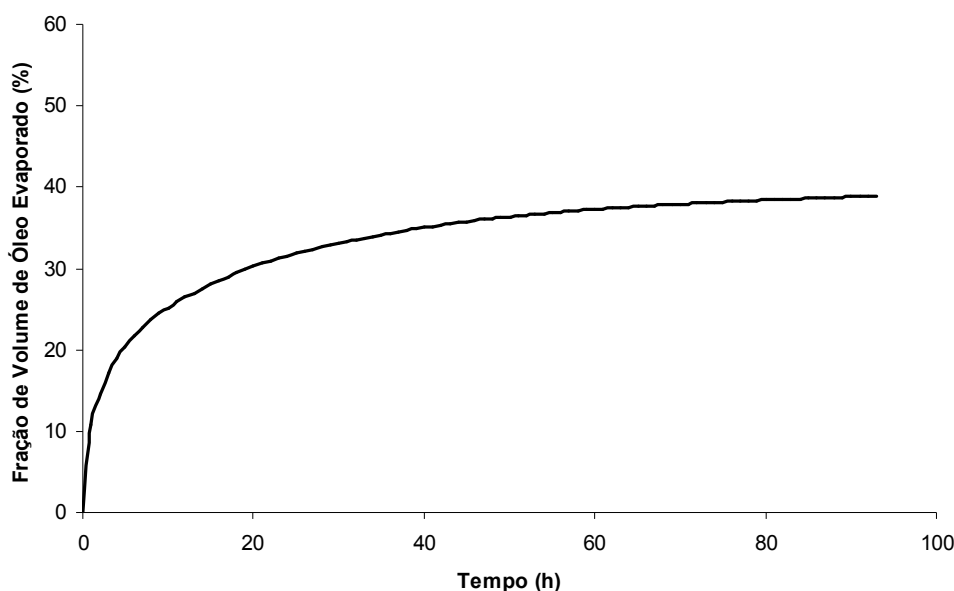


Figura 35. Fração de volume de óleo evaporado na Baía do Espírito Santo.

O gráfico ostenta um padrão típico do processo de evaporação atuando em uma mancha de óleo em ambiente marinho conforme exemplos estampados no Capítulo 7. A curva do gráfico, num padrão extremamente acentuado nos instantes de tempo iniciais, aponta uma

porcentagem de hidrocarboneto evaporado de mais de 30% já nas primeiras 20 h. A fração evaporada, ao passar das 50 h, entretanto, não varia nem 5% ao transcorrer do tempo.

Um paralelo entre as Figuras 32 a 34 e a Figura 35, corrobora essa disposição do óleo ser evaporado intensamente nas primeiras horas em seguida ao derramamento para uma mínima fração evaporada do poluente a partir de 40 h. Verifica-se, por intermédio da Figura 34, que o fragmento da mancha assentada ao interior do Porto de Tubarão pouco muda sua tonalidade entre 50 a 80 h. Nesse espaço de tempo, a hidrodinâmica passa a ser o principal agente de mudança de concentração do poluente, sendo bastante sentida pela parte da mancha que se liberta ao redor de 60 h. Entretanto, sua ação é pouco atuante dentro do Porto, por conta da já mencionada geometria local que abranda os efeitos das correntes e marés.

Por meio de uma visão mais atenta, é possível perceber que a mancha de óleo delineia-se de um modo como se não houvesse qualquer tipo de obstáculos. Isso é perceptível, em especial, a partir de 10 h após o derramamento do poluente (Figura 33). Esse desenho revela uma limitação do método *kernel*, cujo algoritmo não leva em consideração possíveis obstáculos no interior do modelo computacional, criando zonas de superestimação, em potencial, de concentração do poluente.

9

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Em que ponderamos algumas questões sobre o trabalho desenvolvido, além de sugestões para estudos futuros:

Se na teoria o método do *kernel* de densidade carrega um potencial considerável de otimização de tempo e confiabilidade para o cálculo de concentração de um dado poluente, a prática avaliada nesse trabalho não contradiz a afirmação.

Os testes realizados provam que o *kernel*, em especial o gaussiano, que dentre suas formas é o que maior precisão apresenta, é um método que vem a acrescentar o desenvolvimento do MLPDA. Um décimo do número de partículas necessárias ao método *box* para produzir resultados satisfatórios de concentração é o suficiente para o *kernel* gerar esses dados com igual ou maior credibilidade. O produto desse número reduzido de partículas é o ganho significativo da velocidade de processamento computacional.

O Método da Exposição Evaporativa é implementado com resultados que harmonizam satisfatoriamente com dados de campo retirados de trabalho de CONCAWE (1983) *apud* Sebastião & Soares (1995). O processo de evaporação do óleo é, dessa forma, bem representado pelo MLPDA, sendo essa, a primeira etapa para o desenvolvimento de um modelo lagrangiano de simulação de óleo em ambiente marinho.

A primeira sugestão firmada para trabalhos futuros é a modificação do algoritmo do método do *kernel* para que esse passe a “reconhecer” obstáculos dentro do domínio computacional. Entretanto, a maior sugestão vem da inclusão, no modelo lagrangiano, de novos algoritmos que simulem outros processos físico-químicos atuantes na mancha de óleo em ambiente marinho, tais como, espalhamento, emulsificação, dissolução, biodegradação, além do acoplamento do campo de vento. Uma vez levando em consideração esses outros fenômenos ao invés de somente a evaporação, o modelo estará capacitado a processar, com maior realismo, derramamentos de óleo em meio marinho.

10

REFERÊNCIAS

Em que listamos as referências bibliográficas aludidas em todo o corpo da dissertação:

ALBINO, J.; OLIVEIRA, R.; MAYA, L. P.; ALENCASTRE, K. **Processos Atuais de Sedimentação Marinha e Praial do Litoral de Vitória, ES**. Relatório nº 1982506/2000 FACITEC & Prefeitura Municipal de Vitória, 2001.

ARAGÃO, Amanda P.. **Estimativa da Contribuição do Setor do Petróleo ao Produto Interno Bruto do Brasil: 1955/2004**. Superintendência de Planejamento e Pesquisa - ANP. 2005.

ASA. Applied Science Associates, Inc. **OILMAP - Oil Spill Model Assessment Package**. Disponível em: <<http://www.appsci.com/oilmap/index.htm>>. Acesso em 12 abr. 2008.

ASCE TASK COMMITTEE ON MODELING OF OIL SPILLS. **State of the Art Review of Modeling Transport and Fate of Oil Spills**. Journal of Hydraulic Engineering, vol. 122, nº 11, Nov. 1996.

BENQUÉ, J. P. *et al.*. **Engineering Application of Computational Hydraulics**, II, Pitman Advanced Publishing Program, London, p. 57-63, 1982.

BORGAS, M S. & SAWFORD, B. L.. **A Family of Stochastic Models for Two-particle Dispersion in Isotropic Homogeneous Stationary Turbulence**. Journal of Fluid Mechanics, v. 279, p. 69 – 99, 1994.

BORTHWICK & JOYNES. **Laboratory Study of Oil Slick Subjected to Nearshore Circulation**, Journal of Environmental Engineering, vol. 118, p. 905-922, 1992.

BRITO, Agnaldo. **O Desafio do Óleo em Águas Ultraprofundas**. Gazeta Mercantil, 2004. Disponível em: <http://clipping.planejamento.gov.br/Noticias.asp?NOTCod=115525>. Acesso em 07 de agosto de 2007.

BUCHANAN, I. & HURFORD, N.. **Methods for Predicting the Physical Changes in Oil Spilt at Sea**. Oil & Chemical Pollution, n. 4, p. 311-328, 1988.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Panorama Geral**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes>. Acesso em: 07 de mai. de 2008.

CRONE, G. C. **Parallel Lagrangian Models for Turbulent Transport and Chemistry**. Tese de Doutorado, Universiteit Utrecht, Países Baixos, 1997.

DOERFFER, J. W. “*Oil Spill Response in the Marine Environment*”, **Pergamon Press**, 1992.

FALCONER, R.A. **Mathematical Modelling of Jet-Forced Circulation in Reservoirs and Harbours**. Tese. Dept. of Civil Engineering of Imperial College, London, 1976.

FANNELOP, T. K & WALDMAN, G. D.. **Dynamics of Oil Slicks**, AIAA Journal, vol. 10, p. 506 – 510, 1971.

FAY, J. A.. **The Spread of Oil Slicks on a Calm Sea**. Oil on the sea Plenum, New York, p. 53-64, 1969.

FAY, J. A. **Physical processes in the spread of oil on a water surface**. Proceedings of the joint conference on prevention and control of oil spills, American Petroleum Institute, Washington D.C., p. 463-467, 1971.

FERNANDES, R. M. **Modelação de Derrames de Hidrocarbonetos**. Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Engenharia do Ambiente), 2001.

FINGAS, M. F.. **A Literature Review of the Physics and Predictive Modelling of Oil Spill Evaporation**. Journal of Hazardous Materials, vol. 42, p. 157-175, 1995.

FINGAS, M., JOKUTY P., FIELDHOUSE, B.. **Oil Spill Behaviour and Modeling**. Environmental Technology Center, Environment Canada, Ottawa, Canada, 1996.

FISCHER, H.B; LIST, J. E.; KOH, R. C. Y.; IMBERGER, J.; BROOKS, N. H.. **Mixing in inland and coastal waters**. Academic Press, New York, 1979.

FODA, M. & COX, R. G.. **The Spreading o a Thin Liquid Films on a Water-Air Interface**, Journal of Fluid Mechanics, vol. 101, p. 33-51 1980.

GHAZI, Al-Enezi; RIAZI, Mohammad R.. **Modeling of the Rate of Oil Spill Disappearance from Seawater for Kuwait Crude and its Products**. Chemical Engineering Journal, v. 73, p. 161-172, 1999.

GINGOLD, R. A.; MONAGHAN, J. J.. **Kernel Estimates as a Basis for General Particle Methods in Hydrodynamics**. Journal of Computational Physics, v. 46, p. 429 – 453, 1982.

GNOME – **General NOAA Oil Modeling Environment**. Manual de uso. Versão: Harzadous Materials Response and Assement Division of NOAA. Jun. 2000. Disponível em: <http://response.restoration.noaa.gov>. Acesso em: 24 de março de 2009.

HAAN, P. de. **On the Use of Density Kernels for Concentration Estimations Within Particle and Puff Dispersion Models**. Atmospheric Enviroment, v. 33, p. 2007 – 20021, 1999.

HOULT, D. P.. **Oil Spreading on the Sea**, Annual Review of Fluid Mechanics, p. 341- 367, 1972.

ITOPF (**The International Tanker Owners Pollution Federation Limited**). Disponível em: www.itopf.com. Acesso em: 09 de abr. de 2008

JONES, M. C. *et al.* **A Brief Survey of Bandwidth Selection for Density Estimation**. Journal of the American Statistical Association, v. 91, p. 401 – 407, 1996.

LEHR *et al.* **Revisions of the ADIOS oil spill model**. Environmental Modelling & Software, v. 17, p. 191-19, 2002.

LORIMER, G... **The Kernel Method for Air Quality Modelling – I. Mathematical Foundation**. Atmospheric Environment, v. 20, p. 1447 – 1452, 1986.

LORIMER, G.; ROSS, D. G.. **The Kernel Method for Air Quality Modelling – II. Comparison With Analytic Solutions**. Atmospheric Environment, v. 20, p. 1773 – 1780, 1986.

LUCY, L. B.. **A Numerical Approach to Testing the Fission Hypotesis**. Astronomical Journal, v. 82, p. 1013 – 1024, 1977.

MACKAY, D. & MATSUGU, R. S.. **Evaporation Rates of Liquid Hydrocarbon Spills on Land and Water**. Canadian Journal Chemical Engineering, p. 434-439, 1973.

MEYER, J. F. C. A. *et al.*. **Oil Spill Movement in Coastal Sea: Modelling and Numerical Simulations**, Oil and Hydrocarbon Spills, Modelling, Analysis and Control, Computational Mechanics Publications, p. 23-32, 1998.

MONFORTI, F. *et al.* **Testing Kernel Density Reconstruction for Lagrangian Photochemical Modelling**. Atmospheric Environment, v. 40, p. 7770 – 7785, 2006.

NOAA. **ADIOS™ (Automated Data Inquiry for Oil Spills) user's manual**. Seattle: Hazardous Materials Response and Assessment Division, NOAA. Prepared for the U.S. Coast Guard Research and Development Center, Groton Connecticut, 1994.

NUNES, João Otavio Leite. **Estudo do Controle de Poços em Operações de Perfuração em Águas Profundas e Ultra Profundas**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia do Petróleo) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

OLIVEIRA, Nielmar de. **Petrobrás Bate Novo Recorde de Exploração de Petróleo no Espírito Santo**. AGÊNCIA BRASIL. Disponível em: <http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2007/06/21/materia.2007-06-21.1843492009/view>. Acesso em: 04 de agosto de 2007.

PALADINO, E. E. **Modelagem Matemática e Simulação Numérica de Trajetórias de Derrames de Petróleo no Mar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

PAYNE et al. **Integration of Suspended Particulate Matter and Oil Transportation Study**. Final report, Report to Minerals Management Service, 1987.

PECDP. **Relatório de atividades PECDP. 1999-2000. Plano de emergência para combate a derramamento de petróleo**. Prefeitura Municipal de Vitória, Secretaria Municipal de Meio Ambiente, Departamento de Qualidade Ambiental, Divisão de Controle de poluição. 2000.

PEREIRA, M. M. R. **Estudo do Transporte Local de Poluentes em Iperó por Meio de um Modelo Lagrangiano de Partículas**. Tese de Doutorado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade Federal de São Paulo, 2004.

PEREIRA, M. M. R.. **Notas de aula da disciplina Tópicos Especiais em Engenharia Ambiental: Recursos Hídricos no Setor de Petróleo e Gás**. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

PEREIRA, M. M. R. & CHACALTABNA, J. T. A.. **Comunicação pessoal. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2006.**

PRESS, W. H.; FLANNERY, B. P.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T. **Numerical Recipes in Fortran 77.** 2.ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1992.

PORTO, R. L. L. *et al.* **Hidrologia Ambiental.** Associação Brasileira de Recursos Hídricos – ABRH. Edusp, São Paulo, 1991.

RAJAGOPALAN, B. *et al.* **Evaluation of Kernel Density Estimation Methods for Daily Precipitation Resampling.** Stochastic Hydrology and Hydraulics. Springer-Verlag, 1997.

REED, M. *et al.* Oil Spill Modeling towards the Close of the 20th Century: **Overview of State of the Art.** Spill Science & Technology Bulletin, v.5, n. 1, p.3-16, 1999.

RIDGE, M. M.. **Three-Dimensional Simulation of Pollutant Dispersion in Coastal Waters.** Tese de Doutorado. Universitat Politècnica de Catalunya, 2002.

ROCHA, Amílcar Barbosa da. **Estudo da Hidrodinâmica e do Transporte de Solutos na Baía do Espírito Santo Através de Modelagem Computacional.** 2000. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2000.

RODEAN, H.C.. **Notes on the Langevin Model for Turbulent Diffusion of “Marked” Particles.** Lawrence Livermore National Laboratory, EUA, 1994.

RODEAN, H. C.. **Stochastic Lagrangian Models of Turbulent Diffusion. Boston, USA: Meteorological.** American Meteorological Society. Monograph n.48, 84 p., 1996.

RODI, W.. **Turbulence Models and their Application in Hydraulics. A State-of-the-art review.** Rotterdam. International Association for Hydraulic Research. Monograph, 104p., 1993.

RUTHERFORD, J. C.. **River Mixing.** John Wiley and Sons, England, 1994.

SANTIAGO, D. I.. **Aplicação de um Modelo Lagrangiano de Trajetória de Partículas para Modelagem da Dispersão em Águas Rasas e Simulação no Canal de Acesso ao Porto de Vitória.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

SEBASTIÃO, P.; SOARES, C. G.. **Modeling the Fate of Oil Spills at Sea**. Spill Science & Technology Bulletin, v. 2, p. 121-131, 1995.

SHEN, H. T. & YAPA, P. D.. **Oil Slick Transport in Rivers**, Journal of Hydraulic Engineering, vol. 114, p. 529-543, 1988.

STIVER, W.; MACKAY, D. **Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures**, Environmental Science and Technology, 1984.

STOLZENBACH, et al. **A review and evaluation of basic techniques for predicting the behavior of surface oil slick**. MIT Sea Grant Program, Report N. 222, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1977.

TAPIA, R. A.; THOMPSON, J. R.. **Non-parametric Probability Density Estimation**. Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1978.

THOMSON, D. J.. **Criteria for the Selection of Stochastic Models of Particle Trajectories in Turbulent Flows**. Journal of Fluid Mechanics, v. 180, p.529–556, 1987.

TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. J.. **Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade**. Edusp, São Paulo, 2001.

VITALI, L.. *et al.* **Validation of Lagrangian Dispersion Model Implementing Different Kernel Methods for Density Reconstruction**. Atmospheric Environment, v. 40, p. 8020 – 8033, 2006.

WILLIAMS, B.. **Hydrobiological Modelling**, p. 708, 2005.

ANEXO

A Origem da Solução Analítica

A curva de concentração gaussiana analítica, a qual é tomada como referência na análise das curvas construídas pelo método do *kernel* de densidade (Capítulo 5), incluindo suas seis formas apresentadas, e pelo método *box* é calculada por intermédio da equação abaixo:

$$c(x, y, z) = H \cdot \exp\left(-\frac{1}{\sigma^2}(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2\right) \quad (58a)$$

Como lidamos com um modelo bidimensional (x, y) e o ponto y está fixo em $2.500m$ nos experimentos para calibração do *kernel*, simplificamos a equação 58a para a forma unidimensional:

$$c(x, y, z) = H \cdot \exp\left(-\frac{1}{\sigma^2}(x - x_0)^2\right) \quad (58b)$$

Em que H define a altura máxima da curva na posição central x_0 ($2.500m$) e σ é a largura da curva.

A equação 58a representa uma solução analítica da Equação de Difusão Molecular tal como é vista em Rutherford (1994):

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} = e_m \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (59)$$

Sendo c a concentração de um poluente passivo e conservativo; u, v, w as velocidades referentes aos eixos x, y, z respectivamente; e_m o coeficiente de difusão molecular.

Destaca-se um detalhe curioso referente os pares de equações 58a e 59: sendo a equação 59, como mencionada, de difusão molecular, seria correto aplicar sua solução analítica (58a) a um meio dominado pela maré e, conseqüentemente pela difusão turbulenta, como é o caso da Baía Hipotética?

Na seqüência, é delineado um raciocínio que procura esclarecer os fundamentos físicos e matemáticos na derivação da equação 58a. Além disso, é apresentada a teoria na qual uma

analogia entre a difusão molecular e a difusão turbulenta (e, por conseguinte, entre seus coeficientes) é arquitetada.

Os fundamentos teóricos para a derivação da equação de difusão molecular são, primeiramente, baseados em Rutherford (1994):

Adota-se, em princípio, um sistema de coordenadas cartesianas retangulares, com os eixos x , y e z . Imagine, agora, uma minúscula parcela cúbica de fluido que se move numa certa velocidade média, consoante à Figura 36:

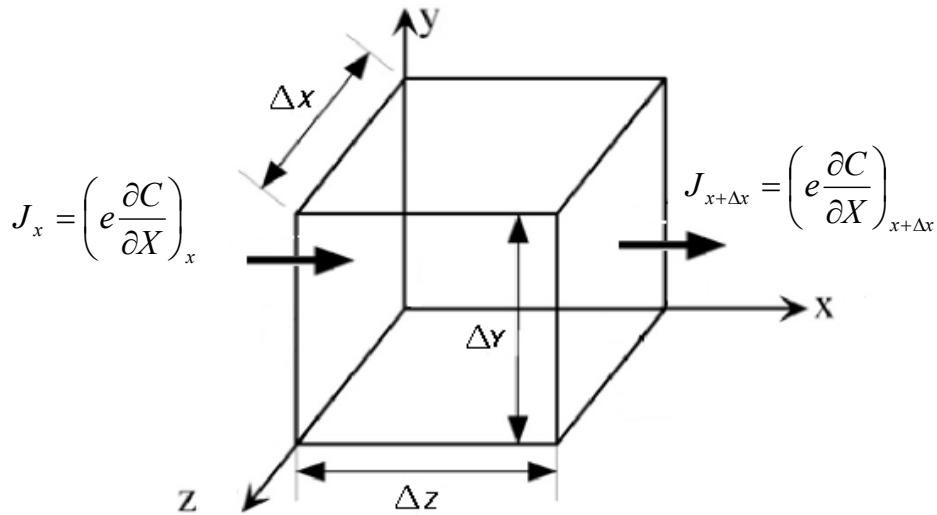


Figura 36. Fluxos difusivos dentro e fora de um pequeno elemento de fluido.

De acordo com a lei da conservação da massa, a taxa de mudança de massa dentro da parcela de fluido é balanceada pelo fluxo líquido de massa através da superfície dos contornos. Nota-se que a advecção não transporta nenhum material através dos contornos da parcela, uma vez que a mesma viaja pela velocidade média do fluido. Desta forma:

$$\frac{M_{t+\Delta t} - M_t}{\Delta t} = (J_x - J_{x+\Delta x})\Delta y\Delta z + (J_y - J_{y+\Delta y})\Delta x\Delta z + (J_z - J_{z+\Delta z})\Delta x\Delta y \quad (60)$$

Com M_t e $M_{t+\Delta t}$ representando o traço de massa do movimento da parcela nos tempos t e $t + \Delta t$ respectivamente; J_x , J_y e J_z os fluxos difusivos (médios no intervalo de tempo

Δt) entrando na parcela através das superfícies localizadas em x , y e z ; $J_{x+\Delta x}$, $J_{y+\Delta y}$ e $J_{z+\Delta z}$ os fluxos difusivos (médios no intervalo de tempo Δt) saindo da parcela através dos contornos localizados em $x + \Delta x$, $y + \Delta y$ e $z + \Delta z$.

Os fluxos difusivos são definidos de acordo com a Lei de Fick, que enuncia que a taxa de transferência de massa ocorre de uma região de maior concentração para uma de menor, sendo proporcional ao gradiente de concentração entre as duas regiões. Para o eixo x , o fluxo difusivo é dado por:

$$J_x = -e_m \frac{\partial c}{\partial x} \quad (61)$$

Sendo c a concentração de um dado traçador; $\partial c / \partial x$ o gradiente de concentração na direção x ; e_m o coeficiente de difusividade molecular. O sinal negativo aparece porquê a difusão do traçador é no sentido da região de maior para a de menor concentração. Formas semelhantes são encontradas para os eixos y e z .

Usando uma expansão em séries de Taylor e ignorando os termos de segunda ordem e outros de ordens mais elevadas, uma vez que Δt é muito pequeno, temos:

$$M_{t+\Delta t} = M_t + \left(\frac{DM}{Dt} \right)_t \Delta t \quad (62)$$

Observa-se que na equação 62 é utilizado o operador material D/Dt que representa a taxa de mudança com o tempo em um sistema de coordenadas lagrangiana se movendo em velocidade média. A massa do traçador dentro da parcela no tempo t é:

$$M_t = c_t \Delta x \Delta y \Delta z \quad (63)$$

Onde c_t é a concentração média do traçador dentro da parcela no tempo t . Consequentemente, reescreve-se a equação 62 como:

$$\frac{M_{t+\Delta t}}{\Delta t} - \frac{M_t}{\Delta t} = \left(\frac{Dc}{Dt} \right)_t \Delta x \Delta y \Delta z \quad (64)$$

Avaliaremos, agora, o fluxo difusivo dentro e fora da parcela. Sendo a difusão definida em um sistema de coordenadas lagrangiana, então, torna-se necessário conhecer os gradientes de

concentração através de cada um dos contornos da parcela do fluido conforme ela se movimenta. Esses gradientes não são fáceis de serem avaliados. Entretanto, sendo o incremento do tempo muito pequeno, pode-se assumir que a parcela está em repouso. Os gradientes de concentração através dos contornos podem, desta forma, ser determinados utilizando-se operadores eulerianos:

$$J_{x+\Delta x} = J_x + \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} \right)_x \Delta x \quad (65a)$$

$$J_{y+\Delta y} = J_y + \left(\frac{\partial J_y}{\partial y} \right)_y \Delta y \quad (65b)$$

$$J_{z+\Delta z} = J_z + \left(\frac{\partial J_z}{\partial z} \right)_z \Delta z \quad (65c)$$

Conforme Δt , Δx , Δy e Δz tendem a zero, essas aproximações são válidas e não apresentam dificuldades quando são utilizadas soluções analíticas para a equação de advecção/difusão resultante. Em contrapartida, problemas com dispersão numérica e soluções oscilatórias podem aumentar quando métodos numéricos discretos são empregados na solução da equação de advecção/difusão. Esses problemas podem ser explicados pelo fato de, enquanto a difusão é definida em um sistema de coordenadas lagrangiano, a advecção é definida em sistema de coordenadas fixas euleriano.

Usando a equação 61 para avaliar os fluxos difusivos nas equações 65 e rearranjando:

$$(J_x - J_{x+\Delta x})\Delta y\Delta z = \frac{\partial}{\partial x} \left(e_m \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Delta x\Delta y\Delta z \quad (66a)$$

$$(J_y - J_{y+\Delta y})\Delta x\Delta z = \frac{\partial}{\partial y} \left(e_m \frac{\partial c}{\partial y} \right) \Delta x\Delta y\Delta z \quad (66b)$$

$$(J_z - J_{z+\Delta z})\Delta x\Delta y = \frac{\partial}{\partial z} \left(e_m \frac{\partial c}{\partial z} \right) \Delta x\Delta y\Delta z \quad (66c)$$

Combinando as equações 60, 64 e 66, e assumindo que e_m é independente de x , y e z , obtemos:

$$\frac{Dc}{Dt} = e_m \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (67)$$

A derivada material representa:

$$\frac{Dc}{Dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} \quad (68)$$

A equação 67 pode ser reescrita de modo que teremos a forma clássica da equação de advecção-difusão tridimensional nos sistema de coordenadas cartesianas retangulares. Trata-se, justamente, da anteriormente mencionada equação 59 e repetida abaixo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} = e_m \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (69)$$

Conhecendo-se as velocidades e o coeficiente de difusão molecular e , com a escolha apropriada das condições iniciais e de contorno, a equação 69 pode ser solucionada para prever mudanças de concentração de um traçador em relação ao tempo e espaço.

É sabido, porém, que regiões marinhas, sejam elas costas, baías, estuários e áreas oceânicas, constituem ambientes nos quais a difusão turbulenta são algumas ordens de grandeza maiores que a difusão molecular. Isso expressa um escoamento tipicamente turbulento associado a tais regiões. Caracteriza-se um escoamento turbulento por, entre outras coisas, ser desorganizado, tridimensional e variável no tempo (PORTO *et al.*, 1991).

Exporemos, nos parágrafos subseqüentes, baseados no Livro “Hidrologia Ambiental”, da coleção da Associação Brasileira de Recursos Hídricos – ABRH (PORTO *et al.*, 1991), um modelo conceitual que almeja inserir a difusão turbulenta na equação 69:

O modelo é baseado na hipótese, proposta por Reynolds no século retrasado, de que uma variável turbulenta em um dado ponto no espaço pode ser decomposta em um valor médio temporal bem definido, ao qual se superpõe uma flutuação turbulenta que oscila de forma imprevisível em torno deste valor médio. Para a concentração de um constituinte, por exemplo, escreve-se:

$$c = \bar{c} + c' \quad (70)$$

Sendo c o valor instantâneo da concentração, $\bar{c}$ o valor médio temporal de c , e c' a flutuação turbulenta de concentração c em torno de $\bar{c}$.

Define-se valor médio como aquele que é observado em um período de tempo longo o suficiente para que as flutuações turbulentas tenham valor médio igual a zero, e curto o suficiente para que $\bar{c}$ seja constante.

O objetivo fundamental desta abordagem é o de obter equações para os valores médios das variáveis, os quais são usualmente as partes mais importantes do ponto de vista prático dos valores instantâneos destas variáveis.

Partindo dessa idéia, decompõem-se as variáveis da equação 69 em valores médios ($\bar{c}$, $\bar{u}$, $\bar{v}$, $\bar{w}$) e em flutuações turbulentas (c' , u' , v' , w') resulta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\bar{c} + c') + (\bar{u} + u') \frac{\partial}{\partial x}(\bar{c} + c') + (\bar{v} + v') \frac{\partial}{\partial y}(\bar{c} + c') + (\bar{w} + w') \frac{\partial}{\partial z}(\bar{c} + c') = \\ D \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}(\bar{c} + c') + \frac{\partial^2}{\partial y^2}(\bar{c} + c') + \frac{\partial^2}{\partial z^2}(\bar{c} + c') \right] \end{aligned} \quad (71)$$

Integrando a equação 71 em um intervalo de tempo Δt , definido pelos instantes extremos t e $t + \Delta t$, chega-se (maiores detalhes em PORTO *et al.*, 1991):

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = e_m \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} \right) - \left(\overline{u' \frac{\partial c'}{\partial x}} + \overline{v' \frac{\partial c'}{\partial y}} + \overline{w' \frac{\partial c'}{\partial z}} \right) \quad (72)$$

Os três últimos termos da equação anterior podem ser escritos como:

$$\left(\overline{u' \frac{\partial c'}{\partial x}} + \overline{v' \frac{\partial c'}{\partial y}} + \overline{w' \frac{\partial c'}{\partial z}} \right) = \left(\frac{\partial \overline{u' c'}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v' c'}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{w' c'}}{\partial z} \right) - \underbrace{\overline{c' \left(\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} + \frac{\partial w'}{\partial z} \right)}}_{\approx 0} \quad (73)$$

A parte entre parênteses do último termo da equação anterior representa a equação da conservação da massa para as flutuações turbulentas de velocidade, sendo aproximadamente igual a zero. Portanto, considerando que a média de uma soma de termos é igual à soma das médias dos termos, e substituindo a equação 73 na 72, resulta:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = e_m \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} \right) - \left(\overline{u'c'} + \overline{v'c'} + \overline{w'c'} \right) \quad (74)$$

A equação 74 revela dois fatos notáveis. O primeiro consiste que, embora as flutuações turbulentas sejam supostas como tendo média igual a zero, o produto entre elas não possui necessariamente valor médio nulo. A consequência está que a equação obtida para o cálculo da concentração média $\bar{c}$ em relação às flutuações turbulentas depende do conhecimento das características dessas flutuações. A solução, agora, depende somente do conhecimento de valores médios de produtos como $\overline{u'c'}$, $\overline{v'c'}$ e $\overline{w'c'}$. Em outras palavras, as flutuações turbulentas propriamente ditas não necessitam ser conhecidas para o cálculo das concentrações médias.

O segundo fato interessante de nota da equação 74 é que a concentração média sofre advecção devido à velocidade média, sofre difusão molecular e, finalmente, é afetada por gradientes espaciais de valores médios de produtos de flutuações turbulentas. Do ponto de vista físico, as flutuações turbulentas de velocidade impõem uma advecção turbulenta ao constituinte. Entretanto, como esta advecção turbulenta possui, por definição, valor médio igual a zero, e observa-se na natureza um espalhamento espacial do constituinte devido à ação da turbulência, ocorreu a idéia do conceito da difusão turbulenta.

Admitindo-se, então, que os fluxos de flutuações turbulentas possuam caráter difusivo, empregam-se as seguintes representações para tais fluxos análogos a Lei de Fick:

$$\overline{u'c'} = -D_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \quad (75a)$$

$$\overline{v'c'} = -D_y \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \quad (75b)$$

$$\overline{w'c'} = -D_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \quad (75c)$$

Sendo D_x , D_y e D_z denominados coeficientes de difusão turbulenta que, substituídos dentro da equação 74, decorre:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = \\ \frac{\partial}{\partial x} \left[(e_m + D_x) \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(e_m + D_y) \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[(e_m + D_z) \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (76)$$

Os valores dos coeficientes de difusão turbulenta variam no espaço e no tempo, o que traduz respectivamente a existência de turbulência não homogênea e não estacionária, ainda que, muitas vezes a turbulência seja assumida como isotrópica. Em geral, estes coeficientes não dependem exclusivamente do fluido e do constituinte, mas sim refletem o efeito das características hidrodinâmicas turbulentas no transporte deste constituinte.

Considerando, como supracitado, que a difusão molecular em regiões marinhas não possui significância no transporte de um dado constituinte quando comparada com a difusão turbulenta, é comum eliminar o coeficiente de difusão molecular e_m da equação 60:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right) \quad (77)$$

Ressalta-se a ampla semelhança quando se depara a equação de difusão molecular (equação 59) com a equação de difusão turbulenta (77). A diferença surge do fato que a equação 59 trabalha com valores instantâneos de velocidade e concentração, enquanto que, antagonicamente, a equação 77 considera apenas os valores médios. Além, obviamente, de uma utilizar o coeficiente de difusão molecular (59) e outra o coeficiente de difusão turbulenta (77).