MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/08.24.19.24-TDI

MODELO NUMÉRICO PARA LIBERAÇÕES DE ÓLEO E GÁS EM ÁGUAS PROFUNDAS: VALIDAÇÃO E APLICAÇÕES EM VAZAMENTOS HIPOTÉTICOS

Luciana de Freitas Tessarolo

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, orientada pelo Dr. Valdir Innocentini, aprovada em 23 de agosto de 2017.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3PGB5GL>

INPE
São José dos Campos
2017

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Gabinete do Diretor (GB)
Serviço de Informação e Documentação (SID)
Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/6921
E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):
Presidente:
Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Membros:
Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)
Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)
Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)
Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)
Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)
Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)
BIBLIOTECA DIGITAL:
Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)
REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)
EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:
Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)
André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/08.24.19.24-TDI

MODELO NUMÉRICO PARA LIBERAÇÕES DE ÓLEO E GÁS EM ÁGUAS PROFUNDAS: VALIDAÇÃO E APLICAÇÕES EM VAZAMENTOS HIPOTÉTICOS

Luciana de Freitas Tessarolo

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, orientada pelo Dr. Valdir Innocentini, aprovada em 23 de agosto de 2017.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3PGB5GL>

INPE
São José dos Campos
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Tessarolo, Luciana de Freitas.

T284m Modelo numérico para liberações de óleo e gás em águas profundas: validação e aplicações em vazamentos hipotéticos / Luciana de Freitas Tessarolo. – São José dos Campos : INPE, 2017.

xxxiv + 222 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/08.24.19.24-TDI)

Tese (Doutorado em Meteorologia) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

Orientador : Dr. Valdir Innocentini.

1. Vazamento de óleo e gás. 2. Modelo de vazamento de óleo e gás. 3. Plumas subaquáticas. 4. Jatos e plumas de óleo e gás. 5. Óleo e gás em águas profundas. I.Título.

CDU 551.46:504.5

Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Aluno (a): ***Luciana de Freitas Tessarolo***

Título: "MODELO NUMÉRICO PARA LIBERAÇÕES DE ÓLEO E GÁS EM ÁGUAS PROFUNDAS: VALIDAÇÃO E APLICAÇÕES EM VAZAMENTOS HIPOTÉTICOS".

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de ***Doutor(a)*** em

Meteorologia

Dra. Chou Sin Chan

Presidente / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Valdir Innocentini

Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Luciano Ponzi Pezzi

Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Marcelo Montenegro Cabral

Convidado(a) / PRO-OCEANO / Rio de Janeiro - RJ

Dr. Fernando Pellon de Miranda

Convidado(a) / PETROBRAS/CENPES / Rio de Janeiro - RJ

Dr. Renato Parkinson Martins

Convidado(a) / PETROBRAS/CENPES / Rio de Janeiro - RJ

Dr. Angelo Sartori Neto

Convidado(a) / PETROBRAS / Rio de Janeiro - RJ

Este trabalho foi aprovado por:

( ) maioria simples

(X) unanimidade

São José dos Campos, 23 de agosto de 2017

"Sem sonhos, as perdas se tornam insuportáveis, as pedras no caminhos se tornam montanhas, os fracassos se transformam em golpes fatais. Mas, se você tiver grandes sonhos, seus erros produzirão crescimento, seus desafios produzirão oportunidades, seus medos produzirão coragem."

AUGUSTO CURY

A meus amados pais e a meu amado irmão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço infinitamente a Deus pelo dom da vida e a Nossa Senhora pelas bênçãos concedidas a cada dia. Obrigada por me concederem saúde, sabedoria e força para não desistir frente às dificuldades e por estarem sempre a minha frente para me guiar, a meu lado para me acompanhar, atrás de mim para me proteger, dentro de mim para me consolar e acima de mim para me abençoar!

A meus amados pais, Augusto e Regina, obrigada pelos ensinamentos de vida, pela oportunidade de estudo e pelo apoio incondicional em todos os momentos. A meu irmão, Augusto Júnior, obrigada pela força, pelo apoio e por cuidar de nossa família nas horas em que não estive presente. Vocês são a minha vida... Amo vocês eternamente!

A minha avó, Lúcia, meus tios e meus primos, agradeço pelo carinho, pela torcida e pelo incentivo de sempre!

Ao meu orientador, Dr. Valdir Innocentini. Obrigada por ter embarcado comigo nesta nova área, pelo apoio e pela ajuda em todos os momentos, pela dedicação e pela atenção, pelos ensinamentos e pela paciência ao longo desse período! Você é um exemplo, um grande mestre!

Ao meu querido amigo-companheiro de todas as horas, Iury. Obrigada pela presença constante, pelas valiosas opiniões e correções ao longo de todo o trabalho, pelo incentivo e pela força em todos os momentos!

À minha querida amiga-dupla de todos os momentos, Núria. Obrigada pelo incentivo, pela ajuda, pela presença constante e pelas horas de conversa. Um parceria da faculdade para a vida!

À minha querida amiga, Aline. Obrigada pela companhia, pela troca de experiências e pelos divertidos momentos na república! Tenho fé que logo logo você estará retomando suas atividades e finalizando seu doutorado! #somostodosAline

Aos meus queridos amigos: Marília, Madeleine, Fernanda, Déia, Thaís, Diego, Paulinho e sua família. Obrigada pela força, pelas conversas e pelos momentos de descontração!

Aos meus queridos amigos do Espírito Santo, que, mesmo distantes, estão sempre muito presentes. Obrigada pela torcida e pelos maravilhosos momentos quando estamos juntos!

A todos que passaram pela moradia 175A, agradeço por toda a companhia e pelos divertidos momentos que passamos juntos!

Aos demais alunos de mestrado e de doutorado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, obrigada pelas conversas nos corredores e pela torcida! A todas as queridas da Secretaria, obrigada pelo apoio e pela ajuda de sempre!

Aos pesquisadores Dr. Øistein Johansen, Dr. Poojitha D. Yapa e Dr. Scott A. Socolofsky. Agradeço pela atenção e por esclarecerem inúmeras dúvidas ao longo do trabalho!

Aos membros da banca examinadora: Dra. Chou Sin, Dr. Luciano Ponzi Pezzi, Dr. Marcelo Montenegro Cabral, Dr. Fernando Pellon de Miranda, Dr. Renato Parkinson Martins e Dr. Angelo Sartori Neto. Obrigada pela avaliação minuciosa do trabalho e pelas valiosas sugestões!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), agradeço pelo auxílio financeiro concedido durante o doutorado.

RESUMO

O crescimento da produção mundial de petróleo e gás natural é motivo de atenção devido ao risco de ocorrerem acidentes que resultem em consequências danosas para a população, para a economia e para o meio ambiente. Uma importante ferramenta que pode ser utilizada para auxiliar na elaboração de planos de contingência para o atendimento de emergências envolvendo vazamentos é a modelagem numérica. Através da simulação de diversos cenários, o comportamento da pluma de óleo e gás pode ser determinado, proporcionando agilidade para as tomadas de decisão. Com base nessa importância, o objetivo desse trabalho foi construir um modelo numérico Lagrangiano para determinar o comportamento do óleo e do gás em caso de vazamentos a partir de águas profundas. Nesse modelo, o modo como as gotículas de óleo e as bolhas de gás descrevem sua trajetória e interagem com o meio foi formulado em dois estágios: dinâmico, no qual a dinâmica inicial da mistura de óleo, gás, água e hidrato determina o transporte da pluma, e advectivo-difusivo, no qual processos de advecção e difusão dominam o transporte das partículas após a pluma alcançar o nível de flutuabilidade neutra, onde o estágio dinâmico torna-se negligenciável. Em cada fase, os processos físico-químicos que alteram a massa e a concentração dos componentes da pluma foram considerados. Primeiramente, o modelo numérico foi validado utilizando experimentos de laboratório e de campo, avaliando isoladamente os processos de entranhamento de água, formação/dissolução/decomposição de hidrato, dissolução de gás e óleo, e escape do gás a partir da pluma. Para todos os parâmetros analisados, os resultados fornecidos pelo modelo concordaram de forma satisfatória com os valores observados. Em seguida, para avaliar o modelo considerando os processo combinados, um experimento com descargas reais de plumas de óleo/gás/água a partir de águas profundas foi simulado, sendo obtidas trajetórias semelhantes àquelas observadas. Após a validação do modelo, foram realizadas simulações de vazamentos hipotéticos de óleo e gás em poços atualmente em fase de produção nos Campos de Frade - Bacia de Campos e de Lula - Bacia de Santos. Em cada poço, foram simuladas descargas nos meses de Janeiro/2016 e Julho/2016, a fim de se verificar o efeito da variação sazonal do meio no comportamento da pluma. Os resultados mostraram que as trajetórias do óleo e do gás seguiram a direção das correntes oceânicas. Para os experimentos no Campo de Frade (Exps. CF-JAN e CF-JUL), as maiores gotículas de óleo foram as primeiras a alcançar a superfície, 2 h após o início da descarga, enquanto que as menores ascenderam de forma mais lenta, emergindo após $6,7$ h. Desde o fundo do mar até $z = -300$ m, o óleo deslocou-se para Noroeste. Acima dessa profundidade, as gotículas seguiram para as direções Sudeste e Sudoeste, respectivamente, nos Exps. CF-JAN e CF-JUL, influenciadas pela inversão das correntes oceânicas. Nos dois casos simulados, 6% da massa inicial do óleo foram dissolvidas no meio durante seu

deslocamento na coluna de água. O comportamento das bolhas de gás em ambos os experimentos foi bastante semelhante. O gás contido nas bolhas foi completamente convertido em cristais de hidrato logo nos primeiros minutos. As bolhas seguiram a direção Noroeste, atingindo a profundidade máxima de $z = -545$ m e tendo a massa de gás completamente dissolvida no meio em um intervalo de 2 h. Nos dois experimentos no Campo de Lula (Exps. CL-JAN e CL-JUL), enquanto as gotículas maiores levaram cerca de $2,6$ h para chegar em superfície, as de menor tamanho afloraram $7,6$ h após o início da liberação. No Exp. CL-JAN (CL-JUL), o óleo deslocou-se para Noroeste (Sudoeste) até $z = -600$ m ($z = -400$ m), mudando para Sudeste (levemente para Noroeste) acima dessa profundidade, seguindo as variações na direção das correntes. Ao computar a dissolução do óleo na coluna de água, verificou-se que $9,3$% da massa inicial foram perdidas para o meio. Nessas duas simulações no Campo de Lula, a cobertura de hidrato também foi rapidamente formada ao redor das bolhas de gás. As bolhas deslocaram-se para Noroeste (Sudoeste) no Exp. CL-JAN (CL-JUL) e não afloraram em superfície. O gás foi completamente dissolvido no meio em um intervalo de $2,95$ h e a profundidade máxima alcançada pelas bolhas foi $z = -611$ m ($z = -576$ m).

Palavras-chave: Vazamento de óleo e gás. Modelo de vazamento de óleo e gás. Plumas subaquáticas. Jatos e plumas de óleo e gás. Óleo e gás em águas profundas.

NUMERICAL MODEL FOR OIL AND GAS RELEASES FROM DEEPWATER: VALIDATION AND APPLICATIONS IN HYPOTHETICAL BLOWOUTS

ABSTRACT

The growth of the world production of oil and natural gas increases the risk of accidents resulting in harmful consequences for the population, the economy and the environment. An important tool that can be used to elaborate contingency plans for the emergency treatment involving blowouts is the numerical modeling. From the simulation of several scenarios, the behavior of the oil and gas plume can be determined, providing agility in the decision making. Motivated by these necessities, the objective of this research was to build a Lagrangian numerical model to assess the behavior of the oil and gas in case of deepwater blowouts. In this model, how the oil droplets and gas bubbles describe their trajectory and interact with the environment was formulated in two stages: dynamic, in which the initial dynamics of the mixture of oil, gas, water and hydrate determines the plume transport, and advection-diffusion, in which advection and diffusion processes govern the particles transport after the plume reaches the neutral buoyancy level, where the dynamic stage becomes negligible. In each phase, the physical-chemical processes that change the mass and the concentration of the plume components were considered. First, the numerical model was validated using laboratory and field experiments, evaluating separately the processes of entrainment of water, formation/dissolution/decomposition of hydrate, oil and gas dissolution, and separation of gas from the plume. For all the analyzed processes, the model reproduced satisfactorily the observations. Afterwards, all processes were considered in an experiment simulating real deepwater discharges of oil/gas/seawater, and the trajectories obtained were very similar to those observed. After the model validation, simulations of hypothetic blowouts of oil and gas from oil wells currently in phase of production in Frade Oil Field - Campos Basin and Lula Oil Field - Santos Basin were performed. In each oil well, discharges were simulated on January/2016 and July/2016, in order to verify the effects of the seasonal variation of the environment conditions on the plume behavior. The results showed the oil and gas trajectories following the direction of the ocean currents. For the experiments in Frade Oil Field (Exps. CF-JAN and CF-JUL), the biggest oil droplets were the first to reach the surface, 2 h after the beginning of the discharge, while the smallest rose slowly, emerging after 6.7 h. From the sea floor to $z = -300$ m, the oil moves toward the Northwest. Above this depth, the droplets flowed Southeastward and Southwestward in Exps. CF-JAN and CF-JUL, respectively, due to ocean currents variations. In these two experiments, 6% of the initial mass of oil were dissolved into the environment. The behavior of the gas bubbles in both experiments was very similar. The gas inside the bubbles was completely converted in hydrate crystals in the first few minutes. The bubbles flowed Northwestward, reaching the maximum depth of $z = -545$ m and their gas mass was completely dissolved into the environment in 2 h. For the two experiments in Lula Oil Field (Exps. CL-JAN and CL-JUL), while the biggest

oil droplets spent about 2.6 h to reach the surface, the smallest emerged 7.6 h after the beginning of the discharge. In Exp. CL-JAN (CL-JUL), the oil moved toward the Northwest (Southwest) until $z = -600$ m ($z = -400$ m), changing toward the Southeast (lightly toward the Northwest) above this depth, following the currents direction. About 9.3% of the initial mass were lost to the environment. In these two simulations in Lula Oil Field, hydrate shells were formed quickly around the gas bubbles. In Exp. CL-JAN (CL-JUL), the bubbles flowed Northwestward (Southwestward) and were fully dissolved into the environment in 2.95 h and the maximum depth reached by the bubbles was $z = -611$ m ($z = -576$ m).

Keywords: Oil and gas blowout. Model for oil and gas blowout. Underwater plumes. Jets and plumes of oil and gas. Oil and gas in deepwater.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

2.1 Cenário esquemático do comportamento da pluma em águas profundas. 18
2.2 Valores de NFN para diferentes profundidades de liberação de plumas com e sem presença de hidrato. 20
2.3 Separação do gás a partir da pluma. 22
2.4 Processos que alteram as características da pluma e de seus componentes. 24
2.5 Contribuição dos três termos que compõem o entranhamento forçado. 28
2.6 Estrutura esquemática de um hidrato. 30
2.7 Esquema de uma bolha de gás com uma cobertura de hidrato. 33
2.8 Comportamento da pluma em um ambiente com velocidade horizontal. 47
2.9 Trajetória de plumas líquido/gás em diferentes meios. 48
2.10 Bacias sedimentares brasileiras marítimas e terrestres. 50
2.11 Localização das Bacias de Campos e Santos. 51
2.12 Comportamento sazonal da ASAS. 53
2.13 Passagem de frente fria ao largo da Região Sudeste do Brasil. 55
2.14 Representação esquemática das correntes oceânicas superiores no Oceano Atlântico Sul. 56
2.15 Representação esquemática das correntes oceânicas nas profundidades intermediárias do Oceano Atlântico Sul. 57
2.16 Diagrama T_a-S_a espalhado para a Bacia de Campos. 60
2.17 Diagrama T_a-S_a espalhado para a Bacia de Santos. 61
2.18 Esquema do meandramento da Corrente do Brasil. 63

3.1 Diagrama esquemático da trajetória da pluma. 66
3.2 Ilustração da separação do gás a partir da pluma principal. 78

4.1 Evolução das propriedades da pluma ao longo de sua trajetória horizontal. 90
4.2 Trajetórias simuladas e observadas de plumas líquidas em meio não-estratificado e sem corrente. 94
4.3 Trajetórias simuladas e observadas de plumas líquidas em meio estratificado e sem corrente. 95
4.4 Trajetórias simuladas e observadas de plumas líquidas em meio não estratificado e com corrente. 96

4.5 Trajetórias simuladas e observadas de plumas líquidas em meio estratificado e com corrente. 97
4.6 Perfis de velocidade e trajetórias simulados e observados para plumas gasosas. 100
4.7 Trajetórias simuladas e observadas de plumas contendo líquido e gás. 101
4.8 Curva de equilíbrio de fase e taxa de reação para a formação de hidrato.103
4.9 Evolução do consumo de gás na etapa de crescimento de hidrato. . . 104
4.10 Dissolução de cristais de NaCl em água. 105
4.11 Evolução da liberação de gás metano na etapa de decomposição de hidrato. 106
4.12 Velocidade de ascensão de bolhas de gás. 110
4.13 Velocidade de ascensão de bolhas de gás com cobertura de hidrato. . 111
4.14 Velocidade terminal de gotículas líquidas. 113
4.15 Coeficientes de difusão e de transferência de massa de gases em água.115
4.16 Solubilidade do gás metano em água. 116
4.17 Dissolução de bolhas de gás metano. 118
4.18 Difusividade de hidrocarbonetos em água. 120
4.19 Transferência de massa para líquidos em água. 121
4.20 Dissolução de gotículas de líquido em água. 122
4.21 Separação de bolhas de gás a partir da pluma. 124
4.22 Como na Figura 4.21. 125
4.23 Como na Figura 4.21. 126
4.24 Perfil da pluma de óleo e gás para o Exp. A5.1. 129
4.25 Perfil da pluma de óleo e gás para o Exp. A5.2. 131
4.26 Perfil da pluma de gás e água do mar para o Exp. B5.1. 132
4.27 Perfil da pluma de óleo e gás para Exp. B5.2. 134

5.1 Localização dos Campos de Frade e de Lula. 136
5.2 Localização dos poços PFRBC e PLLBS. 137
5.3 Diagrama espalhado temperatura-salinidade para o Campo de Frade. 143
5.4 Perfis verticais de temperatura, salinidade e densidade para o Campo de Frade. 144
5.5 Evolução temporal das velocidades zonal e meridional no Campo de Frade para Janeiro/2016. 146
5.6 Evolução temporal das velocidades zonal e meridional no Campo de Frade para Julho/2016. 148
5.7 Seção vertical da velocidade meridional v_a para o Campo de Frade. . 149
5.8 Perfis da pluma e das gotículas de óleo para os Exps. CF-JAN e CF-JUL em ≈ 2 h. 152

5.9 Perfis da pluma e das gotículas de óleo para os Exps. CF-JAN e CF-JUL em $6,7$ h. 154
5.10 Variação temporal da massa total de óleo durante os Exps. CF-JAN e CF-JUL devido ao processo de dissolução. 156
5.11 Variação temporal da massa de óleo por componente durante o Exp. CF-JAN. 158
5.12 Variação temporal da massa de óleo por componente durante o Exp. CF-JUL. 159
5.13 Perfis da pluma e das bolhas de gás-hidrato para os Exps. CF-JAN e CF-JUL em $\approx 2,3$ h. 161
5.14 Variação temporal da massa de gás durante os Exps. CF-JAN e CF-JUL devido ao processo de dissolução. 163
5.15 Diagrama espalhado temperatura-salinidade para o Campo de Lula. . 165
5.16 Perfis verticais de temperatura, salinidade e densidade para o Campo de Lula. 167
5.17 Evolução temporal das velocidades zonal e meridional no Campo de Lula para Janeiro/2016. 168
5.18 Evolução temporal das velocidades zonal e meridional no Campo de Lula para Julho/2016. 170
5.19 Seção vertical da velocidade meridional v_a para o Campo de Lula. . . 171
5.20 Perfis da pluma e das gotículas de óleo para os Exps. CL-JAN e CL-JUL em $\approx 2,6$ h. 174
5.21 Perfis da pluma e das gotículas de óleo para os Exps. CL-JAN e CL-JUL em $\approx 7,6$ h. 176
5.22 Variação temporal da massa total de óleo durante os Exps. CL-JAN e CL-JUL devido ao processo de dissolução. 177
5.23 Variação temporal da massa de óleo por componente durante o Exp. CL-JAN. 179
5.24 Variação temporal da massa de óleo por componente durante o Exp. CL-JUL. 180
5.25 Perfis da pluma e das bolhas de gás-hidrato para os Exps. CL-JAN e CL-JUL em $\approx 2,95$ h. 182
5.26 Variação temporal da massa de gás durante os Exps. CL-JAN e CL-JUL devido ao processo de dissolução. 184

A.1 Condições do meio obtidas durante a descarga de óleo e gás no experimento *DeepSpill*. 215
A.2 Conclusão. 216

A.3 Condições do meio obtidas durante a descarga de gás e água do mar no experimento *DeepSpill*. 217
A.4 Conclusão. 218

LISTA DE TABELAS

Pág.

2.1 Caracterização geral do conjunto de produtos da destilação. 8
2.2 Constituintes do gás natural. 8
2.3 Propriedades típicas do óleo. 11
2.4 Correlação para R_e como função de N_D^a e W^b 44

4.1 Experimentos numéricos para avaliar o processo de entranhamento de água em plumas contendo líquido e/ou gás. 91
4.2 Experimentos numéricos para avaliar a velocidade de ascensão das bolhas de gás. 107
4.3 Experimentos numéricos para avaliar a dissolução de bolhas de gás. 117
4.4 Experimentos numéricos para avaliar a separação de bolhas de gás. . 123
4.5 Experimentos numéricos para avaliar o modelo computando diversos processos em conjunto. 127

5.1 Descrição dos cenários de vazamento simulados. 138

B.1 Propriedades médias dos pseudo-componentes utilizadas para especificar a composição do óleo no modelo numérico. 219
B.2 Composição do óleo utilizada nas simulações de vazamento no Campo de Frade e de Lula. 220
B.3 Distribuição do diâmetro das partículas e suas respectivas porcentagens volumétricas. 221
B.4 Parâmetros utilizados nas simulações para hidrato de metano. 222

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_c	–	Termo de correção na área devido à curvatura da pluma
A_p	–	Termo de área projetada
A_r	–	Termo de correção na área devido ao crescimento do raio
ACAS	–	Água Central do Atlântico Sul
ACS	–	Água Circumpolar Superior
AIA	–	Água Intermediária Antártica
ANP	–	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	–	*American Petroleum Institute*
ASAS	–	Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul
AT	–	Água Tropical
APAN	–	Água Profunda do Atlântico Norte
CB	–	Corrente do Brasil
CCOI	–	Corrente de Contorno Oeste Intermediária
CCOP	–	Corrente de Contorno Oeste Profunda
CDOG	–	*Comprehensive Deepwater Oil and Gas*
CF	–	Corrente de Falkland
CF-JAN	–	Simulação no período de verão para o Campo de Frade
CF-JUL	–	Simulação no período de inverno para o Campo de Frade
CH_4	–	Metano
CL-JAN	–	Simulação no período de verão para o Campo de Lula
CL-JUL	–	Simulação no período de inverno para o Campo de Lula
CNBI	–	Corrente Norte do Brasil Intermediária
CO_2	–	Dióxido carbônico
CORJET	–	*Cornell Buoyant Jet Integral Model*
CORMIX	–	*Cornell Mixing Zone Expert System*
FAD	–	Estágio advectivo-difusivo da pluma
FD	–	Estágio dinâmico da pluma
HAP	–	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
H_2S	–	Ácido sulfídrico
JETLAG	–	*Lagrangian Jet Model*
MEGADEEP	–	*MEthane GAs DEEPwater*
NaCl	–	Cloreto de sódio
NFN	–	Nível de flutuabilidade neutra
PETROBRAS	–	Petróleo Brasileiro S.A.
PFRBC	–	Poço 7FR25HPRJS localizado na Bacia de Campos
PL	–	Parcela Lagrangiana
PLLBS	–	Poço 9LL2RJS localizado na Bacia de Santos
SG	–	Gravidade específica
TAMOC	–	*Texas A&M Oilspill Calculator*
VC	–	Volume de controle

LISTA DE SÍMBOLOS

a – Constante dada por Vysniauskas e Bishnoi (1983) [K^{Θ}]
A_{bg} – Área superficial de uma bolha de gás [m^2]
A_{gVC} – Área transversal da região ocupada pelo gás [m^2]
A_h – Área superficial da partícula de hidrato [m^2]
$A_{h,0}$ – Área total da interface água-gás [m^2]
A_{go} – Área superficial da gotícula de óleo [m^2]
A_{VC} – Área transversal da região ocupada por VC [m^2]
b – Raio de VC [m]
b_0 – Raio de abertura no ponto de liberação [m]
B – Fluxo de flutuabilidade cinemática da pluma [m^4/s^3]
B_0 – Fluxo de flutuabilidade cinemática inicial da pluma [m^4/s^3]
$C_{a,0}$ – Concentração molar do ambiente [mol/m^3]
C_c – Concentração do soluto no cristal a ser dissolvido [mol/m^3]
C_D – Coeficiente de arrasto
C_f – Concentração do soluto no meio [mol/m^3]
C_g – Concentração do gás [mol/m^3]
$C_{g,a}$ – Concentração do gás dissolvido no meio [mol/m^3]
$C_{g,ds}$ – Concentração do gás dissolvido no meio [mol/m^3]
$C_{g,h}$ – Concentração do gás no cristal de hidrato [mol/m^3]
$C_{g,int}$ – Concentração do gás na interface água-hidrato [mol/m^3]
$C_{g,0}$ – Concentração do gás na interface gás-hidrato [mol/m^3]
C_{int} – Concentração na saturação do soluto na interface [mol/m^3]
$C_{oj,ds}$ – Concentração do pseudo-componente "j" dissolvido no meio [kg/m^3]
C_p – Concentração volumétrica da partícula na coluna de água [kg/m^3]
C_{pa} – Calor específico da água dentro de VC à pressão constante [J/kg·K]
$C_{pa,e}$ – Calor específico do meio à pressão constante [J/kg·K]
C_{pg} – Calor específico do gás à pressão constante [J/kg·K]
C_{ph} – Calor específico do hidrato à pressão constante [J/kg·K]
C_{po} – Calor específico do óleo à pressão constante [J/kg·K]
C_s – Concentração molar da solução salina [mol/L]
C_1 – Coeficiente para a equação de K_{mg}
d_{bg} – Diâmetro da bolha de gás [cm]
d_{go} – Diâmetro da gotícula de óleo [m]
$d_{go,0}$ – Diâmetro da gotícula de óleo no ponto de descarga[m]
d_p – Diâmetro da partícula [m]
d_0 – Diâmetro inicial do cristal [m]
D – Coeficiente de difusividade do soluto no meio [m^2/s]
D_c – Diâmetro crítico da partícula [m]
$D_{g,a}$ – Coeficiente de difusividade de um gás em um líquido [cm^2/s]
$D_{g,ef}$ – Coeficiente de difusividade efetiva do gás [m^2/s]

$D_{o,a}$ – Coeficiente de difusividade do óleo na água [cm^2/s]
D_{px} – Coeficiente de difusividade da partícula na água na direção x [m^2/s]
D_{py} – Coeficiente de difusividade da partícula na água na direção y [m^2/s]
D_{pz} – Coeficiente de difusividade da partícula na água na direção z [m^2/s]
D_0 – Diâmetro do ponto de descarga [m]
E_c – Coeficiente de entranhamento por cisalhamento
E_f – Coeficiente de entranhamento forçado
f – Fração de gás que permanece em VC
$f_{g,ds}$ – Fugacidade do gás dissolvido [MPa]
$f_{g,eq}$ – Fugacidade do gás na condição de equilíbrio triplo hidrato-água-gás [MPa]
f_g – Fugacidade do gás na fase gasosa [MPa]
$f_{g,int}$ – Fugacidade do gás na temperatura da interface água-hidrato e na pressão ambiente [MPa]
F_c – Fluxo composicional a partir do cristal [mol/m^{2}s]
F_{def} – Fator de deformação da partícula
F_{fric} – Fator de fricção
F_{Moj} – Fração molar do componente "j" na gotícula de óleo
Fr – Número de Froude utilizado no modelo de Jirka (2004)
Fr_L – Número de Froude densimétrico local
F_{Vo} – Fração volumétrica das gotículas de óleo de diâmetro "i"
F_1 – Constante de proporcionalidade
g – Aceleração gravitacional [m/s^2]
h – Espessura de VC [m]
h_c – Espessura média da camada imediatamente adjacente à interface hidrato-água [m]
cruzado [m]
H – Constante da Lei de Henry [MPa]
i – Classe de diâmetro da partícula
k – Passo de tempo k-ésimo
k_s – Coeficiente de salgamento [kg/mol]
K_a – Condutividade térmica do ambiente [W/m·K]
$K_{h,dc}$ – Constante de taxa de decomposição [mol/m^2·MPa·s]
$K^0_{h,dc}$ – Constante de taxa de decomposição intrínseca [mol/m^2·MPa·s]
$K_{h,f}$ – Constante de taxa de formação de hidrato [mol/m^2·MPa·s]
K_{mg} – Coeficiente de transferência de massa do gás [m/s]
K_{mo} – Coeficiente de transferência de massa por dissolução do óleo [m/s]
l – Distância relativa entre a região ocupada pelas bolhas e o centro de VC [m]
L_e – Escala de comprimento que descreve a descarga da pluma [m]
$L_{e,M}$ – Escala de comprimento de momentum [m]
$L_{e,F}$ – Escala de comprimento de flutuabilidade [m]

m_a – Massa total de água em VC [kg]
$m_{a,e}$ – Massa de água entranhada em VC [kg]
$m_{a,h}$ – Massa de água envolvida nos processos de formação/dissolução/ decomposição de hidrato [kg]
m_{bg} – Massa de uma bolha de gás [kg]
m_g – Massa total de gás em VC [kg]
$m_{g,b}$ – Massa total de gás em VC na forma de bolhas [kg]
$m_{g,bh}$) – Massa total de gás que permanece na bolha, estando ou não na forma de hidrato [kg]
$m_{g,ds}$ – Massa total de gás em VC na forma dissolvida [kg]
m_{gt} – Massa total inicial de gás, estando ou não na forma de hidrato [kg]
m_h – Massa total de hidrato em VC [kg]
m_l – Massa da parte líquida (óleo + água) de VC [kg]
m_o – Massa total de óleo em VC [kg]
$m_{o,go}$ – Massa total de óleo de cada gotícula [kg]
$m_{o,ds}$ – Massa total de óleo na forma dissolvida [kg]
$m_{o,tg}$ – Massa total de óleo na forma de gotícula [kg]
m_{oj} – Massa total inicial do pseudo-componente "j" no óleo [kg]
$m_{oj,ds}$ – Massa perdida de cada pseudo-componente "j" em cada gotícula [kg]
$m_{oj,go}$ – Massa do pseudo-componente "j" em cada gotícula [kg]
$m_{oj,tg}$ – Massa total do pseudo-componente "j" no óleo [kg]
m_{VC} – Massa total de VC [kg]
M_0 – Fluxo de momentum cinemático inicial do jato [m^4/s^2]
$n_{a,h}$ – Número de mols de água necessário para converter um mol de gás em hidrato [mol de água/mol de gás]
n_{bg} – Número de mols de gás no interior da bolha [mol]
$n_{g,ds}$ – Número de mols do gás dissolvido para cada bolha [mol]
$n_{h,dc}$ – Número de mols de gás liberado na decomposição do hidrato [mol]
$n_{h,ds}$ – Número de mols de gás liberado na dissolução do hidrato [mol]
$n_{h,f}$ – Número de mols do gás consumido na formação/crescimento de hidrato [mol]
$n_{g,h}$ – Número de mols de CH_4 presentes nos cristais de hidrato [mol]
$n_{g,h0}$ – Número de mols de CH_4 presentes nos cristais de hidrato antes de iniciar a decomposição [mol]
N – Frequência de flutuação de Brunt-Vaisälä [s^{-1}]
N_{bg}^i – Número de bolhas de gás de cada classe de diâmetro "i"
N_o^i – Número de gotículas de óleo de cada classe de diâmetro "i"
p_g – Pressão parcial do gás [MPa]
P_a – Pressão ambiente [MPa]
P_e – Número de Peclet
P_g – Centro da área transversal ocupada pelo gás
PM_a – Massa molar da água [kg/kmol]

PM_g – Massa molar do gás [kg/kmol]
PM_h – Massa molar do hidrato [kg/kmol]
PM_o – Massa molar do óleo [kg/kmol]
PM_{oj} – Massa molar do pseudo-componente "j" [kg/kmol]
P_{VC} – Centro da área transversal ocupada por VC
$Q_{a,0}$ – Vazão volumétrica de água no ponto de liberação [m^3/s]
Q_{bg} – Vazão do número de bolhas de gás em VC [s^{-1}]
$Q_{bg,sp}$ – Vazão do número de bolhas de gás que escapam de VC [s^{-1}]
Q_e – Taxa de entranhamento de água ambiente [m^3/s]
Q_{ec} – Entranhamento induzido por cisalhamento [m^3/s]
Q_{ef} – Entranhamento forçado [m^3/s]
Q_{ef*} – Entranhamento forçado estimado inicialmente [m^3/s]
$Q_{g,0}$ – Vazão volumétrica de gás no ponto de liberação [m^3/s]
$Q_{Ma,hdc}$ – Vazão mássica de água liberada na decomposição de hidrato [kg/s]
$Q_{Ma,hds}$ – Vazão mássica de água liberada na dissolução de hidrato [kg/s]
$Q_{Ma,hf}$ – Vazão mássica de água utilizada na formação de hidrato [kg/s]
$Q_{Mg,ds}$ – Vazão mássica de gás perdida por dissolução [kg/s]
$Q_{Mg,hdc}$ – Vazão mássica de gás liberada na decomposição de hidrato [kg/s]
$Q_{Mg,hds}$ – Vazão mássica de gás liberada na dissolução de hidrato [kg/s]
$Q_{Mg,hf}$ – Vazão mássica de gás utilizada na formação de hidrato [kg/s]
$Q_{Mg,sp}$ – Vazão mássica de gás separada de VC [kg/s]
$Q_{Mh,dc}$ – Vazão mássica de hidrato decomposto [kg/s]
$Q_{Mh,ds}$ – Vazão mássica de hidrato dissolvido [kg/s]
$Q_{Mh,f}$ – Vazão mássica de hidrato formado [kg/s]
$Q_{Mh,sp}$ – Vazão mássica de hidrato separada de VC [kg/s]
$Q_{Mo,ds}$ – Vazão mássica de óleo perdida por dissolução [kg/s]
$Q_{Nh,f}$ – Vazão molar de hidrato formado [mol/s]
$Q_{Nh,dc}$ – Vazão molar de hidrato decomposto [mol/s]
$Q_{Nh,ds}$ – Vazão molar de hidrato dissolvido [mol/s]
$Q_{o,0}$ – Vazão volumétrica de óleo no ponto de liberação [m^3/s]
Q_0 – Vazão volumétrica total no ponto de liberação [m^3/s]
r – Distância radial a partir do centro da bolha [m]
r_{bg} – Raio da bolha de gás [m]
r_h – Raio da cobertura de hidrato [m]
r_{go} – Raio da gotícula de óleo [m]
R – Constante universal dos gases [J/mol·K]
R_a – Número de Rayleigh
R_e – Número de Reynolds
s – Distância medida na direção da trajetória [m]
S – Salinidade da pluma [‰]
S_a – Salinidade do meio [‰]
S_c – Número de Schimidt

S_h – Número de Sherwood
S_g – Solubilidade do gás no meio [kg/m^3]
$S_{g,h}$ – Solubilidade do gás no ponto de equilíbrio triplo hidrato-água-gás [mol/m^3]
$S_{g,0}$ – Solubilidade do gás em água pura [kg/m^3]
S_{oj} – Solubilidade do pseudo-componente "j" no meio [kg/m^3]
$S_{oj,0}$ – Solubilidade do pseudo-componente "j" em água pura [kg/m^3]
S_p - Termo que contabiliza as perdas de massa da partícula [kg/m^3·s]
t – Tempo [s]
T – Temperatura da pluma [K]
T_a – Temperatura do ambiente [K]
T_{eq} – Temperatura de equilíbrio na formação de hidrato [K]
T_h – Temperatura entre a interface água-hidrato e o ambiente [K]
$T_{h,int}$ – Temperatura na interface água-hidrato [K]
u – Magnitude da velocidade local de VC na direção x [m/s]
u_a – Magnitude da velocidade do meio na direção x [m/s]
u_{PL} – Magnitude da velocidade da partícula na direção x na fase FAD [m/s]
u' – Magnitude da velocidade da PL na direção x devido à difusão [m/s]
v – Magnitude da velocidade local de VC na direção y [m/s]
v_a – Magnitude da velocidade do meio na direção y [m/s]
v_{Mp} – Volume molar parcial do gás na solução [m^3/mol]
v_{PL} – Magnitude da velocidade da partícula na direção y na fase FAD [m/s]
v' – Magnitude da velocidade da PL na direção y devido à difusão [m/s]
V_{bg} – Volume da bolha de gás [m^3]
V_{gh} – Volume de bolhas de gás com possível cobertura de hidrato [m^3]
V_h – Volume da cobertura de hidrato [m^3]
$V_{h,f}$ – Volume de gás consumido na formação de hidrato [cm^3]
V_l – Volume da parte líquida (óleo + água) de VC [m^3]
V_M – Volume molar no ponto de ebulição do soluto (óleo ou gás) [cm^3/mol]
V_o – Volume da gotícula de óleo [m^3]
$\mathbf{V}$ – Vetor velocidade local de VC [m/s]
$\mathbf{V_a}$ – Vetor velocidade do ambiente [m/s]
$|\mathbf{V_{a,h}}|$ – Magnitude da velocidade horizontal do meio [m/s]
$\mathbf{V_{a||}}$ – Componente do vetor velocidade do ambiente paralela à trajetória da pluma [m/s]
$\mathbf{V_{a\perp}}$ – Componente do vetor velocidade do ambiente perpendicular à trajetória da pluma [m/s]
$\mathbf{V_g}$ – Vetor velocidade da bolha de gás [m/s]
$\mathbf{V}_k^{\perp}$ – Vetor perpendicular ao vetor velocidade da pluma $\mathbf{V}_k$ no plano formado por $\mathbf{V}_k$ e $w_b\mathbf{k}$ [m/s]
$|\mathbf{V_0}|$ – Magnitude da velocidade de descarga no ponto de liberação [m/s]
w – Magnitude da velocidade local de VC na direção z [m/s]

w_a – Magnitude da velocidade do fluxo ambiente na direção z [m/s]
w_{bg} – Magnitude da velocidade de ascensão das bolhas de gás [m/s]
w_{go} – Magnitude da velocidade de ascensão das gotículas de óleo [m/s]
w_p – Magnitude da velocidade de ascensão individual da partícula [m/s]
w_{PL} – Magnitude da velocidade da partícula na direção z na fase FAD [m/s]
w' – Magnitude da velocidade da PL na direção z devido à difusão [m/s]
x – Localização da pluma na direção x na fase FD [m]
$x_{g,CH4}$ – Fração molar de metano dissolvido em água em condições de equilíbrio
x_g – Fração molar do gás dissolvido em água em condições de equilíbrio
x_0 – Localização do ponto de descarga na direção x [m]
x_{PL} – Localização da pluma na direção x na fase FAD [m]
y – Localização da pluma na direção y na fase FD [m]
y_{PL} – Localização da partícula na direção y na fase FAD [m]
y_0 – Localização do ponto de descarga na direção y [m]
z – Localização da pluma na direção z na fase FD [m]
z_{PL} – Localização da partícula na direção z na fase FAD [m]
z_0 – Localização do ponto de descarga na direção z [m]
Z – Fator de compressibilidade do gás
Z_s – Altura que determina o local de transição entre as regiões fracamente e fortemente advectadas [m]
β_g – Fração da seção da área transversal ocupada pelo gás
Γ_h – Constante pré-exponencial aglomerada [$cm^3/cm^2 \cdot s \cdot bar^{\epsilon}$]
ΔE – Energia de ativação [J/mol]
ΔE_a – Energia de ativação para a formação de hidrato [kJ/gmol]
Δt – Passo de tempo [s]
ϵ – Constante dada por Vysniauskas e Bishnoi (1983)
ε_1, ε_2, ε_3 – Números aleatórios distribuídos entre 0 e 1
θ – Ângulo entre o eixo x e a projeção do eixo da pluma com o plano horizontal
θ_0 – Ângulo entre o eixo x e a projeção do eixo da pluma com o plano horizontal no ponto de descarga
Θ – Constante dada por Vysniauskas e Bishnoi (1983)
j – Classe de pseudo-componente do óleo
λ_h – Calor latente de formação de hidrato [J/mol]
μ_a – Viscosidade dinâmica do ambiente [cP]
$\mu_{a,0}$ – Viscosidade dinâmica da água [$N \cdot s/m^2$]
ν_a - Viscosidade cinemática do ambiente [m^2/s]
ρ – Densidade da pluma [kg/m^3]
ρ_0 – Densidade da pluma no ponto de liberação [kg/m^3]
ρ_a – Densidade do meio [kg/m^3]
ρ_{a0} – Densidade do meio no ponto de liberação [kg/m^3]
ρ_g – Densidade do gás [kg/m^3]

ρ_{gh} – Densidade de bolhas de gás com possível cobertura de hidrato [kg/m^3]
ρ_h – Densidade da cobertura de hidrato [kg/m^3]
ρ_l – Densidade da parte líquida (óleo + água) de VC [kg/m^3]
ρ_p – Densidade da partícula [kg/m^3]
σ – Tensão interfacial [N/m]
σ_t – Densidade local reduzida à pressão atmosférica [kg/m^3]
τ_{bg} – Tempo que uma bolha leva para percorrer a espessura h de VC [s]
ϕ – Ângulo que o eixo da pluma faz com o plano horizontal
ϕ_g – Ângulo medido a partir do plano horizontal com o qual o gás se move
ϕ_0 – Ângulo que o eixo da pluma faz com o plano horizontal no ponto de descarga
φ – Parâmetro associado que define a massa molar efetiva do solvente no processo de difusão
Ψ_s – Fator de forma para adaptar o formado não-esférico da bolha de hidrato

SUMÁRIO

Pág.

1 INTRODUÇÃO 1
1.1 Descrição do Problema 1
1.2 Objetivos 5
1.3 Organização da Tese 6

2 FUNDAMENTOS BÁSICOS 7
2.1 O Petróleo 7
2.1.1 Constituintes do Petróleo 8
2.1.2 Propriedades Típicas do Óleo 10
2.1.3 Petróleo e o Ambiente 12
2.2 Vazamento de Óleo Subaquático 15
2.2.1 Liberações em Águas Rasas 16
2.2.2 Liberações em Águas Profundas 18
2.2.2.1 Modelos Numéricos para Vazamentos em Águas Profundas . . . 20
2.3 Processos Físico-Químicos 23
2.3.1 Entranhamento de Água 24
2.3.1.1 Abordagem Euleriana 25
2.3.1.2 Abordagem Lagrangiana 27
2.3.2 Hidratos 29
2.3.2.1 Formação de Hidratos 32
2.3.2.1.1 - Cinética de Formação de Hidratos 32
2.3.2.1.2 - Processo de Transferência de Massa 35
2.3.2.1.3 - Evolução da Temperatura na Interface Água-Hidrato 36
2.3.2.2 Dissolução de Hidratos 37
2.3.2.3 Decomposição de Hidratos 39
2.3.3 Dissolução de Óleo 39
2.3.4 Dissolução do Gás 41
2.3.5 Velocidade de Ascensão de Partículas 43
2.3.6 Separação de Bolhas a partir da Pluma Inclinada 46
2.4 Exploração de Petróleo no Brasil 48
2.5 Padrão das Circulações Oceânica e Atmosférica ao largo das Bacias de Campos e de Santos 50

2.5.1 Características das Bacias Sedimentares 50
2.5.2 Circulação Atmosférica 52
2.5.3 Circulação Oceânica 56

3 DESCRIÇÃO DO MODELO NUMÉRICO 65
3.1 Estágio Dinâmico da Pluma 65
3.1.1 Conservação de Massa no Volume de Controle 67
3.1.1.1 Conservação de Massa de Óleo 67
3.1.1.2 Conservação de Massa de Gás 68
3.1.1.3 Conservação de Massa de Água 71
3.1.1.4 Conservação de Massa de Hidrato 72
3.1.2 Conservação de Momentum 74
3.1.3 Conservação de Calor 74
3.1.4 Conservação de Salinidade 75
3.1.5 Taxa de Entranhamento de Água em VC 75
3.1.6 Volume de Gás deixando a Pluma Inclinada 77
3.1.7 Evolução da Pluma 81
3.2 Estágio de Advecção-Difusão do Óleo e do Gás 82
3.3 Procedimento Numérico 84

4 VALIDAÇÃO DO MODELO NUMÉRICO 87
4.1 Validação dos Processos Físico-Químicos Isoladamente 88
4.1.1 Entranhamento de Água 88
4.1.1.1 Simulações com Plumas Líquidas 93
4.1.1.2 Simulações com Plumas Gasosas 98
4.1.1.3 Simulações com Plumas contendo Líquidos e Gases 99
4.1.2 Hidrato 101
4.1.3 Velocidade de Ascensão de Bolhas/Gotículas 107
4.1.4 Dissolução de Gás 112
4.1.5 Dissolução de Óleo 119
4.1.6 Separação de Bolhas de Gás 121
4.2 Validação dos Processos Físico-Químicos Combinados 125

5 SIMULAÇÃO DE VAZAMENTOS HIPOTÉTICOS DE ÓLEO E GÁS . . 135
5.1 Descrição dos Cenários 135
5.2 Caracterização da Circulação Oceânica na Região de Estudo 139
5.2.1 Determinação das Condições do Meio utilizadas no Modelo Numérico 140
5.3 Resultados das Simulações 141

5.3.1 Campo de Frade - Circulação Oceânica 141
5.3.2 Campo de Frade - Casos CF-JAN e CF-JUL 150
5.3.3 Campo de Lula - Circulação Oceânica 164
5.3.4 Campo de Lula - Casos CL-JAN e CL-JUL 172

6 CONCLUSÃO 185

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 193

APÊNDICE A - CONDIÇÕES DO MEIO DURANTE O EXPERIMENTO *DeepSpill*. 215

APÊNDICE B - CARACTERÍSTICAS DOS COMPONENTES UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES 219
B.1 Composição do Óleo 219
B.2 Distribuição do Diâmetro das Partículas 221
B.3 Propriedades do Hidrato de Metano 222

1 INTRODUÇÃO

1.1 Descrição do Problema

O importante papel desempenhado pelo petróleo e seus derivados na sociedade moderna como uma grande fonte de energia proporciona um aumento de seu consumo, resultando em uma crescente demanda de sua exploração e seu transporte. Segundo o Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2017a), o consumo mundial de petróleo em 2016 totalizou $96,6$ milhões de barris[1]/dia. No mesmo ano, o volume de petróleo produzido no mundo aumentou $0,5$% em relação a 2015, atingindo $92,2$ milhões de barris/dia.

A intensificação das atividades petrolíferas é motivo de grande preocupação devido ao risco de acidentes, os quais provocam uma cadeia de danos envolvendo o meio ambiente e a população local. Os efeitos nocivos aos organismos marinhos envolvem asfixia física causada pelos componentes pesados do óleo e pelos resíduos que sofreram intemperismo[2]; toxidade química devido aos componentes mais leves do óleo; e mudanças ecologicamente importantes resultantes da perda de organismos-chave na comunidade local e da ocupação do ambiente por espécies oportunistas (ITOPF, 2011).

A contaminação da vida marinha acarreta em grandes prejuízos à exploração dos recursos naturais, afetando as atividades de recreação, pesca, maricultura, turismo e as operações industriais costeiras (ITOPF, 2017a). Como o petróleo é composto por complexas misturas de hidrocarbonetos de diversas estruturas moleculares, sua persistência no ambiente depende das características físico-químicas de seus componentes, do volume de óleo derramado e das proporções da mancha, além do hidrodinamismo e da sensibilidade do ecossistema contaminado (MACKAY; MCAULIFFE, 1988).

O primeiro caso conhecido de poluição marinha ocorreu em 1967 devido ao encalhe do petroleiro *Torrey Canyon* em recifes próximos à costa da Inglaterra, que resultou no vazamento de 119.000 m^3 de óleo (CETESB, 2017a). A última ocorrência de grande destaque internacional ocorreu em 2010 nos Estados Unidos, em que 650.000 m^3 de petróleo foram lançados no Golfo do México devido

[1] 1 barril = $0,158987$ m^3 (ANP, 2017a).

[2] Imediatamente após atingir a superfície marinha, o óleo na água está sujeito a uma série de transformações físico-químicas denominadas intemperismo. Esses processos ocorrem em diferentes taxas, são altamente influenciados pela temperatura e dependem do tipo de óleo e das condições do meio (NRC, 2003).

à explosão e ao afundamento da plataforma *Deepwater Horizon* (FINGAS, 2013).

No Brasil, os maiores volumes de óleo derramados estão relacionados a acidentes com navegação, sendo que o primeiro registro foi o vazamento de 66.530 m^3 de petróleo devido à explosão e ao afundamento do navio *Sinclair Petrolore* próximo à Ilha de Trindade (ES) em 1960 (CETESB, 2017b). O registro mais recente de vazamento de petróleo em território brasileiro e de maior repercussão foi o acidente envolvendo o afloramento de 588 m^3 de petróleo no Campo de Frade, na Bacia de Campos, em uma região sob exploração da empresa americana Chevron, ocorrido em novembro/2011 (CABRAL; TEIXEIRA, 2012).

Considerando o grande volume de petróleo consumido e produzido no mundo, a quantidade de derramamentos é bem pequena. Segundo ITOPF (2017b), aproximadamente $5,73$ milhões de toneladas de óleo foram perdidas a partir de acidentes com petroleiros entre 1970 e 2016. Porém, quando os acidentes ocorrem, as consequências e os danos ao ambiente são severos e duradouros. Os vazamentos de pequeno porte são bastante frequentes, mas recebem menos atenção porque nem sempre atingem grandes proporções. No entanto, uma série de acidentes menores também levam a consequências desastrosas (YAPA, 2013).

Diante de um panorama atual repleto de possibilidade de ocorrência de vazamentos, a simulação de cenários que auxiliem a descrever o comportamento da pluma de óleo é uma importante ferramenta que pode ser utilizada na elaboração mais rápida e eficiente de um planejamento de controle de emergência em situações de risco. Nesse contexto, a modelagem numérica pode ser utilizada para a elaboração de estudos e da gestão ambiental de atividades ligadas ao petróleo (IBAMA, 2002).

Com as previsões fornecidas pelos modelos, podem ser antecipadas informações importantes, como o tempo gasto pelo óleo para atingir a superfície e sua localização aproximada; se o gás alcançará ou não a superfície; e a quantidade de componentes dissolvidos no ambiente (DASANAYAKA; YAPA, 2009). Assim, as estratégias de contingência e respostas emergenciais que minimizem os danos ambientais podem ser estabelecidas, facilitando a tomada de decisão em caso de vazamentos reais (YAPA, 2013).

O transporte do óleo e seu armazenamento próximo a corpos d'água são as principais fontes de derramamento superficial, enquanto que as atividades de

perfuração e os oleodutos subaquáticos, bem como as exsudações no assoalho oceânico, são alguns dos responsáveis por vazamentos bem abaixo da superfície (NRC, 2003).

Após ser liberado em superfície, o óleo está sujeito a vários processos físico-químicos (espalhamento, evaporação, dispersão, dissolução, emulsificação, foto-oxidação, biodegradação, sedimentação) (LEHR, 2002). Já em liberações subsuperficiais, o comportamento do óleo torna-se diferente. O óleo pode ser deslocado por longas distâncias antes de chegar à superfície, fato esse que dificulta seu rastreamento e permite que haja tempo suficiente para que uma maior quantidade de componentes solúveis seja dissolvida no ambiente (NRC, 2003).

Quando o óleo e/ou gás oriundos de vazamentos subaquáticos são descarregados no ambiente sob alta pressão, comportam-se como uma pluma/jato formada por inúmeras gotículas e/ou bolhas, que ascendem na coluna de água. Durante essa ascensão, há entranhamento de fluido ambiente na estrutura da pluma, tendendo a diminuir sua flutuação. À medida que a pluma alcança a superfície, formará um filme fino de óleo, o qual estará sujeito aos processos intempéricos. Na presença de correntes oceânicas, a pluma tende a curvar-se, tornando possível a separação das partículas de óleo e gás da estrutura principal (ZHENG et al., 2002). Quando os vazamentos ocorrem em águas profundas[3], outros processos mais complexos precisam ser considerados (NRC, 2003). O comportamento do gás torna-se não-ideal, a dissolução das partículas tende a aumentar e há a possibilidade de formação de hidrato, um aglomerado sólido formado por gás e água (YAPA et al., 2001).

As características hidrodinâmicas e termohalinas do ambiente no qual ocorre o vazamento também desempenham um importante papel no comportamento da pluma. Devido à interação com o meio, a pluma pode diminuir gradualmente sua velocidade; curvar-se, levando à separação das bolhas de gás; e seguir uma trajetória que desloque suas partículas para grandes distâncias em relação ao local da descarga.

O aumento da exploração e da produção de petróleo e gás em águas profundas

[3] As medidas de profundidade do mar, que correspondem à distância vertical entre a superfície do mar e o solo marinho, para as atividades de exploração do petróleo são classificadas em: águas rasas - nível de até 300 m; águas profundas - entre 300 m a 1500 m; e águas ultraprofundas - nível acima de 1500 m (MORAIS, 2013).

torna cada vez mais necessário o desenvolvimento de modelos numéricos que simulem o comportamento das gotículas e das bolhas quando liberadas nessas profundidades. Alguns dos modelos utilizados para simular a trajetória da pluma a partir de vazamentos subaquáticos são CDOG (ZHENG et al., 2002), MEGADEEP (YAPA et al., 2010), *DeepBlow* (JOHANSEN, 2000), OILMAP (SPAULDING et al., 2000) e TAMOC (DISSANAYAKE et al., 2015). A combinação entre imagens de satélite, que podem identificar manchas de óleo na superfície do mar, e modelagem inversa, que simula a trajetória do óleo retornando no tempo e no espaço a partir da superfície até sua origem no fundo do mar, também está sendo utilizada para estimar remotamente áreas de exsudação natural de óleo no leito marinho (MANO et al., 2011).

No Brasil, é fato que a descoberta das reservas de petróleo e gás na região do Pré-Sal[4] a partir de 2006 aumentou de forma significativa a exploração desses recursos naturais. Juntamente com esse ganho econômico, surgem os grandes desafios tecnológicos desse tipo de atividade: a existência de jazidas com alto teor de gás carbônico (CO_2) e gás sulfídrico (H_2S), os quais são potencialmente corrosivos ao aço utilizado na fabricação dos equipamentos; além da alta pressão hidrostática das águas profundas sob os equipamentos e as baixas temperaturas (MORAIS, 2013). Tendo em vista a complexidade inerente ao processo de produção de petróleo, o crescimento dessas atividades em território brasileiro torna cada vez mais evidente a preocupação com as liberações acidentais de óleo e gás.

Na Região Sudeste brasileira, estão localizadas as maiores reservas provadas[5] de petróleo e gás do país (ANP, 2017a). No ano de 2016, as Bacias de Campos e de Santos representaram cerca de $87,3$% da produção nacional total (ANP, 2017c). Logo, entender o padrão de circulação oceânica ao largo dessa região torna-se relevante para a elaboração dos planos de contingência em situações de vazamentos, já que as condições do meio exercem influência sob a trajetória

[4] A camada do Pré-Sal consiste em um conjunto de rochas com grande potencial para gerar e acumular petróleo localizadas em águas ultraprofundas. Essas rochas estendem-se por baixo de uma extensa camada de sal, a qual pode atingir espessura de até 2000 m. Dessa forma, a distância entre a superfície do mar e os reservatórios de petróleo pode alcançar cerca de 7000 m. No litoral brasileiro, as rochas do Pré-Sal compreendem uma faixa com até 200 km de largura, estendendo-se do litoral sul do Estado do Espírito Santo até o Estado de Santa Catarina (PETROBRAS, 2017b).

[5] Existem três tipos de reserva que representam o petróleo que pode ser extraído economicamente pelos processos existentes. As reservas provadas são aquelas cuja existência é considerada de alta certeza. Já as prováveis são de média certeza, enquanto que as possíveis são de baixa certeza (PETROBRAS, 2010b).

da pluma.

Diante dessa relevante questão, esse trabalho propôs construir um modelo numérico para estimar o comportamento da pluma de óleo e gás em uma situação de vazamento subaquático e simular cenários hipotéticos tendo como locais de descarga inicial da pluma poços atualmente em fase de produção no Brasil. Reforça-se à justificativa da realização desse trabalho o fato de que, no Brasil, não há pesquisas públicas relacionadas à modelagem de liberações de óleo e gás a partir de águas profundas, apesar do país apresentar grande atividade exploratória de petróleo nessas profundidades.

1.2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo principal construir um modelo numérico para simular a trajetória da pluma de óleo e gás em caso de vazamentos em águas profundas. Os objetivos específicos são:

- Validar os parâmetros do modelo através de simulações numéricas de experimentos de laboratório e de campo, comparando os resultados obtidos em cada teste com observações;

- Estudar os efeitos dos processos físico-químicos (entranhamento de água, formação/dissolução/decomposição de hidrato, dissolução de óleo e gás, separação do gás) no deslocamento da pluma;

- Simular a ocorrência de vazamentos hipotéticos de óleo e gás a partir de poços localizados no Campo de Frade - Bacia de Campos e no Campo de Lula - Bacia de Santos, considerando diferentes condições oceânicas;

- Caracterizar os campos de corrente, temperatura e salinidade nas proximidades dos locais onde foram simulados os vazamentos, utilizando os resultados do modelo de circulação oceânica do *Mercator Ocean*;

- Avaliar o efeito da variação sazonal das condições do meio no comportamento da pluma de óleo e gás.

1.3 Organização da Tese

A tese está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2, é apresentada uma fundamentação teórica abordando aspectos sobre petróleo, tipos de vazamento, processos físico-químicos relacionados aos componentes da pluma, exploração de petróleo no Brasil e circulações oceânica e atmosférica ao largo das Bacias de Campos e Santos. A estrutura principal e as equações governantes do modelo desenvolvido nesse trabalho são descritas no Capítulo 3. No Capítulo 4, são apresentados os resultados da validação do modelo. A descrição e os resultados das simulações de vazamentos nos Campos de Frade e de Lula são mostrados no Capítulo 5. Por fim, as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros são descritas no Capítulo 6.

2 FUNDAMENTOS BÁSICOS

2.1 O Petróleo

Óleo é um termo geral utilizado para descrever tanto substâncias naturais de origem mineral, vegetal e animal, quanto uma variedade de compostos sintéticos, sendo o petróleo bruto um tipo de óleo natural gerado a partir de processos geológicos e geoquímicos (FINGAS, 2011).

O petróleo consiste em uma mistura complexa de componentes, incluindo gases (gás natural), líquidos (petróleo bruto), semi-sólidos (betume) e sólidos (asfaltite) (RIAZI, 2005). Encontrada em depósitos de rochas sedimentares, sua composição varia de acordo com a formação geológica do local, a qual influencia fortemente nas propriedades do óleo, que são importantes para a determinação de seu comportamento e de seus efeitos na biota[1] (NRC, 2003).

O petróleo é formado a partir da decomposição de matéria orgânica de origem animal e vegetal em regiões marinhas e lacustres com alta produtividade biológica e depósito de sedimentos finos. Após acumularem-se no fundo dos oceanos e lagos e serem soterrados pelos sedimentos, esses nutrientes são degradados pela ação de bactérias presentes no meio, produzindo gases (metano, dióxido de carbono e outros mais pesados, como o pentano) e um material sólido, denominado querogênio, insolúvel em água e em solventes orgânicos. A contínua deposição de sedimentos e as intrusões magmáticas proporcionam um aumento de temperatura e de pressão na camada sedimentar, criando um ambiente propício à transformação progressiva de querogênio em petróleo (líquido, gás e condensado) (TISSOT; WELTE, 1984).

Em seu estado bruto, o petróleo não é muito valioso. No entanto, após ser submetido ao processo de refinamento, fornece uma variedade de produtos comercialmente valiosos, como combustíveis gasosos e líquidos, solventes e lubrificantes. Os resíduos provenientes do refino, como o asfalto, também são de grande utilidade para superfície de estradas, materiais de construção e impermeabilizações diversas (SPEIGHT, 2007). Na Tabela 2.1, estão listados alguns dos produtos provenientes do refino do petróleo, os quais estão associados à temperatura na qual ocorre sua destilação e ao número de carbonos existente em sua estrutura molecular.

[1] Biota é o conjunto de seres vivos de um ecossistema, incluindo fauna, flora e todos os outros grupos de organismos.

Tabela 2.1 - Caracterização geral do conjunto de produtos da destilação.

Produto	Intervalo da temperatura de destilação (°C)	Intervalo aproximado do número de carbono na estrutura molecular dos componentes
Gasolina	30-200	5-12
Nafta	100-200	8-12
Combustível de avião e querosene	150-250	11-13
Diesel combustível	160-400	13-17
Óleo-Gás	220-350	-
Óleo combustível pesado	315-540	20-45
Resíduo atmosférico	>450	acima de 30
Resíduo de vácuo	>600	acima de 60

Fonte: Adaptada de Fingas (2011).

2.1.1 Constituintes do Petróleo

O gás natural, um termo genérico aplicado a gases associados a formações geológicas petrolíferas, é constituído por altas proporções de metano e alguns hidrocarbonetos de alto peso molecular em menor quantidade. Outros compostos não hidrocarbonetos, como dióxido de carbono, nitrogênio, hélio e sulfeto de hidrogênio, são frequentemente presentes em quantidades traço[2] (SPEIGHT, 2007). Na Tabela 2.2, estão ilustrados os constituintes do gás natural com suas respectivas fórmulas moleculares e porcentagens.

Tabela 2.2 - Constituintes do gás natural.

Nome	Fórmula	Volume (%)
Metano	CH_4	>85
Etano	C_2H_4	3-8
Propano	C_3H_8	1-5
Butano	C_4H_{10}	1-2
Pentano[a]	C_5H_{12}	1-5
Dióxido de carbono	CO_2	1-2
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	1-2
Nitrogênio	N_2	1-5
Hélio	He	<0,5

[a] Pentano e hidrocarbonetos de alto peso molecular, incluindo benzeno e tolueno.

Fonte: Adaptada de Speight (2007).

O petróleo bruto, ou simplesmente óleo, é a porção líquida do petróleo,

[2]Quantidades traço são quantidades extremamente pequenas, mas importantes para o meio em que se encontram.

constituída por uma mistura de hidrocarbonetos e compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio, bem como quantidades traço de constituintes metálicos, como níquel e vanádio. Dependendo de sua composição, apresenta grande variedade em suas propriedades físicas e em sua coloração (NRC, 2003).

Hidrocarbonetos consistem nos compostos formados apenas pelos elementos carbono e hidrogênio, cujos grupos encontrados no óleo podem ser classificados como saturados, aromáticos e olefinas. O grupo dos saturados caracteriza-se por apresentar o carbono "saturado" com hidrogênio (apenas ligações simples entre os elementos), sendo constituído por alcanos, também conhecidos como parafinas, em sua maioria, e cicloalcanos. No grupo dos aromáticos, estão incluídos os compostos que apresentam, no mínimo, um anel benzênico (seis carbonos de cadeia cíclica e com três ligações duplas), como benzeno, tolueno, etilbezeno e xileno, e aqueles com, no mínimo, dois anéis, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). As olefinas são compostos insaturados que possuem, no mínimo, uma ligação dupla entre carbonos e apresentam quantidades significantes apenas nos produtos refinados. Os componentes do óleo classificados como polares são aqueles que possuem cadeias com ligações contendo enxofre, oxigênio ou nitrogênio, conferindo uma polaridade à molécula. Os compostos polares menores, denominados resinas, são amplamente responsáveis pela propriedade de adesão do óleo. Já os maiores são conhecidos como asfaltenos, uma vez que constituem grande parte do asfalto comumente utilizado na construção de estradas (FINGAS, 2011).

Quando a extração do óleo a partir dos reservatórios subsuperficiais é feita utilizando operações tradicionais de bombeamento, o petróleo é caracterizado como convencional ou leve. Existe também outro tipo de petróleo, cuja extração é mais difícil e exige técnicas de estimulação térmica dos reservatórios. Esse óleo mais viscoso que o convencional é denominado óleo pesado e é resultado de processos de biodegradação (PILLON, 2008).

O betume é um material semi-sólido, viscoso e frágil, constituído por grande quantidade de asfaltenos. Encontrado naturalmente nos depósitos sedimentares com baixa permeabilidade, preenchendo poros e fissuras em rochas fraturadas ou impregnando areia, arenito e calcário, sua extração depende de sua composição. Betume proveniente de depósitos de areia betuminosa são extremamente viscosos, imóveis sob condições do reservatório e recuperados através do uso de técnicas de mineração (SPEIGHT, 2007).

Segundo Speight (2007), o asfaltite é um derivado betuminoso natural, sólido, não volátil, que apresenta grande quantidade de material insolúvel em solventes orgânicos e elevado ponto de fusão.

2.1.2 Propriedades Típicas do Óleo

As propriedades típicas importantes para se determinar as características do óleo são viscosidade, densidade, gravidade específica, solubilidade, ponto de fulgor, ponto de fluidez, fração de destilação e tensão superficial, as quais estão ilustradas na Tabela 2.3.

A viscosidade representa a resistência ao escoamento de um líquido. Assim, quanto menor a viscosidade, mais rapidamente o fluido escoa. Em relação ao óleo, essa propriedade é determinada pelas frações dos componentes, pela temperatura e pela pressão. Dessa forma, alta porcentagem de constituintes leves, como os saturados de cadeia pequena, e baixa quantidade de constituintes mais pesados, como os asfaltenos, assim como um aumento da temperatura, resultam em um óleo menos viscoso. No entanto, a elevação na pressão proporciona um aumento da resistência à fluidez do petróleo (NRC, 2003).

A densidade determina a massa de um dado volume de óleo e é utilizada para definir o tipo de óleo, bem como indicar se o óleo flutuará ou afundará em água. A gravidade específica (SG) é uma outra medida da densidade e consiste na densidade relativa de um líquido comparada à da água em condições padrão (15,5℃ e 1 atm), sendo tipicamente medida por um instrumento denominado hidrômetro. Em 1921, o *American Petroleum Institute* (API) recomendou que hidrômetros utilizados em medições com óleo deveriam ter uma escala baseada no módulo de 141,5 e esses instrumentos passaram a ser conhecidos como Hidrômetros API. Dessa forma, definiu-se uma escala de gravidade para quantificar a qualidade do petróleo e de seus produtos denominada gravidade API, a qual é determinada como (GOODSON, 2009):

$$\text{gravidade API} = \frac{141,5}{SG(15,5℃)} - 131,5.$$

Através da igualdade acima, pode-se verificar que o óleo leve (pesado), que possui gravidade específica menor (maior), apresenta gravidade API elevada (pequena).

Tabela 2.3 - Propriedades típicas do óleo.

Propriedade	Unidade	Gasolina	Diesel	Óleo leve	Óleo pesado	Óleo combustível intermediário[a]	*Bunker C*[b]
Viscosidade	mPa·s à 15°C	0,5	2	5 a 10	50 a 50.000	1.000 a 15.000	10.000 a 50.000
Densidade	g/mL à 15°C	0,72	0,84	0,78 a 0,88	0,88 a 1,00	0,94 a 0,99	0,96 a 1,04
Ponto de fulgor	°C	-35	45	-30 a 30	-30 a 60	80 a 100	>100
Solubilidade em água	ppm	200	40	10 a 50	5 a 30	10 a 30	1 a 5
Ponto de fluidez	°C	NR[c]	-35 a -10	-40 a 30	-40 a 30	-10 a 10	5 a 20
Gravidade API	-	65	35	30 a 50	10 a 30	10 a 20	5 a 15
Tensão superficial	mN/m à 15°C	27	27	10 a 30	15 a 30	25 a 30	25 a 35
Frações de destilação	% de destilado à						
	100°C	70	1	2 a 15	1 a 10	-	NR
	200°C	100	30	15 a 40	2 a 25	2 a 5	2 a 15
	300°C	-	85	30 a 60	15 a 45	15 a 25	5 a 15
	400°C	-	100	45 a 85	25 a 75	30 a 40	15 a 25
	residual	-	-	15 a 55	25 a 75	60 a 70	75 a 85

[a] Óleo combustível intermediário - mistura de óleo residual pesado e diesel usada como combustível para navios.

[b] *Bunker C* - óleo residual pesado que permanece após a produção de gasolina e diesel em refinarias.

[c] NR - não relevante.

Fonte: Adaptada de Fingas (2001).

A solubilidade representa a quantidade de óleo dissolvida em uma coluna de água. Apesar das frações de óleo solúveis em água serem pequenas, a concentração de compostos tóxicos dissolvidos pode ser suficiente para causar impactos nocivos à vida aquática (NRC, 2003).

O ponto de fulgor ou de inflamação consiste na temperatura em que o óleo libera uma quantidade de vapor suficiente para começar a inflamar quando exposto a uma chama. Um líquido é considerado inflamável se seu ponto de fulgor for menor do que 60°C. O petróleo leve possui uma grande quantidade de compostos voláteis e pode ser inflamável durante dias. No entanto, o "*Bunker C*" e o óleo pesado são geralmente não combustíveis (FINGAS, 2011).

O ponto de fluidez determina a menor temperatura na qual o óleo é capaz de escoar quando está resfriado sem pertubação. Em conjunto com a temperatura do reservatório, pode auxiliar de forma precisa na avaliação das condições do petróleo nos reservatórios, sendo, assim, um indicador da mobilidade do óleo (SPEIGHT, 2007).

A fração de destilação representa a porcentagem volumétrica do óleo que evapora em uma dada temperatura. Essa propriedade é fortemente dependente da composição do óleo e pode auxiliar as refinarias no ajuste dos parâmetros para o processamento do óleo (FINGAS, 2011).

A força de atração ou repulsão existente na interface entre dois fluidos (por exemplo, óleo e água) é denominada tensão superficial ou interfacial. Essa propriedade é significativamente influenciada pela temperatura e pelo peso molecular, de forma que o aumento da temperatura resulta na diminuição da tensão, enquanto que o aumento do peso molecular proporciona um efeito contrário (SPEIGHT, 2007).

2.1.3 Petróleo e o Ambiente

O crescente processo de urbanização e industrialização requer constantemente um aumento na demanda por energia, o que torna o uso do petróleo necessário para o mundo moderno. O óleo é amplamente utilizado como fonte de energia para o aquecimento, a iluminação e a locomoção, sendo o combustível mais conveniente para motores de combustão interna. Na indústria, também é empregado juntamente com seus derivados para a manufatura de produtos, como plásticos, fertilizantes e insumos químicos (ENEH, 2011)

Esse aumento mundial do consumo e da produção de petróleo torna preocupante

o risco de contaminação ambiental. O movimento do óleo a partir dos campos de produção até o consumidor envolve inúmeras transferências entre os diversos tipos de transporte, incluindo petroleiros, tubulações, vagões ferroviários e caminhões-tanque, e o armazenamento em terminais e refinarias ao longo das rotas. É durante alguns desses diversos manuseios que podem ocorrer os acidentes com vazamento de petróleo. As atividades rotineiras durante a extração terrestre e submarina, como a perfuração e a geração de resíduos, também podem ser ambientalmente danosas (FINGAS, 2011).

A presença de óleo no ambiente marinho, seja vinculada a derramamentos ou a fontes crônicas, como escoamento urbano, é considerada um grande problema ambiental (NRC, 1985; NRC, 2003; FINGAS, 2011). Como o petróleo é constituído de uma mistura complexa de compostos, podem estar presentes componentes causadores de efeitos tóxicos aos organismos. O impacto ecológico dependerá da persistência e da biodisponibilidade do componente no ambiente, fatores esses relacionados à habilidade do organismo em acumular e metabolizar os constituintes, a interferências dos produtos metabolizados em seus processos vitais e ao destino desses metabólitos. Danos evidentes estão relacionados à deposição de óleo na costa e à morte da vida selvagem, incluindo aves e animais marinhos (NRC, 2003).

A entrada de petróleo no ambiente marinho pode ocorrer através de dois processos principais: exsudação natural e atividades humanas (extração, transporte e utilização) (NRC, 1985; NRC, 2003).

As exsudações de óleo ocorrem naturalmente através de liberações submarinas e erosão de rochas sedimentares, para as quais a estrutura geológica da área e o estágio evolutivo da bacia sedimentar são fatores que determinam a quantidade e a taxa diária de vertimento (NRC, 1985). Segundo Kvenvolden e Cooper (2003), são fenômenos naturais sobre os quais a humanidade possui pouco controle direto, sendo que estudos feitos por Quigley et al. (1999) mostraram que o declínio na pressão dos reservatórios e o esgotamento das fontes de hidrocarbonetos associados à produção de petróleo são os mecanismos que explicam a diminuição na área de exsudação e no volume emitido.

As liberações a partir das atividades de extração podem ser provenientes do processo de perfuração, de derrames acidentais na superfície através da plataforma e de descargas operacionais (NRC, 2003). Essas descargas associadas à produção de petróleo englobam os fluidos de perfuração, a água resultante desse processo e as emissões atmosféricas. Os fluidos de

perfuração são utilizados para manter a pressão nos reservatórios, remover os resíduos resultantes do processo de perfuração e proteger, suportar e lubrificar a coluna perfurada. Nos reservatórios de óleo, há a presença natural de água, a qual é extraída juntamente com o petróleo. Apesar de técnicas de separação físico-químicas serem utilizadas para a remoção dos hidrocarbonetos hidrossolúveis, essa água "produzida" no processo ainda contém pequenas quantidades de óleo dissolvido e disperso. Durante a exploração, compostos voláteis escapam para a atmosfera naturalmente, também havendo escape a partir da queima de gases acumulados durante a produção ou no manuseio do óleo (GESAMP, 2007). Alguns são leves, como o metano, e misturam-se ou degradam-se rapidamente, porém, outros, como o hexadecano, são pesados e reagem mais lentamente, podendo se depositar na superfície do mar (NRC, 2003).

Os derramamentos durante o transporte no mar podem ocorrer através de navios (petroleiros, embarcações variadas) e oleodutos. Segundo ITOPF (2017b), acidentes de pequeno (< 7 ton) e médio (7-700 ton) portes foram responsáveis por cerca de 95% dos acidentes registrados entre 1970 e 2016, dentre os quais uma grande porcentagem esteve envolvida com falhas nos equipamentos e no casco durante operações de carregamentos e descarregamentos em portos e terminais de óleo. Os 5% restantes abrangeram os vazamentos de maiores proporções (> 700 ton), com a maioria das ocorrências envolvendo colisões e encalhes durante a navegação em mar aberto. Acidentes com oleodutos são mais comuns em áreas costeiras, já que as primeiras explorações ocorreram nessas regiões e, por isso, muitos dessas tubulações são bastante antigas (NRC, 2003).

A utilização antrópica do petróleo também é responsável pela entrada de óleo no mar, tendo os escoamentos terrestres uma significativa contribuição devido à alta porcentagem de descargas feitas diretamente nas regiões costeiras e nos estuários. As maiores fontes incluem escoamentos urbanos, águas residuais municipais e efluentes industriais (NRC, 2003). Outra contribuição é através da liberação de combustível feita por aeronaves. Essas emissões podem ocorrer em situações de descargas emergenciais, bem como em operações normais envolvendo combustão parcial em motores ineficientes (FINGAS, 2011).

2.2 Vazamento de Óleo Subaquático

O aumento da demanda mundial por petróleo tem estimulado fortemente a exploração em águas profundas, o que leva a um crescimento dos riscos de liberações acidentais a partir de vazamentos em poços e oleodutos. Diante dessa ameaça potencial, é imprescindível entender como o óleo comporta-se à medida que se move através de uma coluna de água e alcança a superfície do mar.

De forma geral, as liberações de óleo e gás a partir do leito do mar comportam-se como um jato devido ao momentum inicial da descarga. Ao ascender na coluna de água, a diferença de densidade entre o jato e o ambiente resulta em uma força de flutuação, que começa a dominar o movimento, levando o jato a comportar-se como uma pluma flutuante. O entranhamento de água do meio externo para o interior da pluma ocorre devido à diferença de velocidade pluma-ambiente, tendendo a aumentar o raio e a diminuir a velocidade e a flutuação do jato. Alcançando a superfície, a pluma é defletida em uma zona radial, a qual é originada geralmente nas vizinhanças da localização do vazamento e acaba carregando o óleo para longe do centro da pluma. Com o tempo, as correntes oceânicas, as ondas e o vento serão responsáveis por seu transporte e dispersão. Esse comportamento, porém, pode sofrer algumas modificações. O entranhamento de água pode causar redução na flutuabilidade da pluma, fazendo com que as gotículas de óleo escapem e sejam transportadas somente sob ação de sua própria velocidade de ascensão até a superfície, onde não será formada a pluma radial. Em meios estratificados, a pluma pode não atingir a superfície e ficar retida na coluna de água. Por fim, na presença de correntes oceânicas, a pluma pode ser inclinada, tornando seu destino difícil de prever (SPAULDING et al., 2000).

Os vazamentos subaquáticos são caracterizados por apresentarem liberação de óleo e gás atuando como um jato/pluma flutuante e pelo surgimento de uma intensa mistura desses componentes com o meio (RYE; BRANDVIK, 1997). Porém, as liberações em águas profundas (> 300 m) apresentam comportamento diferente das que ocorrem em águas rasas. O gás pode ser considerado um gás ideal em águas rasas, tendo seu volume específico diminuindo linearmente com a pressão. Em águas profundas, o ambiente apresenta alta pressão e baixas temperaturas e o comportamento do gás não pode ser assumido como ideal, o que leva à inserção de um fator de compressibilidade (dependente da temperatura e da pressão) na relação entre o volume e a pressão (MCCAIN, 1990). Além disso, a fração dissolvida de gás aumentará com a pressão. Assim, haverá

uma redução significativa na flutuação do jato, podendo tornar-se mais sensível às correntes e à estratificação de densidade da coluna de água (JOHANSEN, 2000).

Outro fator importante a ser considerado em profundidades maiores é a tendência do gás natural a formar hidratos, um composto sólido semelhante ao gelo formado por água e gás. Sua formação diminui a contribuição do gás para a flutuação da pluma, aumentando a probabilidade do óleo alcançar a superfície na forma de gotículas individuais (TOPHAM, 1978).

2.2.1 Liberações em Águas Rasas

Topham (1975) conduziu experimentos para investigar o comportamento de misturas de óleo e gás em vazamentos subaquáticos, considerando profundidades de no máximo 180 m. O cenário obtido caracterizou-se por uma mistura de gotículas de óleo e bolhas de gás formando uma pluma que ascende na coluna de água sob ação da flutuabilidade.

Um modelo baseado na teoria de pluma flutuante foi desenvolvido por Ditmars e Cederwall (1974) para determinar o comportamento de plumas de bolhas de ar em meio aquoso, estacionário e de densidade constante. Suas considerações incluíram a velocidade de ascensão individual da partícula, a expansão do volume do gás à medida que as bolhas ascendem através da coluna de água e a teoria do entranhamento de fluido ambiente proporcional à velocidade média local e à circunferência da pluma. Os resultados foram comparados com os experimentos de laboratório relatados por Kobus (1968), mostrando conformidade para os perfis de velocidade local e largura da pluma em função da distância acima do ponto de descarga, o qual estava localizado em uma profundidade de $4,5$ m.

Experimentos realizados por McDougall (1978) para verificar o deslocamento de plumas de bolhas em meios estratificados mostraram que, à medida que a pluma ascendia verticalmente, parte do fluido entranhado desprendia-se e espalhava horizontalmente em níveis intermediários, enquanto o restante da pluma continuava subindo. As bolhas ascenderam até a superfície e estavam localizadas em uma região estreita confinada no interior da pluma, enquanto que, na parte externa, havia apenas líquido. Baseando-se nessa estrutura complexa observada, um modelo de pluma dupla foi proposto.

Experimentos para medir perfis de velocidade a partir de 50 m de profundidade,

juntamente com dados experimentais prévios (KOBUS, 1968; TOPHAM, 1975; FANNELØP; SJØEN, 1980), foram utilizados por Milgram (1983) para determinar quatro parâmetros relacionados com as propriedades médias do fluxo de pluma de bolhas: a velocidade de ascensão da pluma, que depende do tamanho da bolha, porém pequenas variações não são significativas; a razão de espalhamento lateral das bolhas, considerado um processo mais lento em relação à expansão do gás e cujo valor aumenta proporcionalmente à razão entre a velocidade da pluma e a velocidade de ascensão do gás; o coeficiente de entranhamento, que aumenta de forma proporcional à fração de gás, ao raio da pluma e à velocidade vertical da bolha, e inversamente proporcional à distância entre as bolhas; e o fator de amplificação de momentum local, o qual é inversamente proporcional à distância vertical na qual o fluxo de momentum é alterado pela flutuação e diretamente proporcional à distância entre as bolhas.

Segundo Yapa e Zheng (1998), os modelos citados acima eram baseados em formulações integrais Eulerianas, as quais simulam as plumas flutuantes como um conjunto de volumes de controle[3] fixo no espaço. Já os modelos integrais Lagrangianos consideram a pluma como uma série de elementos que se movem de forma a não interferir uns nos outros. Frick (1984) propôs um modelo integral Lagrangiano para plumas com trajetória bidimensional em um ambiente com correntes. Nesse modelo, a variação de massa da pluma foi determinada pelo entranhamento de água. Generalizando o modelo de Frick (1984), Lee e Cheung (1990) rearranjaram as formulações para prever uma trajetória tridimensional para plumas em meios estratificados e unidirecionais.

Baseando-se na técnica de integração Lagrangiana proposta por Lee e Cheung (1990), Yapa e Zheng (1997) desenvolveram um modelo tridimensional para simular o comportamento de plumas flutuantes de óleo e gás provenientes de vazamentos submergidos. O ambiente foi considerado estratificado, apresentando correntes multidirecionais e não uniformes. Os processos de entranhamento de água e de perda de massa de óleo por dissolução e difusão também foram incluídos. Zheng e Yapa (1998) compararam os resultados do modelo numérico com soluções assintóticas[4] para vários casos de plumas dados por Fischer et al. (1979) e com dados experimentais obtidos por alguns autores (BEMPORAD, 1994; GU; STEFAN, 1988; HIRST, 1972). Nessas comparações, foi verificada grande concordância entre os perfis em todos os testes.

[3] Segundo Fischer et al. (1979), volume de controle consiste em um volume arbitrário no espaço através do qual as moléculas escoam.

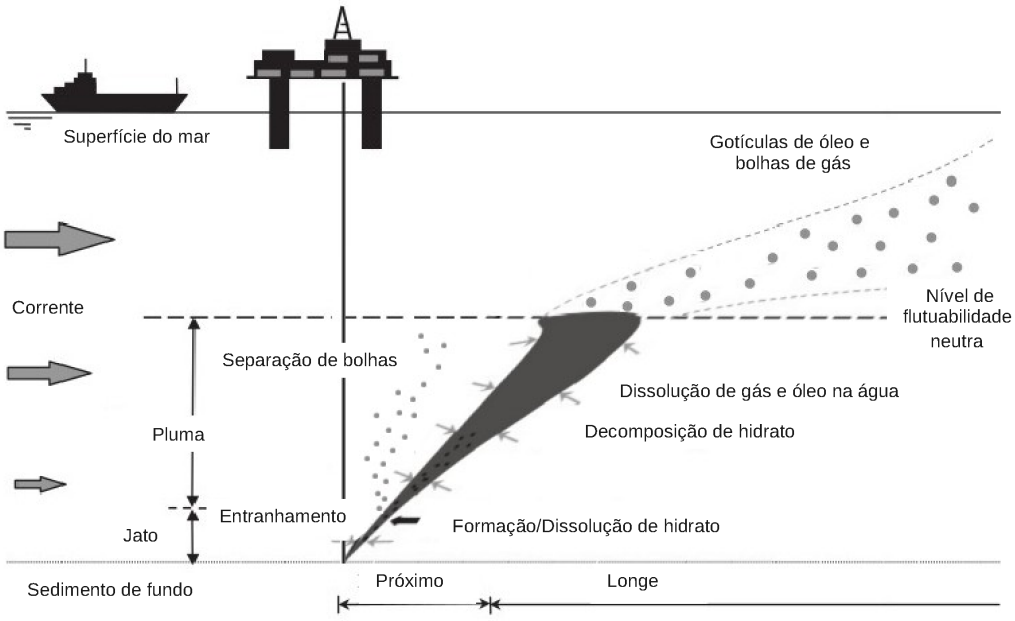
[4] Soluções assintóticas são soluções encontradas para valores limites de uma determinada variável.

2.2.2 Liberações em Águas Profundas

Topham (1978) mencionou que novos fenômenos poderiam surgir e mudar profundamente o comportamento da pluma quando gases são liberados em grandes profundidades. Porém, os primeiros modelos de vazamento de óleo e gás desenvolvidos consideravam apenas condições de águas rasas a moderadas.

Na Figura 2.1, está ilustrado um cenário que esquematiza o vazamento de óleo/gás em águas profundas.

Figura 2.1 - Cenário esquemático do comportamento da pluma em águas profundas.



Fonte: Adaptada de Zheng et al. (2002).

Os vazamentos em águas profundas diferem daqueles em águas rasas em alguns aspectos (ZHENG et al., 2002):

- Gases podem ser convertidos a hidratos sob altas pressões e baixas temperaturas. À medida que a pluma alcança níveis de pressão mais baixa, os hidratos podem se decompor novamente em água e gás.

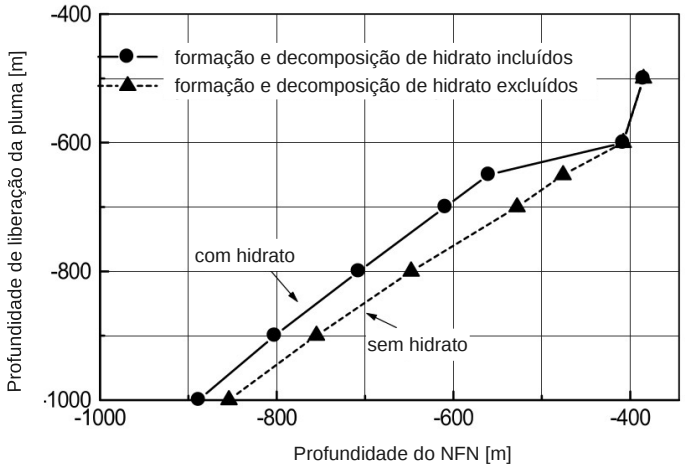
Dessa forma, os processos de formação, decomposição e dissolução de hidratos afetam significativamente a flutuação da pluma;

- Gases livres podem se dissolver em água e também mudar a flutuação da pluma;
- Sob alta pressão, o comportamento do gás é descrito pela equação de estado de um gás não-ideal;
- Devido à ocorrência de processos de formação, decomposição e dissolução de hidratos, dissolução e expansão de gases, o tamanho e a velocidade de flutuação das bolhas de gás não podem mais ser considerados constantes;
- Se a pluma for inclinada pelo escoamento do meio, o gás pode escapar dependendo da velocidade de flutuação das bolhas.

Inicialmente, a pluma liberada é mais leve que o meio, porém sua densidade vai aumentando à medida que há entranhamento de água durante a ascensão. Haverá um ponto no qual a densidade da pluma será aproximadamente igual à densidade do ambiente, o qual é denominado nível de flutuabilidade neutra (NFN). A partir do NFN, as bolhas de gás e as gotículas de óleo abandonam a pluma e passam a ascender sob sua própria flutuabilidade, como pode ser observado na Figura 2.1.

Para ilustrar a importância de se considerar a presença de hidratos na determinação do NFN, Yapa et al. (2001) realizaram experimentos numéricos e relacionaram diferentes profundidades de liberação da pluma com seus respectivos NFN para casos com e sem hidrato, como mostrado na Figura 2.2. Para uma determinada profundidade de descarga, é possível verificar que plumas com hidratos apresentam menor NFN. Nessas situações, a distância percorrida pelas gotículas de óleo entre o NFN e a superfície é maior, estando, assim, sujeitas a um longo período de dispersão pelo ambiente.

Figura 2.2 - Valores de NFN para diferentes profundidades de liberação de plumas com e sem presença de hidrato.



Fonte: Adaptada de Yapa et al. (2001).

2.2.2.1 Modelos Numéricos para Vazamentos em Águas Profundas

Com o aumento da exploração de petróleo em águas profundas, tornou-se necessário o desenvolvimento de modelos que forneçam previsões confiáveis do comportamento do óleo e do gás em casos de vazamento.

Um modelo de derramamento em águas profundas, denominado *DeepBlow*, capaz de simular os processos de formação/decomposição de hidratos, dissolução de óleo e gás, e separação do gás a partir da pluma, foi apresentado por Johansen (2000). A partir de seus resultados, foi verificado que, para descargas entre níveis rasos e intermediários (100-250 m), a ascensão da pluma foi limitada pela dissolução do gás no ambiente e pelas bolhas de gás que escaparam a partir da pluma inclinada. Em profundidades maiores (700-1500 m), a formação de hidratos foi o principal fator que limitou a elevação da pluma.

Para melhor entender as liberações em águas profundas, foi realizado o experimento denominado *DeepSpill*, o qual foi conduzido no Mar da Noruega e incluiu quatro descargas controladas de óleo e gás a partir de 844 m. Segundo Johansen et al. (2003), os principais objetivos desse projeto foram obter um conjunto de dados para validação de modelos numéricos que simulam vazamentos acidentais em grandes profundidades e testar equipamentos que auxiliam no monitoramento desses acidentes. Os resultados mostraram que

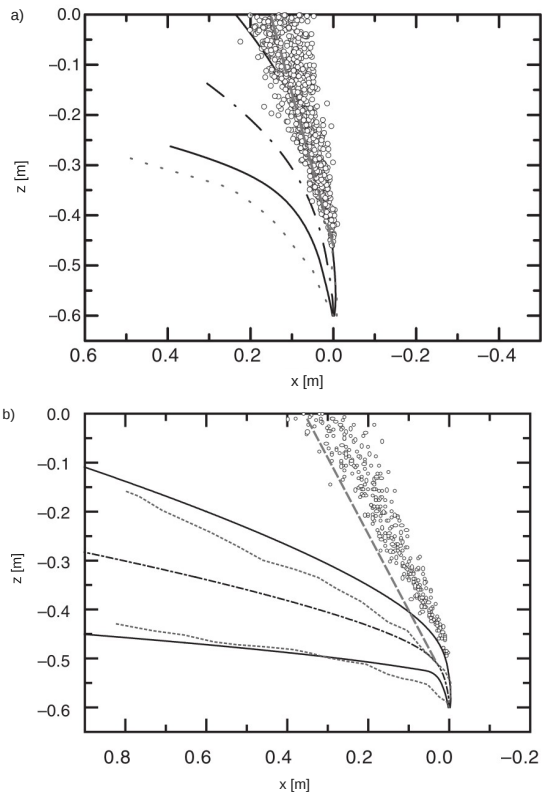
o óleo alcançou a superfície aproximadamente uma hora após a liberação e permaneceu por várias horas após o término da descarga. Também foi verificado que a composição do óleo muda ao longo do caminho até a superfície, evidenciando o processo de dissolução de componentes hidrossolúveis no ambiente. O relatório completo desse estudo de campo está descrito em Johansen et al. (2001).

Spaulding et al. (2000) apresentaram um modelo integrado para prever o transporte de óleo e gás a partir de vazamentos em águas profundas, o qual seguia a teoria de pluma integral de McDougall (1978) e incluía os processos de formação e dissociação de hidratos e o transporte advectivo-dispersivo das partículas de óleo. Esse modelo, denominado OILMAPDEEP, faz parte de um sistema de modelos, denominado OILMAP, que permite o rastreamento do óleo a partir da fonte do vazamento no leito marinho, seu transporte subsequente na coluna de água e seu comportamento após atingir a superfície do mar (RPS ASA, 2017).

Tendo como base o trabalho de Yapa e Zheng (1997), Yapa et al. (2001) desenvolveram um modelo para simular o comportamento de óleo e gás em liberações em águas profundas. As formulações integraram a hidrodinâmica da pluma óleo/gás com a cinética e a termodinâmica da formação/decomposição de hidratos. Assumiu-se que o fluxo de bolhas ao longo da pluma era constante, todas as bolhas apresentavam tamanho uniforme e não havia escoamento ambiente, o que possibilitava à porção de gás ocupar o núcleo interno da pluma.

Zheng et al. (2002) melhoraram o modelo proposto por Yapa et al. (2001), inserindo o processo de dissolução do gás e simulando o comportamento da pluma em condições de cisalhamento das correntes, sob a qual os gases podem se separar da pluma principal. Os autores denominaram esse novo modelo de *Comprehensive Deepwater Oil and Gas* (CDOG). As trajetórias simuladas com o CDOG foram comparadas com as observações de Socolofsky (2001), como mostrado na Figura 2.3. As plumas contendo óleo e gás foram liberadas em meios com velocidade horizontal de 5 cm/s (Figura 2.3a) e 10 cm/s (Figura 2.3b). Pôde-se observar que o aumento da velocidade ambiente diminui a altura onde a separação inicia. De forma geral, os perfis modelados foram capazes de capturar as tendências observadas.

Figura 2.3 - Separação do gás a partir da pluma.



Trajetórias simuladas por Zheng et al. (2002) e observadas por Socolofsky (2001) para ambientes com velocidade horizontal de 5 cm/s (a) e 10 cm/s (b). Os limites da pluma observados e simulados são representados por linhas pontilhadas e sólidas, respectivamente, e a trajetória central simulada por linhas traço-ponto. Os círculos mostram a simulação das bolhas escapando e a linha tracejada próxima às bolhas a trajetória observada do gás.

Fonte: Adaptada de Zheng et al. (2002).

Yapa et al. (2010) apresentaram um modelo que simula o transporte e o destino de gases e hidratos liberados em águas profundas. Nesse modelo, denominado *MEthane GAs in DEEPwater* (MEGADEEP), a dissolução de hidratos é incluída e os processos de formação de hidrato e separação de gás foram melhorados a partir do CDOG.

Um conjunto de modelos de plumas multifase[5] denominado *Texas A&M Oilspill*

[5]A pluma multifase é composta por uma fase dispersa, representada por bolhas, gotículas ou partículas, e uma fase contínua, formada pelo fluido ambiente entranhado (SOCOLOFSKY, 2001).

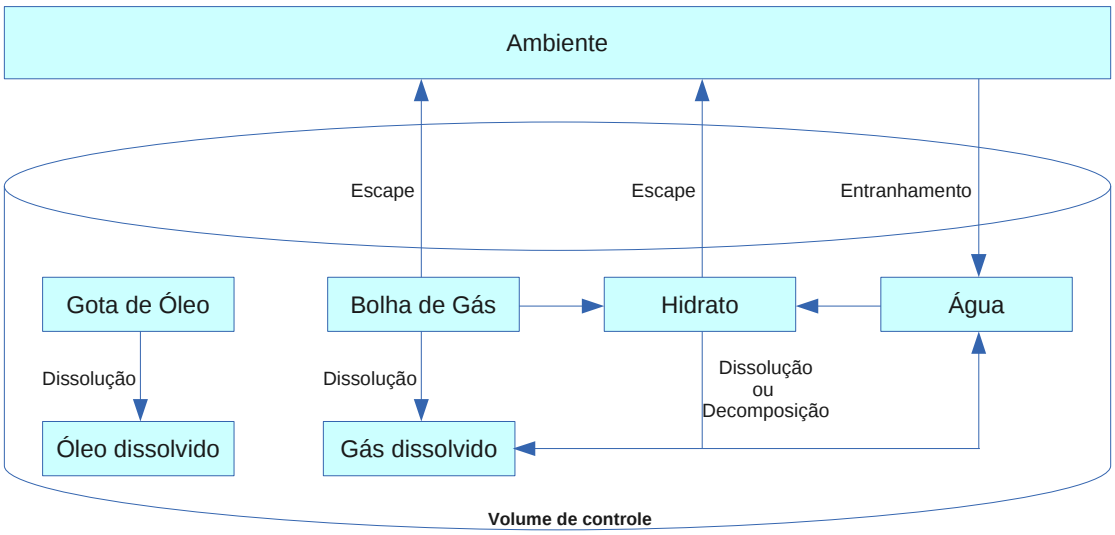
Calculator (TAMOC) foi apresentado por Dissanayake et al. (2015) para simular vazamentos de óleo e gás utilizando diferentes abordagens dependendo das características do meio. Para ambientes dominados pela estratificação de densidade, é aplicado o modelo de pluma estratificado, baseado na teoria Euleriana de pluma dupla apresentada por Socolofsky et al. (2008). Quando o efeito das correntes é mais relevante, o modelo de pluma curvada baseado nas formulações Lagrangianas apresentadas por Lee e Cheung (1990) e Lee e Chu (2003) é utilizado.

2.3 Processos Físico-Químicos

Durante o deslocamento ao longo da coluna de água, podem ocorrer processos responsáveis por alterar as características físico-químicas da pluma e de seus componentes, os quais estão esquematizados na Figura 2.4. O óleo pode se dissolver no interior da pluma. O gás presente na pluma também pode se dissolver, escapar quando há separação de bolhas a partir da pluma e se combinar com a água para formar hidrato na superfície das bolhas. Os cristais de hidrato, uma vez formados, podem se dissolver ou se decompor, dependendo as condições de temperatura e pressão do meio, além de escapar a partir da pluma juntamente com as bolhas de gás. A quantidade de água presente na pluma varia de acordo com os processos de entranhamento e de formação, dissolução e decomposição de hidrato.

Entender como esses processos acontecem no ambiente é de fundamental importância para os estudos relacionados a vazamentos em água profundas. Na sequência, serão detalhados os processos de entranhamento de água, formação/decomposição/dissolução de hidrato, dissolução de óleo e gás e escape de gás a partir da pluma.

Figura 2.4 - Processos que alteram as características da pluma e de seus componentes.



Fonte: Produção do autor.

2.3.1 Entranhamento de Água

Quando fluidos liberados em um meio são produzidos por fontes de momentum e flutuabilidade, são denominados jatos flutuantes ou plumas forçadas. Nessas descargas, o fluxo inicial é geralmente governado pelo momentum do fluido no local de saída e, depois, influenciado pelas forças de flutuabilidade devido à diferença entre sua densidade e a do meio (FISCHER et al., 1979).

Após a liberação do jato, suas fronteiras tornam-se instáveis e quebram-se em movimentos turbulentos, os quais aumentam de intensidade à medida que o jato se distancia da fonte. Devido ao movimento dos vórtices, o fluido ambiente é atraído para o interior do jato através do processo de entranhamento turbulento (DONEKER; JIRKA, 1990), o qual é o principal fator que determina o aumento de massa do jato (LEE; CHU, 2003). Como as plumas de óleo e gás a partir de liberações subaquáticas também comportam-se como jatos flutuantes (YAPA; ZHENG, 1997; JOHANSEN, 2000), é imprescindível o uso de formulações de entranhamento apropriadas nos modelos numéricos.

A teoria de entranhamento em jatos flutuantes considera hipóteses baseadas em abordagens Eulerianas e Lagrangianas, as quais serão brevemente

apresentadas a seguir.

2.3.1.1 Abordagem Euleriana

Morton et al. (1956) introduziram a hipótese de entranhamento de Taylor, a qual relaciona a taxa de fluido ambiente entranhada com a velocidade média da pluma ($\mathbf{V}$) utilizando uma constante de proporcionalidade denominada coeficiente de entranhamento (E_c). Nessa hipótese, a taxa de volume entranhado (Q_e) é dada por

$$Q_e = 2\,\pi\,b\,h\,E_c\,|\mathbf{V}|\ , \tag{2.1}$$

onde b é o raio da pluma e h a variação da distância ao longo do eixo da pluma. Experimentos utilizando fluxos descarregados sob diferentes condições do meio (MORTON et al., 1956; FAN, 1967) obtiveram diferentes valores para o coeficiente de entranhamento, mostrando que seu valor não pode ser considerado uma constante universal. Hirst (1971) desenvolveu uma formulação para E_c baseada nos efeitos de flutuabilidade representados pelo número de Froude densimétrico local (Fr_L) e pela orientação do jato, sendo

$$E_c = 0,057\ +\ \frac{0,97\,sin\phi}{Fr_L^2}\ , \tag{2.2}$$

em que ϕ é o ângulo entre o eixo da pluma e o plano horizontal x-y,

$$Fr_L = \frac{|\mathbf{V}|}{\left[g\,b\,\frac{(\rho_a-\rho)}{\rho_a}\right]^{1/2}}\ , \tag{2.3}$$

sendo g a aceleração gravitacional, ρ_a a densidade do ambiente e ρ a densidade da pluma.

Em meios sem corrente, a hipótese de Taylor é aceitável. Porém, à medida que a corrente aumenta de intensidade, a importância dessa hipótese diminui e outra contribuição, o entranhamento forçado, torna-se relevante. Quando a pluma é descarregada em um ambiente com fluxo transversal, uma circulação similar a um par de vórtices aparece no plano perpendicular a seu eixo, responsável pelo entranhamento de fluido em seu interior (CHU; GOLDBERG, 1974). Nessas condições, Hoult et al. (1969) apontaram que dois mecanismos

de entranhamento devem ser considerados: o entranhamento induzido por cisalhamento e o entranhamento forçado. O primeiro é devido à diferença entre a velocidade do jato e a componente da velocidade do ambiente paralela à trajetória do jato ($\mathbf{V_{a||}}$), enquanto que o segundo surge devido à componente da velocidade do ambiente perpendicular ($\mathbf{V_{a\perp}}$). Nesse caso, a taxa de entranhamento é expressa por

$$Q_e = 2\,\pi\,b\,h\,E_c\,|\mathbf{V} - \mathbf{V_{a||}}| \;+\; 2\,\pi\,b\,h\,E_f\,|\mathbf{V_{a\perp}}|\;, \tag{2.4}$$

onde E_f é o coeficiente de entranhamento forçado. Segundo Hoult et al. (1969), $E_c = 0,15$ e $E_f = 0,9$. Essa formulação é similar à versão de Morton et al. (1956) estendida para plumas em ambientes com escoamento transversal.

Jirka (2004) investigou mecanismos de jatos flutuantes escoando em ambientes tanto estagnados quanto sob condições de corrente constante. Seu modelo usou conceitos Eulerianos e dois mecanismos foram identificados: cisalhamento na direção do fluxo, no qual a diferença entre a velocidade da pluma e a componente ambiente paralela à trajetória do jato causa instabilidades na forma de vórtices de anéis axissimétricos, e cisalhamento azimutal, no qual a componente normal do ambiente interage com o jato enquanto transita a seu redor. A taxa de entranhamento é determinada pela somatória desses mecanismos, sendo dada por

$$Q_e = 2\,\pi\,b\,h\,E_c\,|\mathbf{V} - \mathbf{V_{a||}}| \;+\; 2\,\pi\,b\,h\,E_f\,|\mathbf{V_{a\perp}}|\,\frac{|\mathbf{V_{a||}}|}{|\mathbf{V_a}|}\;, \tag{2.5}$$

em que

$$E_c = 0,055 \;+\; 0,6\,\frac{sin\phi}{Fr^2} \;+\; 0,055\,\frac{|\mathbf{V_{a||}}|}{|\mathbf{V} - \mathbf{V_{a||}} + \mathbf{V_a}|}\;, \tag{2.6}$$

$E_f = 0,5$, $Fr = \mathrm{Max}(4,67, Fr_L)$ e $\mathbf{V_a}$ é o vetor velocidade do fluxo ambiente [m/s]. Essa é a formulação de entranhamento utilizada no modelo CORJET (*Cornell Buoyant Jet Integral Model*), o modelo de jatos flutuantes do CORMIX (*Cornell Mixing Zone Expert System*) (JIRKA, 2004).

2.3.1.2 Abordagem Lagrangiana

O comportamento de jatos flutuantes foi investigado em várias pesquisas (MORTON et al., 1956; FAN, 1967; ANWAR, 1969; HOULT et al., 1969; HIRST, 1972; SCHATZMAN, 1978; BEMPORAD, 1994) utilizando modelos integrais com abordagem Euleriana, a qual é baseada em um conjunto de volumes de controle fixos no espaço. Nessa abordagem, a velocidade e a concentração da pluma são representadas por perfis, geralmente Gaussianos, nos quais funções de densidade de probabilidade Gaussiana são utilizadas. Porém, o uso da abordagem Lagrangiana pode ser mais apropriado, uma vez que os perfis para as variáveis não precisam ser especificados. Esse fato é bastante relevante já que os perfis são raramente conhecidos em escoamentos complexos. A abordagem Lagrangiana segue o movimento dos volumes de controle e assume perfis "top-hat" para suas variáveis, as quais são representadas com valores médios (LEE; CHU, 2003).

Winiarski e Frick (1976) introduziram uma abordagem Lagrangiana em seu modelo de pluma e também consideraram a existência dos dois mecanismos de entranhamento, sendo o entranhamento forçado representado pela massa fluindo através da área projetada da pluma. Frick (1984) notou algumas limitações na generalização da hipótese de Taylor e descreveu o entranhamento forçado composto por três termos: componente cilíndrica, devido à área projetada da pluma na direção do escoamento transversal; componente de crescimento, uma correção devido ao crescimento do raio da pluma, e componente de curvatura, uma correção devido à curvatura da trajetória. Esses termos são dados, respectivamente, por

$$Q_e = b\,h\left[2\,|\mathbf{V}_{\mathbf{a}\perp}| \,+\, \pi\,|\mathbf{V}_{\mathbf{a}||}|\,\frac{\partial b}{\partial s} \,+\, \frac{\pi}{2}\,b\,\frac{\partial|\mathbf{V}_{\mathbf{a}||}|}{\partial s}\right] \,, \tag{2.7}$$

onde s é a distância medida ao longo da trajetória. Na Figura 2.5, estão esquematizados os efeitos dos três termos que compõem o entranhamento forçado.

Figura 2.5 - Contribuição dos três termos que compõem o entranhamento forçado.

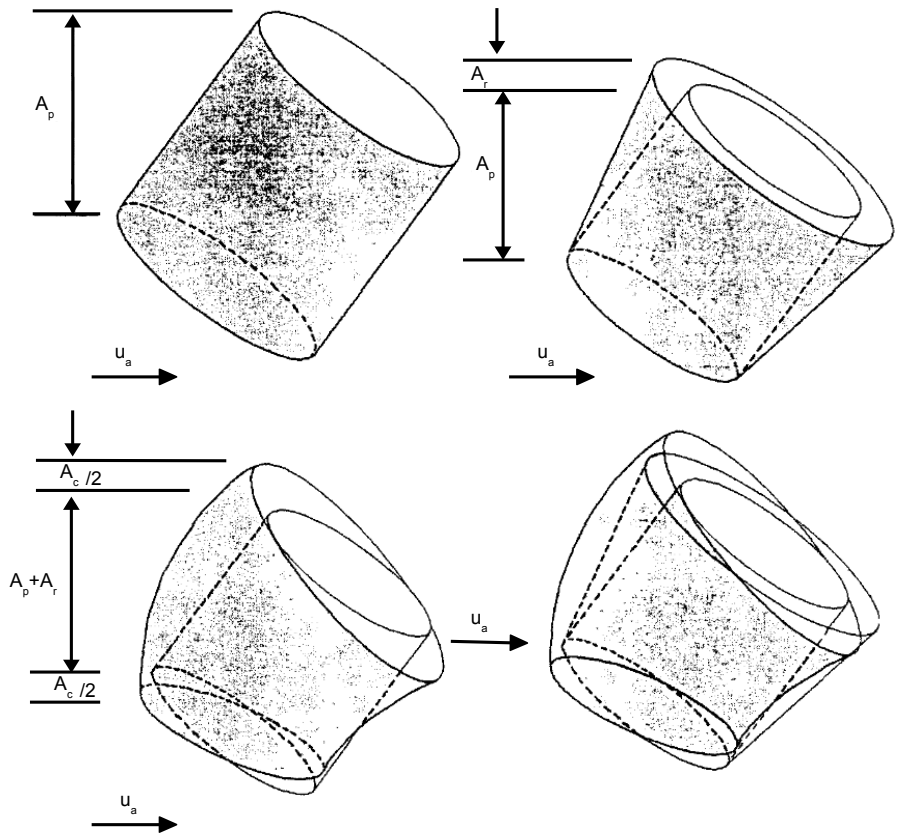


Ilustração do termo de área projetada (A_p), da correção na área devido ao crescimento do raio (A_r) e à curvatura (A_c), e da contribuição total.

Fonte: Adaptada de Lee e Chu (2003).

Uma formulação Lagrangiana generalizada para jatos flutuantes foi apresentada por Lee e Cheung (1990) seguindo Frick (1984). Em seu modelo, denominado JETLAG, a trajetória da pluma é tri-dimensional e as formulações foram originalmente desenvolvidas para descarga de efluentes em ambientes com correntes unidirecionais. Yapa e Zheng (1997) e Zheng e Yapa (1998) estenderam os conceitos propostos por Lee e Cheung (1990) e desenvolveram um modelo numérico tri-dimensional para simular plumas de óleo/gás a partir de vazamentos subaquáticos, considerando a natureza multi-direcional e não uniforme do ambiente.

Ao longo da coluna de água, o aumento da massa do elemento de pluma é determinado pelos entranhamentos por cisalhamento e forçado. O primeiro mecanismo (Q_{ec}) domina próximo ao local de descarga e é proporcional à área superficial e à velocidade relativa entre a pluma e o ambiente na direção do eixo da pluma. O volume entranhado por unidade de tempo poder ser escrito como

$$Q_{ec} = 2\,\pi\,b\,h\,E_c\,|\mathbf{V} - \mathbf{V}_{\mathbf{a}||}|\ . \tag{2.8}$$

O coeficiente de entranhamento E_c depende do número de Froude densimétrico local e da orientação do jato,

$$E_c = \sqrt{2}\,\frac{0,057\ +\ \frac{0{,}554\,sin\phi}{(F_1\,Fr_L)^2}}{1\ +5\,\frac{|\mathbf{V}_{\mathbf{a}||}|}{|\mathbf{V}-\mathbf{V}_{\mathbf{a}||}|}}\ , \tag{2.9}$$

onde

$$Fr_L = \frac{|\mathbf{V} - \mathbf{V}_{\mathbf{a}||}|}{\left(g\,b\,\frac{(\rho_a - \rho)}{\rho_a}\right)^{1/2}}\ , \tag{2.10}$$

e F_1 é uma constante com valor igual a 2, conforme sugerido por Yapa e Zheng (1997). O segundo mecanismo (Q_{ef}), dominante longe do local de saída, assume que todo o escoamento ambiente que intercepta a pluma é entranhado. Por unidade de tempo, pode ser expresso como

$$Q_{ef} = 2\,b\,h\,|\mathbf{V}_{\mathbf{a}\perp}|\ +\ \pi\,b\,\Delta b\,|\mathbf{V}_{\mathbf{a}||}|\ +\ \frac{\pi}{2}\,b^2\,\Delta(|\mathbf{V}_{\mathbf{a}||}|)\ . \tag{2.11}$$

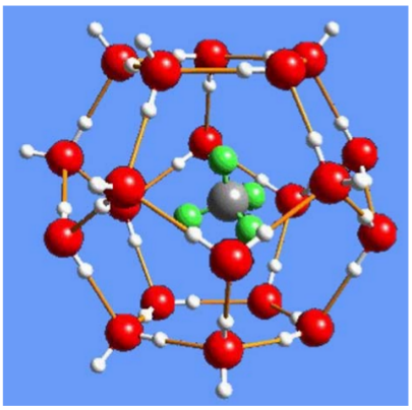
Lee e Chu (2003) verificaram que $Q_e = \mathrm{Max}(Q_{ec}, Q_{ef})$ dão resultados melhores que $Q_e = Q_{ec} + Q_{ef}$, exceto em meios com correntes fracas.

2.3.2 Hidratos

Alguns gases combinam-se com a água para formar um composto sólido cristalino similar em aparência ao gelo conhecido como hidrato. Os hidratos são classificados como clatratos, cuja estrutura é constituída de uma "gaiola" feita de uma determinada molécula, prendendo em seu interior um outro tipo de molécula. Os hidratos de gás natural são formados devido à capacidade das

moléculas de água de unirem-se através de ligações de hidrogênio, formando cavidades poliédricas (MAHAJAN et al., 2007; SLOAN; KOH, 2008). Na Figura 2.6, está ilustrado um desenho esquemático de um tipo de estrutura de clatrato de gás natural, na qual uma molécula de metano é envolvida por uma rede de moléculas de água.

Figura 2.6 - Estrutura esquemática de um hidrato.



Representação de um tipo de hidrato de gás natural formado por metano e água.
Fonte: Adaptada de Mahajan et al. (2007).

Para o gás metano, a conversão em hidrato é dada por

$$(CH_4)_g + n_{a,h}(H_2O)_l \longleftrightarrow (CH_4 \cdot n_{a,h}H_2O)_{hidrato} \ , \tag{2.12}$$

sendo $n_{a,h} = 5,75$ o número de mols de água necessário para converter um mol de gás em hidrato [mol de água/mol de gás] (SLOAN; KOH, 2008).

De forma geral, o processo de formação dos hidratos inicia-se com o surgimento de núcleos cristalizados, seguido pelo crescimento subsequente dos cristais de hidratos ao redor do núcleo. Primeiramente, as moléculas de água, através de pontes de hidrogênio, agrupam-se em estruturas específicas com cavidades, as quais são ocupadas pelas moléculas do gás. Esse aglomerado formado cresce através de interações entre as moléculas, formando um núcleo de cristal estável (VYSNIAUSKAS; BISHNOI, 1983; ENGLEZOS et al., 1987). Essa primeira etapa é

denominada período de indução, a qual engloba o processo de formação de pequenos núcleos microscópicos e de crescimento inicial até o momento em que os hidratos atingem um tamanho macroscopicamente detectável. Após essa fase, inicia-se o período em que ocorre o crescimento rápido do hidrato, com as moléculas de gás sendo concentradas nas cavidades (SLOAN; KOH, 2008).

Para investigar a possível formação de hidratos, Topham (1978) realizou experimentos em que uma determinada quantidade de gás natural foi liberada em profundidades de até 650 m. Foi possível observar os hidratos formados como uma fina camada de pequenos cristais na interface gás/água a uma distância de 2 m a partir do ponto de liberação, dando à bolha uma aparência prata brilhante que pôde ser contrastada com a superfície clara das bolhas normais.

Maini e Bishnoi (1981) realizaram experimentos em laboratório para estudar o comportamento de bolhas de gás natural em ambiente sob temperatura de 3°C. Os cristais de hidrato começaram a formar uma fina camada sob toda a superfície da bolha quando a pressão atingiu 4826 kPa.

Estudos cinéticos da formação de hidratos de gás metano foram feitos por Vysniauskas e Bishnoi (1983), através dos quais pôde ser visualizada a ocorrência do processo de formação do hidrato na interface. Os resultados de seus experimentos indicaram que a cinética de formação depende da área interfacial gás/água, da pressão, da temperatura e do grau de supercongelamento[6], e um modelo cinético semi-empírico foi formulado para determinar a taxa de consumo de gás. Englezos et al. (1987) reproduziram os experimentos de Vysniauskas e Bishnoi (1983) e desenvolveram um modelo cinético para determinar a taxa de crescimento do hidrato.

Comparações entre os experimentos realizados por Maini e Bishnoi (1981) e os cálculos do comportamento de bolhas baseados nas taxas de reação determinadas por Vysniauskas e Bishnoi (1983) foram feitas por Topham (1984a). Para o metano e uma mistura de gás natural, os tempos de vida das bolhas observados apresentaram a mesma ordem de magnitude daqueles calculados. Os resultados também mostraram que as bolhas esféricas simples dessa mistura de gás natural liberadas abaixo de 500 m de profundidade seriam completamente convertidas em hidratos antes de alcançar a superfície.

Topham (1984b) realizou um acoplamento entre o modelo de formação de

[6] O grau de supercongelamento é a diferença entre a temperatura do meio e a temperatura de equilíbrio de fase para hidrato-água-gás correspondendo à pressão do meio (VYSNIAUSKAS; BISHNOI, 1983).

hidratos desenvolvido por Vysniauskas e Bishnoi (1983) e a dinâmica de formação de plumas de McDougall (1978) para simular cenários de vazamentos subaquáticos. Verificou-se que, quando a formação de hidratos é incluída no equacionamento das plumas, surge uma forte ligação entre o comportamento das bolhas e a flutuabilidade das plumas.

Experimentos "*in situ*" foram feitos por Brewer et al. (1998) para investigar a taxa de formação e o padrão de crescimento de hidratos em ambientes naturais. Na profundidade de 910 m, os hidratos formaram-se instantaneamente para uma variedade de gases. Após formados, os hidratos ficaram bastante estáveis, como uma cobertura na superfície das bolhas separando o gás da água, de forma suficiente para que o crescimento ocorresse lentamente pela difusão dos reagentes através desses anéis. Nesse experimento, o período de indução observado foi muito curto, a ponto de ser negligenciável.

2.3.2.1 Formação de Hidratos

Para modelar a formação de hidratos, é necessário considerar os processos cinéticos e de transferência de massa e calor, que determinam, respectivamente, a taxa de formação do hidrato, o transporte de constituintes para o ponto de reação e a redistribuição de temperatura ao redor do hidrato devido à liberação de calor na etapa de sua formação (JAMALUDDIN et al., 1991; YAPA et al., 2001).

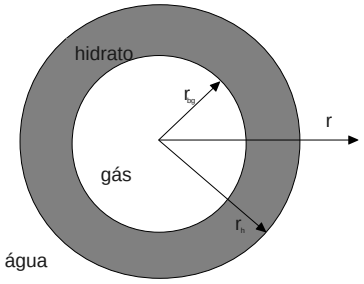
2.3.2.1.1 Cinética de Formação de Hidratos

Apesar do processo de formação de hidratos envolver duas etapas, a fase de nucleação é considerada instantânea, uma vez que esse estágio é muito curto e envolve núcleos instáveis que podem crescer ou quebrar em meio aquoso (BISHNOI; NATARAJAN, 1996). Na Figura 2.7, está esquematizada a presença da cobertura de hidrato envolvendo uma bolha de gás.

Após o início da nucleação, Vysniauskas e Bishnoi (1983) determinaram que a taxa de reação para a formação dos aglomerados estáveis (dV_{hf}/dt) pode ser dada por

$$\frac{dV_{h,f}}{dt} = \Gamma_h \, A_{h,0} \, exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT_a}\right) exp\left(\frac{-a}{(T_a - T_{eq})^{\Theta}}\right) P_a^{\epsilon} \, , \tag{2.13}$$

Figura 2.7 - Esquema de uma bolha de gás com uma cobertura de hidrato.



Representação do raio da bolha de gás (r_{bg}), do raio do hidrato (r_h) e da distância radial a partir do centro da bolha (r).

Fonte: Adaptada de Yapa et al. (2001).

sendo $V_{h,f}$ o volume de gás consumido na formação de hidrato [cm^3]; t o tempo [s]; $\Gamma_h = 4,554 \times 10^{-26}$ cm^3/cm^2·s·bar$^\epsilon$ a constante pré-exponencial aglomerada; $A_{h,0} = 4\pi r_{bg}^2$ a área total da interface água-gás [cm^2]; r_{bg} o raio da bolha de gás [cm]; $\Delta E_a = -106,204$ kJ/mol a energia de ativação para a formação de hidrato de metano; R a constante universal dos gases [J/mol·K]; T_a a temperatura do ambiente [K]; T_{eq} a temperatura de equilíbrio na formação de hidrato [K] (BROWN; BANGS, 1995); P_a a pressão ambiente [bar] e $a = 0,0778K^\Theta$; $\Theta = 2,411$ e $\epsilon = 2,986$ as constantes dadas por Vysniauskas e Bishnoi (1983). A Equação 2.13 é utilizada para determinar a taxa de formação de hidrato inicial, quando as bolhas ainda estão sem a cobertura cristalina.

Após o aparecimento dos primeiros cristais estáveis, Englezos et al. (1987) consideraram o crescimento das partículas de hidrato constituído de duas etapas consecutivas: o gás dissolvido no meio difunde-se para a interface líquido-cristal, onde, em seguida, ocorre a "reação" de formação, que consiste de um processo de incorporação das moléculas de gás nas moléculas de água e subsequente estabilização da estrutura. Assim, a taxa de crescimento por partícula é dada por

$$\frac{dn_{h,f}}{dt} = K_{h,f}\, A_h \left(f_{g,ds} - f_{g,eq}\right) , \tag{2.14}$$

em que $n_{h,f}$ é o número de mols de gás consumido na formação/crescimento de hidrato [mol], $K_{h,f}$ é a constante de taxa de formação de hidrato [mol/m^2·MPa·s];

A_h é a área superficial da partícula de hidrato [m^2]; $f_{g,ds}$ é a fugacidade[7] do gás dissolvido e $f_{g,eq}$ é a fugacidade do gás na pressão de equilíbrio triplo hidrato-água-gás [MPa] (BROWN; BANGS, 1995) e na temperatura na interface água-hidrato, dada pela Equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976).

A área A_h é determinada como

$$A_h = 4\,\pi\,r_h^2\,\Psi_s\ , \tag{2.15}$$

em que r_h é o raio da cobertura de hidrato [m] e Ψ_s é o fator de forma para adaptar o formato não-esférico da bolha de hidrato. Segundo Zheng et al. (2002), o uso de $\Psi_s = 38$ fornece boa aproximação na comparação com resultados experimentais.

Segundo King (1969), a quantidade de gás dissolvida em uma fase líquida é proporcional à pressão parcial do gás em sistemas não reagentes, sob pressões baixas o suficiente para que a fase gasosa seja considerada ideal. Essa relação é expressa pela Lei de Henry

$$p_g = H\,x_g\ , \tag{2.16}$$

em que p_g é a pressão parcial do gás [MPa]; H é a constante da Lei de Henry [MPa], cuja dependência com a temperatura, segundo Sander (1999), pode ser expressa pela Equação de van't Hoff (ATKINS; PAULA, 2006); e x_g é a fração molar do gás dissolvido em água em condições de equilíbrio. Sob alta pressão, a fase gasosa torna-se não ideal e o termo de pressão é substituído pela fugacidade do gás (f_g) na fase gasosa [MPa], tornando a Equação 2.16 igual a

$$f_g = H\,x_g\ , \tag{2.17}$$

Escrevendo x_g em termos de concentração na Equação 2.17, a fugacidade do gás dissolvido pode ser determinada como

$$f_{g,ds} \approx H\,\frac{C_{g,int}}{C_{a,0}}\ , \tag{2.18}$$

sendo $C_{g,int}$ o valor da concentração do gás na interface água-hidrato [mol/m^3]

[7] Fugacidade representa a pressão de um fluido corrigida para não-idealidades (KING, 1969).

e $C_{a,0} = \rho_a / PM_a$ a concentração molar do ambiente [mol/m^3] e PM_a a massa molar da água [kg/kmol] .

2.3.2.1.2 Processo de Transferência de Massa

O mecanismo de transferência de massa está relacionado à difusão das moléculas de gás através dos poros presentes no filme superficial de hidrato devido ao gradiente de concentração do gás.

Para modelar a taxa de transferência de massa entre as interfaces gás-hidrato e água-hidrato ilustradas na Figura 2.7, pode-se utilizar a Segunda Lei da Difusão de Fick[8]

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = \frac{D_{g,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_g}{\partial r} \right) , \tag{2.19}$$

na qual C_g representa a concentração do gás [mol/m^3]; $D_{g,ef}$ é o coeficiente de difusividade efetiva do gás [m^2/s]; e r é a distância radial a partir do centro da bolha [m].

Considerando que o processo ocorre em estado pseudo-estacionário, ou seja, a transferência de massa em qualquer seção da cobertura de hidrato é a mesma para um dado tempo (YAPA et al., 2001), a Equação 2.19 pode ser reescrita como

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_g}{dr} \right) = 0 , \tag{2.20}$$

para

$$\begin{aligned} r_{bg} \leq r \leq r_h , \\ C_g(r_{bg}) = C_{g,0} , \\ C_g(r_h) = C_{g,int} ; \end{aligned}$$

com $C_{g,0}$ sendo o valor da concentração do gás na interface gás-hidrato [mol/m^3], podendo ser determinado utilizando a equação de estado do gás não ideal

[8] Segundo Atkins e Paula (2006), a Segunda Lei da Difusão de Fick, conhecida como Equação da Difusão, determina que a taxa de variação da concentração em um ponto é proporcional à variação espacial da concentração naquele ponto.

$$P_a \frac{4}{3} \pi r_{bg}^3 = n_{bg} Z R T_a \ , \tag{2.21}$$

com

$$C_{g,0} = \frac{n_{bg}}{\frac{4}{3} \pi r_{bg}^3} \ , \tag{2.22}$$

sendo n_{bg} o número de mols de gás no interior da bolha [mol] e Z o fator de compressibilidade, que descreve o desvio da idealidade de um gás não-ideal.

$C_{g,int}$ pode ser obtida através do balanço de massa na interface água-hidrato (JAMALUDDIN et al., 1991)

$$\left. \frac{dC_g}{dr} \right|_{r=r_h} = \frac{-1}{A_h D_{g,ef}} \frac{dn_{h,f}}{dt} \ ; \tag{2.23}$$

com $dn_{h,f}/dt$ dado pela Equações 2.13 ou 2.14.

2.3.2.1.3 Evolução da Temperatura na Interface Água-Hidrato

A "reação" para formação de hidratos libera calor na interface água-hidrato, o qual é praticamente todo transferido para a fase aquosa, uma vez que a condutividade térmica da fase gasosa é muito menor. A taxa de variação da temperatura é dada por (JAMALUDDIN et al., 1991)

$$\frac{\partial T_h}{\partial t} = \frac{K_a}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_h}{\partial r} \right) \ , \tag{2.24}$$

sendo T_h a temperatura entre a interface água-hidrato e o ambiente [K] e K_a a condutividade térmica do ambiente [W/m·K].

Considerando que a transferência de calor também ocorre em estado pseudo-estacionário (YAPA et al., 2001), a Equação 2.24 é reescrita como

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT_h}{dr} \right) = 0 \ , \tag{2.25}$$

para

$$
\begin{aligned}
r &\geq r_h \ , \\
T_h(r_h) &= T_{h,int} \ , \\
T_h(\infty) &= T_a \ ;
\end{aligned}
$$

sendo $T_{h,int}$ a temperatura na interface água-hidrato [K], determinada através do balanço de energia na interface água-hidrato

$$
\left.\frac{dT_h}{dr}\right|_{r=r_h} = \frac{-\lambda_h}{A_h\, K_a}\, \frac{dn_{h,f}}{dt} \ ; \tag{2.26}
$$

na qual λ_h é o calor latente de formação de hidrato [J/mol].

2.3.2.2 Dissolução de Hidratos

A dissolução de hidratos é um processo controlado pela transferência de massa e ocorre quando as condições de temperatura e pressão são favoráveis à estabilidade dos hidratos, porém a concentração de gás dissolvido no meio está insaturada (ZHANG; XU, 2003).

A dissolução de um cristal pode ocorrer por reação na interface, transferência de massa difusiva, devido ao gradiente de concentração, e convectiva, quando há movimento no meio. A presença de cristais de hidrato na superfície das bolhas de gás em movimento faz com que a dissolução convectiva seja o processo dominante (ZHANG; XU, 2003). Quando o movimento das bolhas é gerado apenas pelas forças de flutuabilidade, a convecção é dita livre, enquanto que a convecção forçada surge quando há escoamento no meio (KERR, 1999).

A diferença composicional entre o cristal e o meio leva à formação de uma camada imediatamente adjacente à interface, cuja espessura média (h_c) é dada por (KERR, 1994; KERR, 1995)

$$
h_c = \frac{D\,(C_f - C_{int})}{F_c} \ , \tag{2.27}
$$

sendo D o coeficiente de difusividade do soluto no meio [m^2/s], C_f a concentração do soluto no meio [mol/m^3] e C_{int} a concentração na saturação do soluto na interface [mol/m^3]. No caso de cristais de hidrato, o gás é considerado

como soluto; logo, $D = D_{g,a}$, $C_f = C_{g,a}$ e $C_{int} = S_{g,h}$, sendo $D_{g,a}$ o coeficiente de difusividade de um gás em um líquido [m^2/s]; $C_{g,a}$ a concentração do gás dissolvido no meio [mol/m^3]; e $S_{g,h}$ a solubilidade do gás no ponto de equilíbrio triplo hidrato-água-gás [mol/m^3] (DAVIE et al., 2004). O fluxo composicional (F_c) a partir do cristal é definido como

$$F_c = -\frac{dr_h}{dt}\left(C_{int} - C_c\right) , \tag{2.28}$$

em que dr_h/dt é a taxa de variação do raio do cristal de hidrato [m/s] e $C_c = C_{g,h}$ a concentração do soluto (gás) no cristal a ser dissolvido (hidrato) [mol/m^3]. A espessura da camada composicional também pode ser expressa através do número de Sherwood (Sh) como

$$h_c = \frac{2\,r_h}{Sh} . \tag{2.29}$$

Logo, combinando as Equações 2.27, 2.28 e 2.29, a taxa de dissolução pode ser escrita como

$$-\frac{dr_h}{dt} = \frac{D}{2\,r_h}\frac{\left(C_f - C_{int}\right)}{\left(C_{int} - C_c\right)}\,Sh . \tag{2.30}$$

Zhang e Xu (2003) determinaram expressões para Sh baseadas em alguns números adimensionais,

$$Sh = \begin{cases} 1 + (1 + P_e)^{1/3}\left(1 + \frac{0{,}096\,R_e^{1/3}}{1 + 7\,R_e^{-2}}\right) & \text{para convecção forçada ,} \\ 2 + 0,6\,R_a^{1/4} & \text{para convecção livre ;} \end{cases} \tag{2.31}$$

sendo P_e o número de Peclet, R_e o número de Reynolds e R_a o número de Rayleigh. Ambos os valores são calculados e o maior é utilizado para determinar a taxa de dissolução dos cristais. Segundo Yapa et al. (2010), um fator de 0,1 deve ser multiplicado na Equação 2.30 para ajustar as diferenças entre as condições de laboratório e de campo.

2.3.2.3 Decomposição de Hidratos

A decomposição de hidratos é um processo endotérmico, no qual é necessário o fornecimento de calor para que haja a quebra das ligações entre as moléculas de água e gás. Esse processo ocorre quando as condições de temperatura e pressão são desfavoráveis à estabilidade do hidrato (SLOAN; KOH, 2008).

Kim et al. (1987) desenvolveram um modelo cinético para determinar a taxa de liberação do gás a partir da estrutura do hidrato. Nesse modelo, o processo de decomposição é composto por uma etapa de destruição das células "hospedeiras" na superfície da partícula, seguida pela liberação das moléculas do gás. A taxa de decomposição de hidrato é descrita como

$$\frac{dn_{h,dc}}{dt} = K_{h,dc}\, A_h \left(f_{g,eq} - f_{g,int}\right) , \tag{2.32}$$

em que $n_{h,dc}$ é o número de mols de gás liberado na decomposição do hidrato [mol]; $f_{g,int}$ é a fugacidade do gás na temperatura da interface água-hidrato e na pressão ambiente [MPa], dada pela Equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), e $K_{h,dc}$ é a constante de taxa de decomposição [mol/m^2·MPa·s], que pode ser determinada por

$$K_{h,dc} = K^0_{h,dc}\, exp\left(\frac{-\Delta E}{RT_a}\right) , \tag{2.33}$$

na qual $K^0_{h,dc}$ é a constante de taxa de decomposição intrínseca [mol/m^2·MPa·s] e ΔE é a energia de ativação [J/mol].

2.3.3 Dissolução de Óleo

O óleo é composto por uma combinação de vários componentes e é através do processo de dissolução que esses componentes são perdidos para o meio aquoso. Apesar da quantidade de óleo dissolvida ser considerada pequena, esse processo é de extrema importância, uma vez que os componentes solúveis do óleo, particularmente os compostos aromáticos, são muito tóxicos para as espécies aquáticas (FINGAS, 2011).

A taxa de dissolução do óleo depende da dissolução de cada componente na água (RYE, 1994). Por razões práticas, Johansen (2003b) agrupou os constituintes do óleo em um número limitado de pseudo-componentes, sendo

cada grupo definido em termos de propriedades médias. Assim, a taxa de perda de massa por dissolução de cada pseudo-componente "j" ($dm_{oj,ds}/dt$) para cada gotícula de óleo é dada por

$$\frac{dm_{oj,ds}}{dt} = K_{mo}\, A_{go}\, (F_{Moj}\, S_{oj}\, -\, C_{oj,ds})\ , \tag{2.34}$$

sendo $m_{oj,ds}$ a massa perdida do pseudo-componente "j" em cada gotícula de óleo [kg]; K_{mo} o coeficiente de transferência de massa por dissolução do óleo [m/s]; $A_{go} = \pi d_{go}^2$ a área superficial da gotícula de óleo [m^2]; d_{go} o diâmetro da gotícula de óleo [m]; F_{Moj} a fração molar do pseudo-componente "j" na gotícula de óleo; S_{oj} a solubilidade do pseudo-componente "j" no meio [kg/m^3] e $C_{oj,ds}$ a concentração do pseudo-componente "j" dissolvido no meio [kg/m^3].

O coeficiente de transferência de massa K_{mo} pode ser expresso em termos do número de Sherwood (CLIFT et al., 1978)

$$K_{mo} = \frac{S_h\, D_{o,a}}{d_{go}}\ , \tag{2.35}$$

em que $D_{o,a}$ é o coeficiente de difusividade do óleo no meio [m^2/s]. O número de Sherwood pode ser determinado utilizando correlações que dependem dos números de Reynolds, Peclet e Schmidt (HUGHMARK, 1967; KUMAR; HARTLAND, 1999).

Baseando-se na correlação geral de Wilke e Chang (1955), a difusividade de um soluto (óleo ou gás) em um solvente (meio) pode ser expressa como

$$D_{o,a} = \frac{7,4 \times 10^{-8}\, T_a\, (\varphi\, PM_a)^{1/2}}{\mu_a\, {V_M}^{0,6}}\ , \tag{2.36}$$

sendo $D_{o,a}$ dado em [cm^2/s]; $\varphi = 2,6$ o parâmetro que define a massa molar efetiva do solvente (água) no processo de difusão; μ_a é a viscosidade dinâmica do ambiente [cP] e V_M o volume molar no ponto de ebulição do soluto (óleo) [cm^3/mol] (REID et al., 1987).

A fração molar F_{Moj} é definida como

$$F_{Moj} = \frac{m_{oj,go}\, PM_o}{PM_{oj}\, m_{o,go}} \ , \tag{2.37}$$

para a qual $m_{oj,go}$ representa a massa do pseudo-componente "j" na gotícula de óleo [kg]; PM_o a massa molar do óleo [kg/kmol]; PM_{oj} a massa molar do pseudo-componente "j" [kg/kmol] e $m_{o,go}$ a massa total de óleo na gotícula [kg].

Segundo Pierotti (1976), a solubilidade de não-eletrólitos[9] em um solvente depende da energia necessária para que seja criada uma cavidade de tamanho suficiente para acomodar a molécula de soluto e da energia envolvida na interação entre as moléculas do soluto e do solvente. A presença de sal na água do mar altera a relação entre os pseudo-componentes do óleo e meio, tornando necessário o ajuste dos valores de S_{oj}. Xie et al. (1997) mencionaram que os compostos orgânicos em geral são menos solúveis em soluções salinas do que em água pura. Essa alteração pode ser expressa pela equação de Setschenow

$$ln\left(\frac{S_{oj,0}}{S_{oj}}\right) = k_s\, C_s \ , \tag{2.38}$$

para a qual $S_{oj,0}$ representa a solubilidade do pseudo-componente em água pura [mol/m^3]; k_s é o coeficiente de salgamento [L/mol] e C_s é a concentração molar da solução salina [mol/L]. Gold e Rodriguez (1989) revisaram algumas teorias desenvolvidas para calcular o coeficiente de salinidade e verificaram que, para solutos que possuem moléculas grandes, como os pseudo-componentes do óleo, o método de Aveyard (1982) fornece os melhores resultados de k_s quando comparados com observações.

2.3.4 Dissolução do Gás

Considerável quantidade de gás pode ser perdida durante a ascensão das bolhas através do processo de dissolução quando ocorrem liberações em águas profundas. Em profundidades rasas, o tempo de residência das bolhas de gás é esperado ser curto, podendo tornar a dissolução negligenciável (JOHANSEN, 2000).

A taxa de dissolução é proporcional à área superficial da bolha, ao coeficiente de transferência de massa e à diferença de concentração entre a superfície da bolha e o meio, e, em geral, é expressa por (ZHENG; YAPA, 2002):

[9] Não-eletrólitos são compostos que não são capazes de liberar íons em solução.

$$\frac{dn_{g,ds}}{dt} = K_{mg}\, A_{bg}\, (S_g - C_{g,ds})\ , \tag{2.39}$$

em que $n_{g,ds}$ é o número de mols do gás dissolvido [mol] para cada bolha; K_{mg} é o coeficiente de transferência de massa do gás [m/s]; $A_{bg} = 4\pi r_{bg}^2$ é a área superficial de uma bolha de gás [m^2]; $C_{g,ds}$ é a concentração do gás dissolvido no meio [mol/m^3] e S_g representa a solubilidade do gás no meio [mol/m^3], a qual pode ser associada a x_g através da relação $S_g \approx x_g \rho_a / PM_a$.

Quando a pressão do ambiente aumenta, a fase gasosa torna-se não ideal e a porção de gás dissolvido é maior, o que leva à necessidade de modificações na formulação de Henry (Equação 2.17) (KING, 1969). Dessa forma, a fugacidade do gás é associada à fração molar x_g através da relação de Krichevsky e Kasarnovsky (1935)

$$f_g = H\, x_g\, exp\left(\frac{P_a\, v_{Mp}}{R\, T_a}\right)\ , \tag{2.40}$$

para a qual v_{Mp} é o volume molar parcial do gás na solução [m^3/mol] (MOORE et al., 1982).

Assim como ocorre com os pseudo-componentes do óleo, a solubilidade do gás também será afetada pela presença de sal no meio. Logo, será necessário contabilizar essa alteração nos valores de S_g através da equação de Setschenow

$$ln\left(\frac{S_{g,0}}{S_g}\right) = k_s\, C_s\ , \tag{2.41}$$

para a qual $S_{g,0}$ representa a solubilidade do gás em água pura [mol/m^3]. Masterton e Lee (1970) estenderam as teorias propostas por Pierotti (1963) e Shoor e Gubbins (1969) e desenvolveram uma expressão geral para o coeficiente de salinidade k_s aplicável a qualquer não-eletrólito em solução salina. Seus resultados forneceram valores de k_s compatíveis com dados experimentais para solutos relativamente pequenos, como os gases. Masterton (1975) ampliou os estudos de Masterton e Lee (1970), aplicando a teoria para determinar k_s considerando gases em água do mar.

O coeficiente de transferência de massa de bolhas de gás em líquidos depende da forma e do tamanho das bolhas, bem como da difusividade do gás no líquido. Combinando as equações desenvolvidas por Johnson et al. (1969) e Clift et al.

(1978), uma formulação geral para K_{mg} pode ser expressa por:

- Para bolhas esféricas (diâmetro menor que 6 mm),

$$K_{mg} = 1,045 \left(\frac{w_{bg}}{0,5 \, + \, 0,2 \, d_{bg}} \right)^{1/2} D_{g,a}^{C_1} \; ; \tag{2.42}$$

- Para bolhas de formato elipsoidal (diâmetro entre 6 mm e 13 mm),

$$K_{mg} = 6,5 \, D_{g,a}^{C_1} \; ; \tag{2.43}$$

- Para bolhas tipo cobertura esférica[10] (diâmetro maior que 13 mm),

$$K_{mg} = 6,94 \, d_{bg}^{-1/4} \, D_{g,a}^{C_1} \; . \tag{2.44}$$

Para essas correlações, K_{mg} é dado em [cm/s]; w_{bg} é a magnitude da velocidade de ascensão da bolha de gás [cm/s]; $D_{g,a}$ é calculado utilizando a Equação 2.36 tendo gás como soluto [cm^2/s]; e d_{bg} é o diâmetro da bolha [cm]. O valor do coeficiente C_1 será $2/3$ para bolhas com hidrato e em um regime de fluxo intermediário ($R_e < 500$) e $1/2$ para as demais bolhas (JÄHNE et al., 1987b; LEIFER; PATRO, 2002; VASCONCELOS et al., 2002).

2.3.5 Velocidade de Ascensão de Partículas

Clift et al. (1978) forneceram formulações para a velocidade de ascensão de bolhas/gotículas de acordo com o tamanho da partícula:

- Para partículas esféricas (diâmetro menor que 1 mm),

$$w_p = \frac{R_e \, \nu_a}{d_p} \; , \tag{2.45}$$

sendo d_p o diâmetro da partícula [m], ν_a a viscosidade cinemática do meio [m^2/s] e o número de Reynolds R_e calculado de acordo com a Tabela 2.4.

[10] Segundo Clift et al. (1978), bolhas maiores tendem a adotar uma base recortada e perdem a aparência simétrica, adquirindo um formato similar a segmentos cortados de uma esfera denominado cobertura esférica.

Tabela 2.4 - Correlação para R_e como função de N_D^a e W^b

Intervalo	Correlação
$N_D \leq 73$; $R_e \leq 2,37$	$R_e = \frac{N_D}{24} - 1,7569 \times 10^{-4} N_D^2 + 6,9252 \times 10^{-7} N_D^3 - 2,3027 \times 10^{-10} N_D^4$
$73 < N_D \leq 580$; $2,37 < R_e \leq 12,2$	$\log_{10} R_e = -1,7095 + 1,33438W - 0,11591W^2$
$580 < N_D \leq 1,55 \times 10^7$; $12,2 < R_e \leq 6,35 \times 10^3$	$\log_{10} R_e = -1,81391 + 1,34671W - 0,12427W^2 + 0,006344W^3$
$1,55 \times 10^7 < N_D \leq 5 \times 10^{10}$; $6,35 \times 10^3 < R_e \leq 3 \times 10^5$	$\log_{10} R_e = 5,33283 - 1,21728W + 0,19007W^2 - 0,007005W^3$

[a] $N_D = \frac{4\rho_a g d_p (\rho_p - \rho_a)}{3\mu_a^2}$

[b] $W = \log_{10} N_D$

Fonte: Adaptada de Clift et al. (1978).

- Para partículas de formato elipsoidal (diâmetro entre 1 mm e D_c),

$$w_p = \frac{\mu_a}{\rho_a \, d_p} \, M_{or}^{-0,149} \, (J \, - \, 0,857) \, , \tag{2.46}$$

onde

$$J = \begin{cases} 0,94 \, H^{0,757} & \text{para} \quad 2 < H \leq 59,3 \, , \\ 3,42 \, H^{0,441} & \text{para} \quad H > 59,3 \, , \end{cases} \tag{2.47}$$

sendo

$$H = \frac{4}{3} \, E_o \, M_{or}^{-0,149} \left(\frac{\mu_a}{\mu_{a,0}} \right)^{-0,14} \; ; \tag{2.48}$$

$$E_o = \frac{g \, d_p^2}{\sigma} \, (\rho_a \, - \, \rho_p) \; ; \tag{2.49}$$

$$M_{or} = \frac{g \, \mu_a^4}{\rho_a^2 \, \sigma^3} \, (\rho_a \, - \, \rho_p) \; ; \tag{2.50}$$

ρ_p a densidade da partícula [kg/m^3]; σ a tensão interfacial [N/m] e $\mu_{a,0} = 9 \times 10^{-4}$ kg/m·s.

- Para partículas tipo cobertura esférica (diâmetro maior que D_c)

$$w_p = 0,711 \sqrt{\frac{g\, d_p\, (\rho_a\, -\, \rho_p)}{\rho_a}}\ . \tag{2.51}$$

Como Clift et al. (1978) formularam essas correlações para partículas fluidas, w_p será igual a w_{bg} quando a partícula for uma bolha de gás. Caso seja uma gotícula de óleo, w_p será igual à velocidade de ascensão w_{go}. Para evitar descontinuidade no valor da velocidade de ascensão, Zheng e Yapa (2000) desenvolveram um método para determinar o valor do diâmetro crítico D_c entre os formatos elipsoidal e cobertura esférica.

Para bolhas de gás apresentando cristais de hidrato em sua superfície, Bigalke et al. (2010) apresentaram uma formulação para determinar a velocidade de ascensão dessas partículas, baseando-se no balanço entre as forças de fricção e flutuabilidade, expressa por

$$w_p = \sqrt{\frac{4\, g\, d_p\, (\rho_a\, -\, \rho_p)}{3\, C_D \rho_a}}\ , \tag{2.52}$$

sendo C_D o coeficiente de arrasto. Para as partículas com cobertura de hidrato, C_D é dado por

$$C_D = F_{fric}\, F_{def}\ . \tag{2.53}$$

em que F_{fric} é o fator de fricção,

$$F_{fric} = \frac{9}{\sqrt{R_e}}\ +\ 0,9\, \frac{0,75\, E_o^2}{0,75\, E_o^2\ +\ 4,5}\ , \tag{2.54}$$

que contabiliza as mudanças nas condições hidrodinâmicas devido à presença de hidrato em superfície; e F_{def} o fator de deformação,

$$F_{def} = 2\left[3,974 \times 10^{-3}\,(W_e\,-\,12,62)^2\,-\,7,186 \times 10^{-4}\,(E_o\,-\,17,87)^2 \right. \\ \left. +\,3,28 \times 10^{-5}\,E_o\,W_e((E_o\,27,77)(W_e\,-\,8,405)\,+67,08)\,+\,1,13\right]^{-1}, \tag{2.55}$$

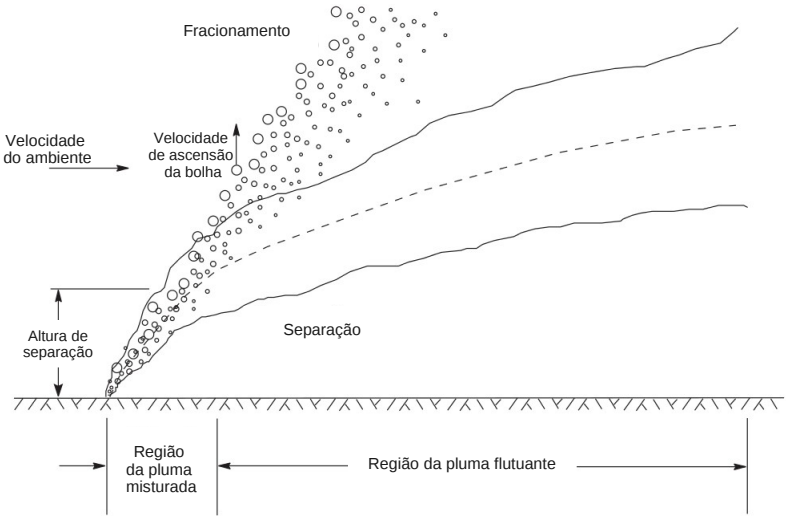
que ajusta o formato da partícula.

2.3.6 Separação de Bolhas a partir da Pluma Inclinada

À medida que a pluma sofre influência do meio, sua trajetória pode ser curvada e as bolhas de gás tendem a escapar. Como existem gases tóxicos e/ou inflamáveis nessa pluma, também é muito importante conhecer a trajetória do gás a partir do momento em que há sua separação da pluma principal.

O comportamento de uma pluma em um meio com correntes é esquematizado na Figura 2.8. Nas proximidades da fonte, a pluma de óleo e gás ascende como uma mistura, cuja massa é alterada principalmente devido ao entranhamento de água do meio. Devido à existência de correntes, a pluma é inclinada e as bolhas de gás escapam a partir de uma determinada altura, deslocando-se sob a ação de sua velocidade de ascensão individual somada à velocidade do ambiente. Como as bolhas apresentam diferentes diâmetros e, por consequência, diferentes velocidades individuais, seu deslocamento não será uniforme, ocorrendo um fracionamento desse fluxo de gás que deixa a pluma. O restante da pluma continuará ascendendo até o momento em que ficará aprisionada devido ao efeito combinado da estratificação e do escoamento do meio. Lentamente, as gotículas de óleo desprendem-se do fluxo principal e ascendem de forma similar às bolhas de gás, sendo dispersadas sobre uma área ampla pelo ambiente (SOCOLOFSKY, 2001).

Figura 2.8 - Comportamento da pluma em um ambiente com velocidade horizontal.



Fonte: Adaptada de Socolofsky (2001).

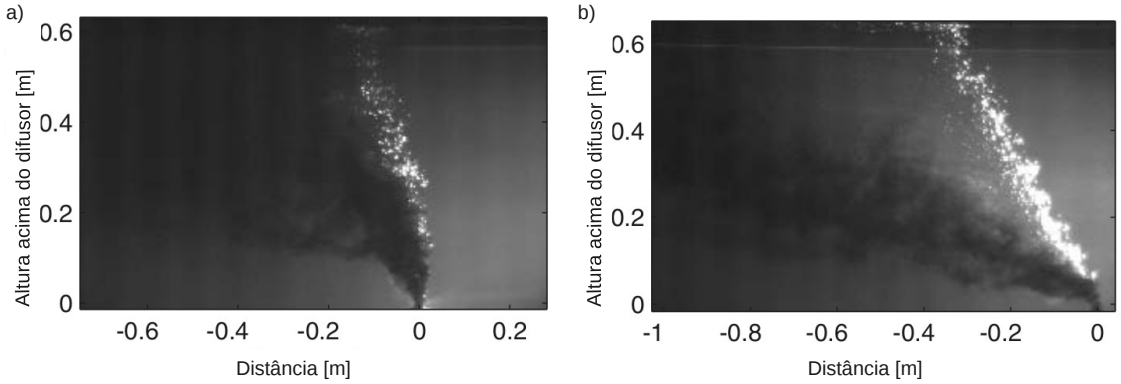
Realizando experimentos para determinar o comportamento de um traçador em um jato líquido, Davidson e Pun (1999) observaram que, no início, o jato é fracamente advectado e não há distorção significativa. Um pouco acima do ponto de descarga, a separação do traçador a partir do fluxo principal é verificada devido à presença de correntes no meio. Baseando-se nessas diferenças de comportamento, foi definida uma escala de altura Z_s para estimar o local de transição entre as regiões fracamente e fortemente advectadas. Socolofsky (2001) realizou experimentos em laboratório para plumas líquido/gás e verificou a existência de dois estágios. Inicialmente, predomina uma influência fraca do meio e não há separação de componentes da pluma. Acima de uma determinada altura, ocorre a separação. Quando o escoamento horizontal do meio é grande o suficiente para advectar a fase líquida para longe da fase gasosa, a altura de separação pode ser expressa como

$$Z_s = \frac{5,1B}{(|\mathbf{V_{a,h}}|w_{bg}^{2,4})^{0,88}} \ , \tag{2.56}$$

na qual B é o fluxo de flutuabilidade cinemática da pluma [m^4/s^3] e $|\mathbf{V_{a,h}}|$ a magnitude da velocidade horizontal do meio [m/s].

Na Figura 2.9, está ilustrado o comportamento de plumas sob diferentes condições a partir dos experimentos de Socolofsky (2001). Inicialmente, observa-se uma zona misturada semelhante a uma pluma de única fase, seguida por uma região de separação acima de uma altura crítica. Quando a velocidade horizontal do ambiente é de 5 cm/s (Figura 2.9a), a inclinação da pluma é pequena. O aumento da magnitude da corrente para 10 cm/s resulta em uma pluma bastante inclinada, o que possibilita a separação de uma grande quantidade de bolhas (Figura 2.9b).

Figura 2.9 - Trajetória de plumas líquido/gás em diferentes meios.



Ambiente com velocidade horizontal de: a) 5 cm/s e b) 10 cm/s. O fluxo mais escuro representa a pluma principal e o mais claro, as bolhas de gás escapando.

Fonte: Adaptada de Socolofsky (2001).

2.4 Exploração de Petróleo no Brasil

Na década de 1860, iniciou-se a procura por fontes de petróleo no Brasil e mais de 70 anos sucederam-se sem encontrar jazidas de óleo no país (DIAS; QUAGLINO, 1993). A longa trajetória brasileira em busca de petróleo iniciou-se em 1864, quando pequenos exploradores particulares começaram uma busca por combustíveis minerais para fabricação de óleo ou gás para iluminação. Diante do fracasso na tentativa de descobrir petróleo, o governo federal decidiu participar das atividades de exploração continental a partir de 1919. Porém, a primeira jazida de petróleo foi descoberta apenas em 1939 no estado da Bahia. A partir desse momento, iniciou-se um período no qual buscava-se a redução da dependência do petróleo importado e, em 1953, foi criada a PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S.A.).

As explorações de petróleo foram redirecionadas para o mar apenas na década de 1960, com perfurações de poços no litoral do Nordeste (1968) e na Bacia de Campos (1971), inicialmente em águas rasas, alcançando posteriormente águas profundas e ultraprofundas. As novas descobertas de petróleo possibilitaram o crescimento das reservas brasileiras, permitindo que o país alcançasse, em 2006, a autossuficiência na produção[11] (MORAIS, 2013). A partir desse ano, com a descoberta de reservas gigantes[12] de petróleo na camada geológica do Pré-Sal, o Brasil busca garantir o abastecimento do mercado interno pelas próximas décadas.

Até o final de 2016, havia 312 blocos na fase de exploração[13], 70 campos em fase de desenvolvimento e 373 campos em fase de produção. Desse total de campos produtores, 286 tinham a PETROBRAS como a única contratada (ANP, 2017a). Na Figura 2.10, estão ilustradas as bacias sedimentares continentais e marítimas brasileiras, com destaque para os locais de atuação da PETROBRAS.

Em 2016, as reservas totais de petróleo do Brasil foram contabilizadas em $22,7$ bilhões de barris. Em relação ao gás natural, o total atingiu $636,8$ bilhões de m^3 (ANP, 2017a). A produção marítima nacional foi de $864,04$ milhões de barris de petróleo, dos quais $62,83$% e $35,53$% correspondem, respectivamente, às Bacias de Campos e de Santos. De gás natural, o total em mar chegou a $29,19$ bilhões de m^3, com $33,46$% e $53,57$% da produção pertencente, respectivamente, a essas mesmas bacias (ANP, 2017c). Com base nesses volumes apresentados, pode-se verificar que as bacias sedimentares com maior produção de óleo e gás no Brasil são as de Campos e de Santos.

[11] Apesar da autossuficiência na produção, o país importa petróleo bruto de outras origens para realizar combinações nos processos de produção de combustíveis e derivados nas refinarias. Para completar a produção nacional, o Brasil também importa derivados de petróleo, como o diesel e a gasolina (MORAIS, 2013).

[12] Um campo gigante possui entre 500 milhões a 5 bilhões de barris de óleo equivalente (boe - medida utilizada para medir o volume de gás natural e óleo em uma reserva de petróleo). Acima de 5 bilhões de boe, o campo é considerado supergigante (PETROBRAS, 2010a).

[13] A atividade exploratória consiste na etapa de pesquisas nas bacias sedimentares para a aquisição de dados geológicos e geofísicos, a fim de se avaliar a existência de uma possível reserva de petróleo. Após a avaliação da descoberta, inicia-se a fase de desenvolvimento do campo, quando serão construídas as instalações necessárias para a produção (PETROBRAS, 2015).

Figura 2.10 - Bacias sedimentares brasileiras marítimas e terrestres.

Destaque (em verde) para as bacias produtoras de petróleo e gás nas quais a PETROBRAS desenvolve suas atividades.

Fonte: Adaptada de PETROBRAS (2017a).

2.5 Padrão das Circulações Oceânica e Atmosférica ao largo das Bacias de Campos e de Santos

É importante conhecer as características oceânicas e atmosféricas dos locais onde há exploração de petróleo, uma vez que essas informações serão muito úteis para auxiliar nos planos de resposta a emergências em caso de vazamentos. A seguir, será brevemente descrito o padrão das circulações atmosférica e oceânica na região compreendida entre as Bacias de Campos e de Santos, que representa aquela com a maior produção nacional de óleo e gás e, por consequência, com maior risco potencial de ocorrer acidentes.

2.5.1 Características das Bacias Sedimentares

As áreas que compreendem as Bacias de Campos e de Santos estão representadas na Figura 2.11.

Figura 2.11 - Localização das Bacias de Campos e Santos.

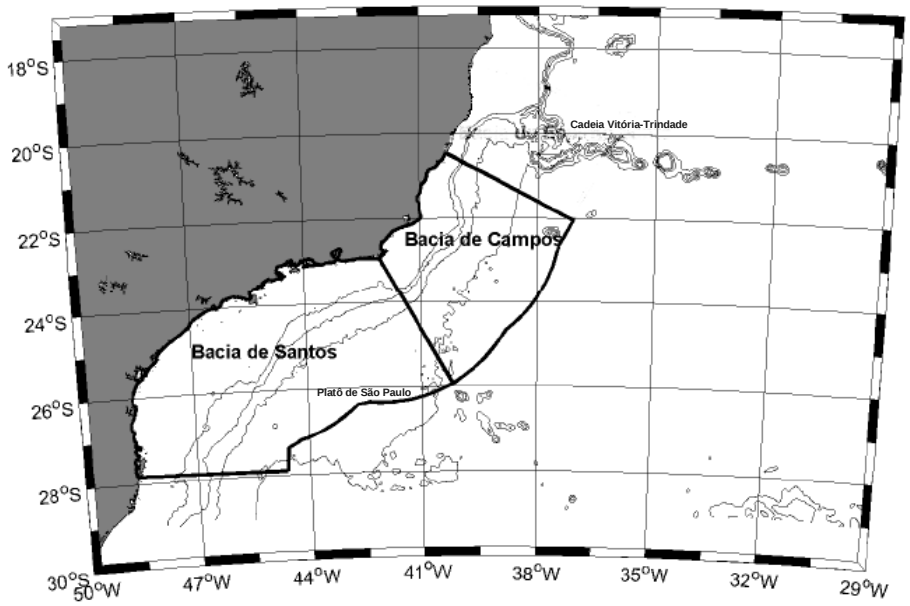


Ilustração da área marítima de cada bacia e sua topografia.
Fonte: Adaptada de Soares (2014).

A Bacia de Campos ocupa uma região da margem continental brasileira compreendida entre o Alto de Vitória (20,5° S) e o Alto de Cabo Frio (24° S), que corresponde à região entre a costa Sul do Estado do Espírito Santo e a costa Norte do Estado do Rio de Janeiro. A largura média da plataforma continental[14] nessa região é de 100 km, com a porção mais larga (118 km) localizada ao largo da cidade de Macaé (RJ) e a mais estreita (85 km) na direção de Cabo Frio (RJ). A profundidade na quebra da plataforma varia entre 80 m na porção Norte e 130 m na porção Sul, enquanto que a do talude continental, cuja extensão está em torno de 40 km, apresenta a base mais rasa no limite Norte (1500 m) e a mais profunda no limite Sul (2000 m) (VIANA et al., 1998).

A Bacia de Santos situa-se entre o Alto de Cabo Frio e o Cabo de Santa Marta (28° S), abrangendo desde a costa Sul do Rio de Janeiro até o litoral Norte

[14] A plataforma continental consiste em uma área levemente inclinada e com relevo suave, que se estende a partir da linha da costa até a região onde surge um abrupto gradiente marinho, denominada quebra da plataforma continental. O talude continental é a porção íngreme do fundo marinho, cujo topo encontra-se na borda da plataforma continental. Na base do talude continental, encontra-se o sopé continental, que estende-se até as regiões abissais dos oceanos (HEEZEN et al., 1959).

do Estado de Santa Catarina. A parte mais larga da plataforma continental apresenta 230 km (em frente à cidade de Santos/SP), enquanto que as partes mais estreitas estão nos limites Norte, com 50 km, e Sul, com 70 km. Em relação à profundidade, a quebra da plataforma varia entre 120 m a 180 m. O talude continental possui uma largura média de 120 km, apresentando uma região mais estreita, com a base entre as isóbatas de 400 m e 500 m, e outra mais larga, com a base em 2000 m (SOUZA, 2000). A linha de costa apresenta uma orientação Norte-Sul até as proximidades da região de Cabo Frio (RJ), onde há uma mudança em sua direção, que passa a ser de Leste-Oeste. A partir do Sul do Rio de Janeiro, passa gradativamente a apresentar sentido Nordeste-Sudoeste, alinhando-se novamente no sentido Norte-Sul a partir de 25°-26° S (FRAGOSO, 2004).

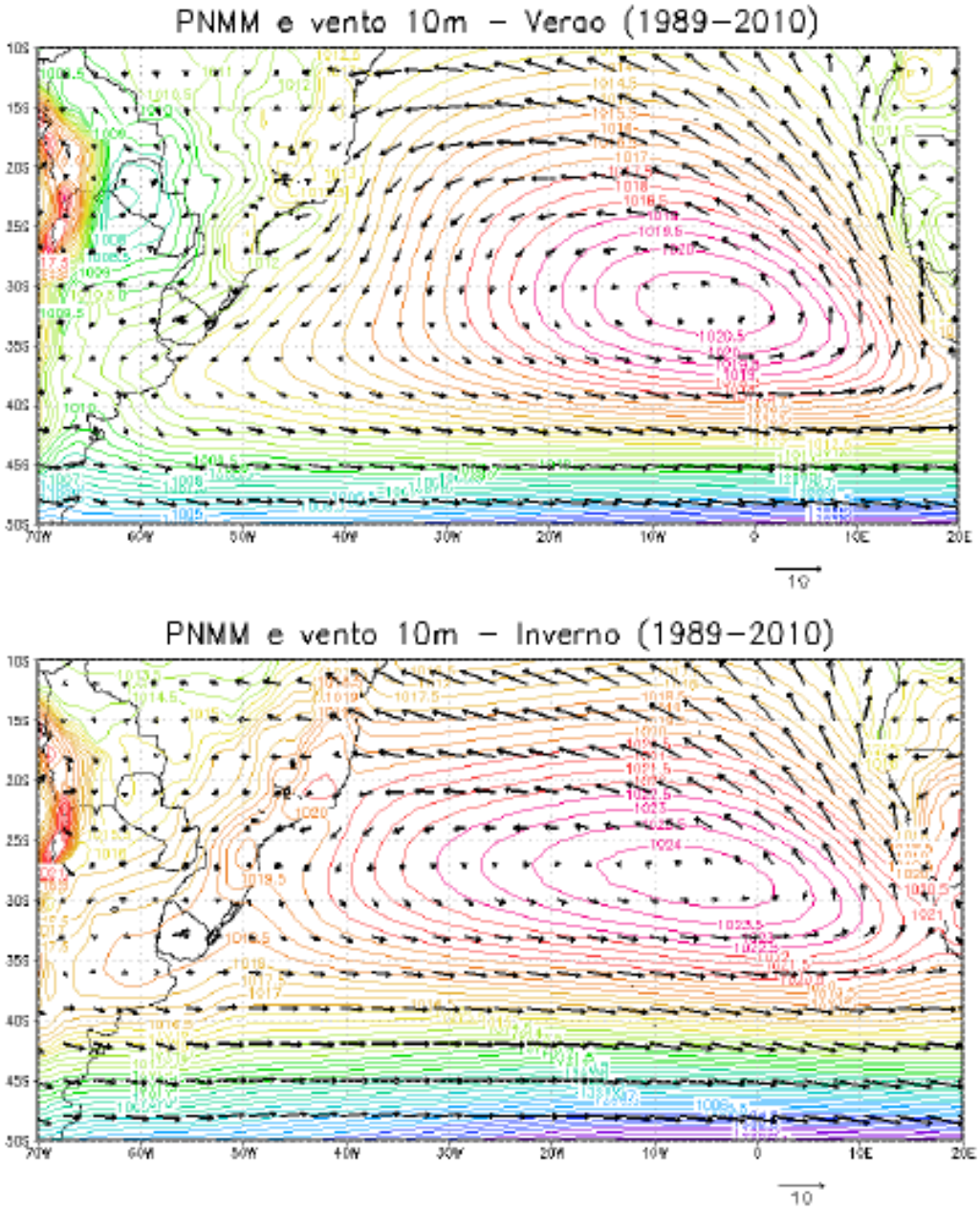
Nas Bacias de Campos e de Santos, a transição entre o talude e o sopé continental é caracterizada pela presença do Platô de São Paulo, como pode ser visualizado na Figura 2.11. Com uma largura máxima de 600 km na região da Bacia de Santos, esse platô marginal estende-se entre as latitudes de 23° S e 28° S e sua superfície média está localizada entre as profundidades de 2000-3500 m (KUMAR et al., 1977).

2.5.2 Circulação Atmosférica

O Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) é um sistema de alta pressão semi-permanente que atua sobre grande parte do Oceano Atlântico Sul. Apresentando pequenas oscilações sazonais, sua posição e sua intensidade afetam diretamente a magnitude e a direção dos ventos nessa região (PETERSON; STRAMMA, 1991; CASTRO; MIRANDA, 1998). O comportamento sazonal do ASAS pode ser observado na Figura 2.12, a qual mostra as médias sazonais das variáveis pressão ao nível médio do mar e vento obtidas por Degola (2013) para o período de 1989-2010, utilizando dados da reanálise ERA-Interim do ECMWF (ECMWF, 2017a). No verão do Hemisfério Sul, seu centro está localizado nas proximidades de 32° S e 5° O, deslocando-se para Norte e Oeste ($\approx$ 27° S e 10° O) durante o inverno.

Na Bacia de Campos, os ventos que predominam ao longo do ano são provenientes de Nordeste, com intensidade entre 4-7 m/s (VIOLANTE-CARVALHO et al., 1997; DERECZYNSKI; MENEZES, 2015). Na Bacia de Santos, os ventos mais frequentes são oriundos das direções Nordeste e Leste, com a predominância de intensidades em torno de 6-10 m/s (ANDRIONI, 2010; NASCIMENTO, 2013).

Figura 2.12 - Comportamento sazonal da ASAS.



Campos médios das variáveis pressão ao nível médio do mar (hPa) e vento a 10 m (m/s) obtidas no período de 1989-2010 para as estações de verão e inverno.

Fonte: Adaptada de Degola (2013).

Esse padrão atmosférico encontrado na região dessas bacias pode ser alterado à medida que perturbações atmosféricas, tais como sistemas frontais e ciclones

extratropicais, se aproximam da região, promovendo aumento da nebulosidade, ocorrência de precipitação e intensificação dos ventos (DERECZYNSKI; MENEZES, 2015).

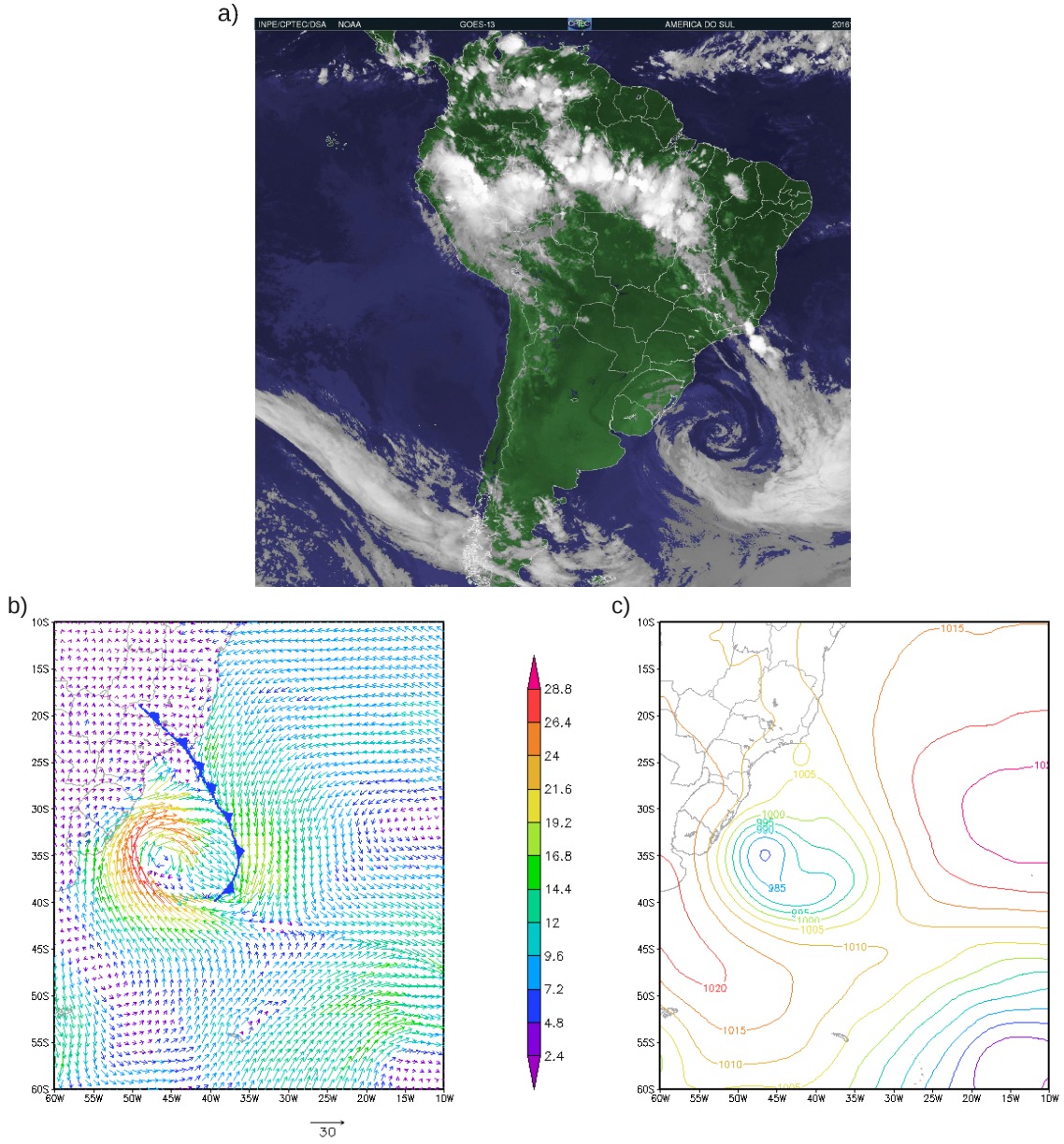
Ao longo de todo o ano, as frentes frias geralmente deslocam-se de Sudoeste para Nordeste sobre o continente e oceano Atlântico adjacente, sendo mais frequentes de Maio a Setembro e menos frequentes de Dezembro a Fevereiro (CAVALCANTI; KOUSKY, 2009). De forma geral, a passagem de uma frente fria pode ser caracterizada por uma diminuição da temperatura, um aumento da pressão e uma mudança na direção dos ventos. Na Figura 2.13, está ilustrada a ocorrência de um sistema frontal ao largo da Região Sudeste do Brasil. É possível observar a nebulosidade na imagem de satélite (Figura 2.13a) caracterizando o sistema. O campo de vento a 10 m (Figura 2.13b) mostra a mudança na direção do vento com o avanço da frente, a qual prossegue até um centro de baixa pressão de aproximadamente 985 hPa, posicionado em torno de 35° S/46° O (Figura 2.13c). Após a passagem da frente sobre a região, o centro de alta pressão pós-frontal, que pode ser visto na Figura 2.13c com centro em 41° S/59° O, passa a atuar, ocasionando queda de temperatura.

Análises climatológicas de passagens de frentes frias para diferentes períodos (CAVALCANTI; KOUSKY, 2003; ANDRADE, 2005; CAVALCANTI; KOUSKY, 2009) mostraram uma frequência maior de sistemas frontais sobre o Sul e o Sudeste do Brasil durante o inverno e a primavera e uma diminuição do alcance das frentes em direção a latitudes mais baixas.

Os ciclones são sistemas com movimento circulatório que estão associados a áreas de baixa pressão em superfície (PETTERSSEN, 1956). O vórtice ciclônico criado é visível nas imagens de satélite, como pode ser visto na Figura 2.13a. Sua atuação sobre o oceano é capaz de gerar agitação, devido à presença de ventos fortes sobre extensas áreas marítimas, podendo provocar danos às atividades em alto mar e destruição de áreas costeiras.

O processo de formação/intensificação de um ciclone é denominado ciclogênese. Sobre a América do Sul, estudos climatológicos mostraram que existem três regiões preferenciais para a ocorrência de ciclogênese: uma sobre o Golfo de San Matias na Argentina (42,5° S/62,5° O), outra sobre o Uruguai (32,5° S/55° O) (GAN; RAO, 1991; GAN, 1992) e uma terceira na costa das regiões Sul e Sudeste do Brasil ao norte de 30° S (REBOITA, 2008); e que, no geral, o ciclo anual no Atlântico Sul apresenta maior frequência de ocorrência nos meses de inverno.

Figura 2.13 - Passagem de frente fria ao largo da Região Sudeste do Brasil.



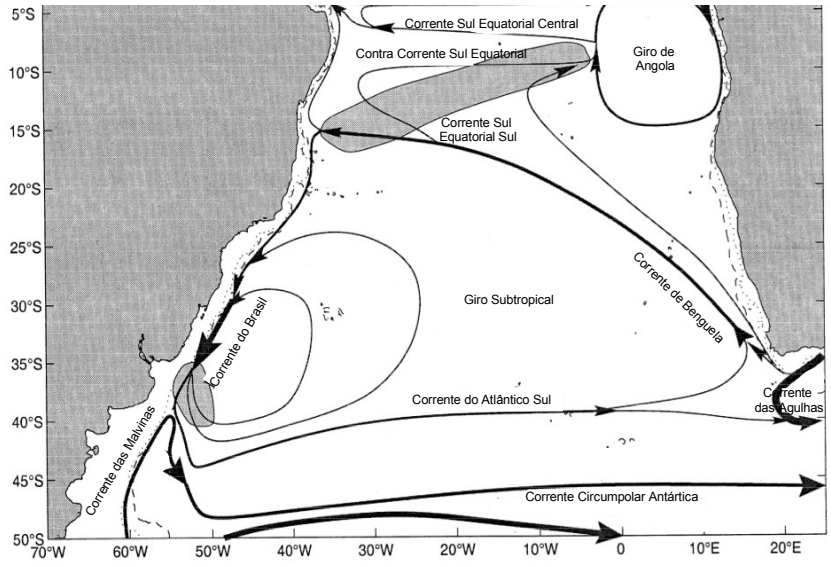
a) Imagem do satélite GOES-13 do dia 28/10/2016 às 00UTC, obtida a partir de INPE-DSA (2016); b) Campos de vento [m/s] a 10 m de altura e c) de pressão ao nível médio do mar [hPa] do dia 28/10/2016 às 00UTC, provenientes do *Global Forecast System* - GFS (NOAA-NCEI, 2016).

Fonte: Produção do autor.

2.5.3 Circulação Oceânica

Ao longo da costa brasileira, a circulação oceânica é influenciada pelo Giro Subtropical do Atlântico Sul, um padrão circular anticiclônico formado por diferentes correntes e centrado em torno de 30° S (TALLEY et al., 2011). A partir da bifurcação da Corrente Sul Equatorial nas proximidades de 15° S, é originada a Corrente do Brasil (CB) (SILVEIRA et al., 2000), uma corrente de contorno oeste que flui em direção aos polos até aproximadamente 40° S, onde conflui com a Corrente das Malvinas, como pode ser observado na Figura 2.14. Ao longo da costa Sudeste, desloca-se na direção Sudoeste-Sul, apresentando espessura entre 400-500 m (SILVEIRA et al., 2015).

Figura 2.14 - Representação esquemática das correntes oceânicas superiores no Oceano Atlântico Sul.

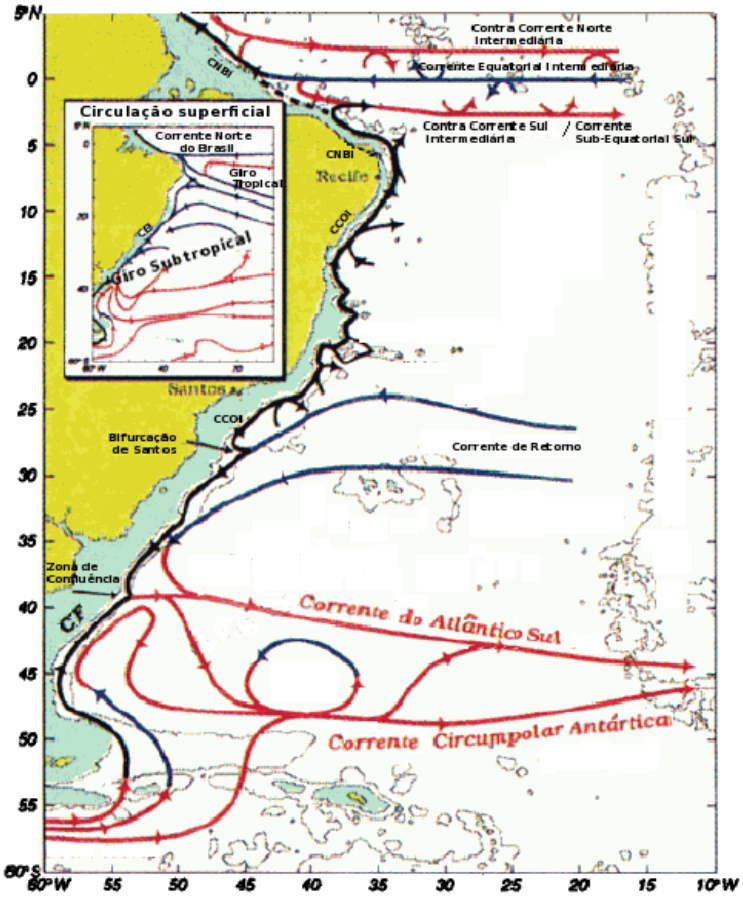


Fonte: Adaptada de Stramma e England (1999).

Entre 500-1200 m, a Corrente de Contorno Oeste Intermediária (CCOI) flui subjacente à Corrente do Brasil. Fazendo parte da circulação intermediária do Giro Subtropical, é originada em torno de 28° S quando a corrente alcança a costa Oeste e divide-se, originando um ramo para Norte e outro para Sul. Boebel et al. (1999) denominaram essa divisão de Bifurcação de Santos, a qual pode ser visualizada na Figura 2.15. Ao longo das porções intermediárias do

talude continental nas Bacias de Santos e de Campos, a CCOI desloca-se para a direção Norte-Nordeste, oposta à CB.

Figura 2.15 - Representação esquemática das correntes oceânicas nas profundidades intermediárias do Oceano Atlântico Sul.



Abreviações inseridas na figura: CB - Corrente do Brasil; CCOI - Corrente de Contorno Oeste Intermediária; CF - Corrente de Falkland; CNBI - Corrente Norte do Brasil Intermediária.

Fonte: Adaptada de Boebel et al. (1999).

Abaixo da CCOI, a Corrente de Contorno Oeste Profunda (CCOP) flui entre 1200-3500 m para Sul em direção ao polo (STRAMMA; ENGLAND, 1999). De dimensões laterais maiores que a CB e a CCOI, a CCOP é deslocada nessa região em direção ao oceano aberto devido à presença do Platô de São Paulo

(GODOI, 2005).

As medidas diretas da Corrente do Brasil nas proximidades de Cabo Frio (RJ) (23° - 24° S) em Abril/1983 foram apresentadas por Evans e Signorini (1985) e mostraram a velocidade apresentando magnitude de 50 cm/s em superfície, fluindo para Sudoeste na isóbata de 200 m. À medida que se afasta da plataforma, sua intensidade vai diminuindo, chegando a 14 cm/s na superfície acima da isóbata de 2000 m. Abaixo de 400-500 m de profundidade, foi observada a CCOI seguindo para Nordeste, com velocidades entre 10-35 m/s.

Souza (2000) estudou a CB ao largo da Bacia de Santos utilizando dados de corrente obtidos entre Dezembro/1992 e Maio/1994 a partir de três fundeios do Projeto COROAS[15] localizados em uma radial em frente a Santos/SP. Os resultados mostraram o escoamento da CB presente na quebra da plataforma e no talude continental, com intensidades atingindo 100 cm/s, fluindo para Sudoeste na maior parte do tempo e atingindo esporadicamente a isóbata de 100 m. Abaixo de 698 m, houve predominância da CCOI para Nordeste.

Ao largo do Cabo de São Tomé (21,7° - 22,7° S), a estrutura vertical do sistema CB-CCOI foi investigada por Lima (2011) a partir de dados de corrente oceânica medidos por sete fundeios durante o período de 2006 a 2007. As análises dos dados de velocidade até profundidades intermediárias mostraram a presença tanto da CB quanto da CCOI acima de 600 m da coluna de água e a interface entre elas variando entre 255-385 m. A velocidade média em superfície atingiu 42 cm/s, magnitude essa similar àquela encontrada por Silveira et al. (2008) ao analisar séries temporais de correntes oceânicas ao longo da latitude 22,4° S provenientes do conjunto de dados "Marlim"[16]. Os resultados de Silveira et al. (2008) mostraram o núcleo da CB (CCOI) localizado na profundidade de 50 m (900 m), com velocidade de 41 cm/s (22 cm/s).

Utilizando dados de cruzeiros oceanográficos do Projeto CERES[17] realizados em Janeiro/2008, Outubro/2008, Maio/2009 e Junho/2010, a estrutura vertical

[15] O Projeto "Circulação Oceânica na Região do Oeste do Atlântico Sul - COROAS" foi realizado com o intuito de suprir os conhecimentos sobre os processos físicos e biológicos na Bacia de Santos (SOUZA, 2000).

[16] O conjunto de dados "Marlim" fez parte do "Programa de Capacitação Tecnológica de Águas Profundas - 1000 m" conduzido pela PETROBRAS para formar um banco de dados para orientar as definições sobre o sistema mais adequado de produção para a Bacia de Campos (MORAIS, 2013).

[17] O Projeto "Célula de Recirculação da Corrente do Brasil na Bacia de Santos - CERES" foi realizado com o objetivo de medir diretamente a Corrente do Brasil e a estrutura da Corrente de Recirculação Norte na região do Pólo Pré-Sal (BELO, 2011).

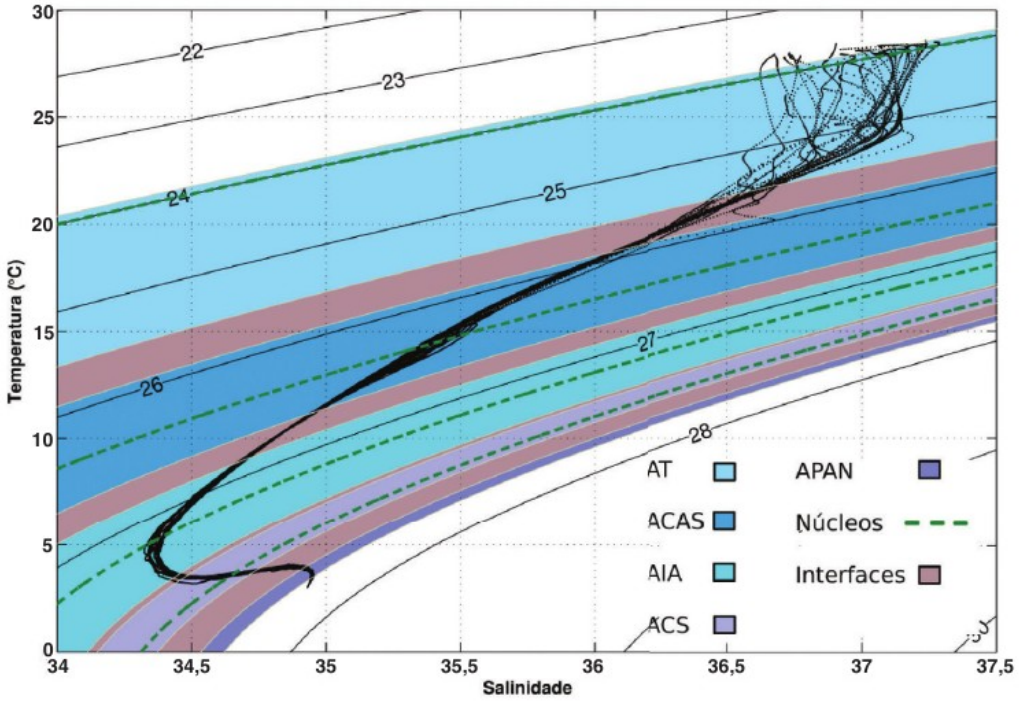
das correntes oceânicas na Bacia de Santos foi estudada por Belo (2011), com um alcance vertical máximo de 400 m de profundidade. O padrão Sudoeste da CB foi observado bordejando a quebra da plataforma continental. Seu núcleo foi detectado na profundidade de 60 m, apresentando velocidades máximas nas seguintes posições: sobre a isóbata de 1200 m na direção alinhada à Cabo Frio, com magnitude de 70 cm/s, e mais ao sul, alinhado à Ilha Bela (SP), sobre as isóbatas de 200-800 m, onde foi registrado 60 cm/s. Dados a partir de um fundeio oceanográfico localizado no Campo de Lula também foram analisados e mostraram, de forma geral, correntes fracas ao longo de toda coluna de água. Valores mais intensos foram encontrados nos primeiros 200 m de profundidade e a direção média até 400 m abaixo da superfície foi registrada para Oeste.

As correntes de contorno Oeste transportam massas de água ao longo da borda Oeste do Oceano Atlântico, as quais apresentam valores característicos de temperatura, salinidade, sais nutrientes e oxigênio dissolvido e ocupam uma posição definida na coluna de água oceânica (TALLEY et al., 2011). Na região das Bacias de Campos e de Santos, as massas de água encontradas ao longo da coluna de água são: Água Tropical (AT), Água Central do Atlântico Sul (ACAS), Água Intermediária Antártica (AIA)/Água Circumpolar Superior (ACS) e Água Profunda do Atlântico Norte (APAN). Nas Figuras 2.16 e 2.17, estão esquematizados os diagramas temperatura-salinidade (T_a-S_a) obtidos, respectivamente, para as Bacias de Campos e de Santos, os quais ilustram as interfaces entre as massas de água presentes na região.

Nos primeiros 200 m da coluna de água, a Corrente do Brasil transporta uma massa de água superficial quente e salina denominada Água Tropical, cujas características surgem devido à intensa radiação e ao excesso de evaporação comparado à precipitação encontrados do Atlântico Tropical. À medida que segue o curso ao largo do Sudeste brasileiro, é misturada a águas costeiras mais frias e menos salinas, apresentando $T_a > 20$℃ e $S_a > 36$ (EMÍLSSON, 1961). Na região da picnoclina[18], também flui para Sudoeste a Água Central do Atlântico Sul (até 500 m), com um intervalo grande de temperatura (6℃ -20℃) e salinidade ($34,6$-36) (SILVEIRA et al., 2000).

[18] A picnoclina é a região oceânica que apresenta um alto gradiente vertical de densidade (TALLEY et al., 2011).

Figura 2.16 - Diagrama T_a-S_a espalhado para a Bacia de Campos.



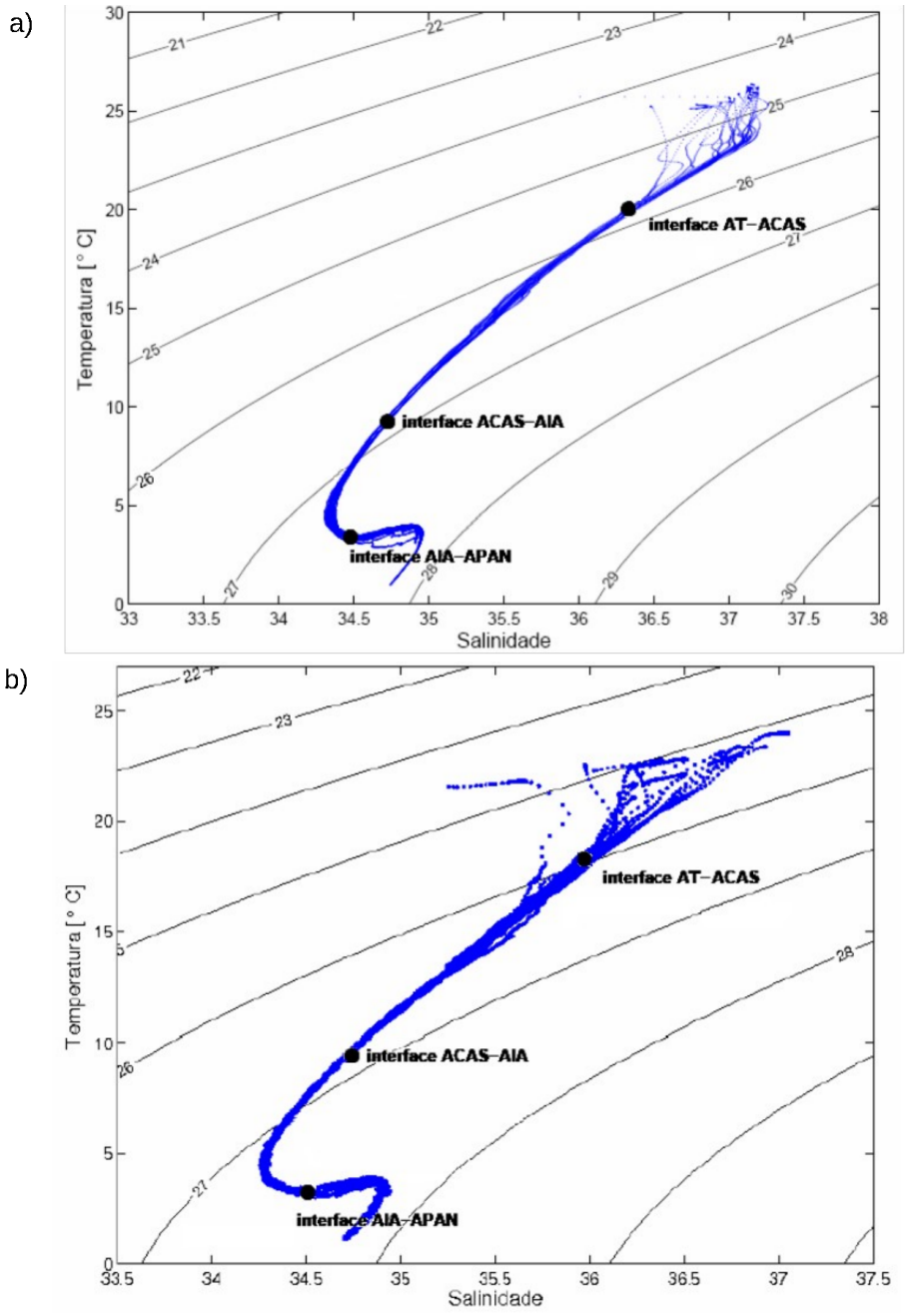
Representação das interfaces e dos núcleos das massas de água utilizando dados dos cruzeiros oceanográficos realizados no Projeto HABITATS[19]. As linhas contínuas são superfícies isopicnais[20] em kg/m^3.

Fonte: Adaptada de Silveira et al. (2015).

[19]O Projeto "Heterogeneidade Ambiental da Bacia de Campos - HABITATS" fez parte do Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Campos (PCRBC/HABITATS), que foi realizado com o objetivo de caracterizar físico, química e biologicamente os diferentes ambientes existentes sobre a plataforma continental e o talude da Bacia de Campos (PETROBRAS, 2013).

[20]Superfícies isopicnais são regiões de densidade constante. Em oceanografia, é usual representar essa propriedade em termos de densidade local reduzida à pressão atmosférica, dada por $\sigma_t = \rho_a(S_a, T_a, P_a = 0) - 1000$ kg/m^3 (TALLEY et al., 2011).

Figura 2.17 - Diagrama T_a-S_a espalhado para a Bacia de Santos.



Dados provenientes das estações hidrográficas dos cruzeiros oceanográficos do Projeto CERES: a) Janeiro/2008 ; b) Junho/2010. As marcações das interfaces entre as massas de água foram baseadas em Godoi (2005) e Mattos (2006). As linhas contínuas são superfícies isopicnais em kg/m^3.

Fonte: Adaptada de Belo (2011).

Nas Figuras 2.16 e 2.17, pode-se verificar os máximos de salinidade e temperatura associados à AT, bem como a grande variação T_a-S_a na região da curva equivalente à ACAS. Na Bacia de Campos, a superfície isopicnal de $25,7$ kg/m^3 demarca a interface entre a AT e a ACAS, localizada entre 100-150 m de profundidade (SILVEIRA, 2007; FOLONI NETO, 2010; SILVEIRA et al., 2015). Para a Bacia de Santos, a zona AT-ACAS encontra-se em $\sigma_t \approx 25,9$ kg/m^3, entre as profundidades de 143-179 m (GODOI, 2005). Em ambas as figuras, também fica evidente o grande espalhamento acima da região de mistura entre a AT e a ACAS, como consequência das variações sazonais na interface entre o oceano e a atmosfera.

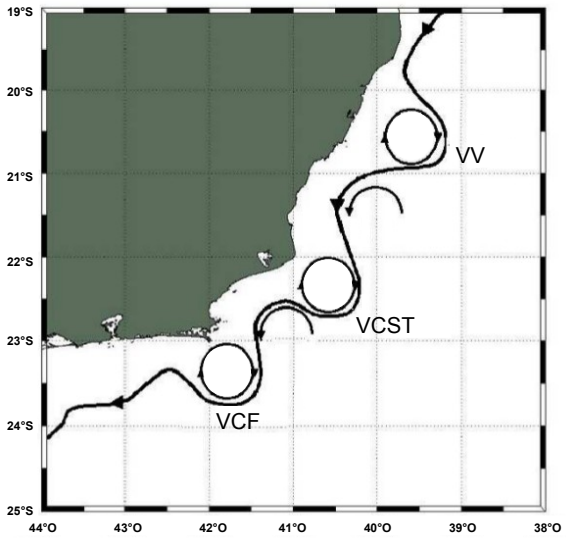
No nível abaixo da picnoclina, localiza-se a Água Intermediária Antártica transportada para Norte pela CCOI. Essa massa de água apresenta temperaturas entre 3℃ - 6℃ e salinidades entre $34,2$ - $34,6$ (SILVEIRA et al., 2000). A Água Circumpolar Superior é uma massa de água intermediária formada nas vizinhanças da Passagem de Drake, extremidade Sul da América do Sul. Atribui-se que o padrão de circulação da ACS seja similar ao da AIA, mas ainda não há um consenso na comunidade científica (SILVEIRA, 2007). Por isso, alguns estudos não fazem distinção entre a AIA e a ACS. O mínimo valor de salinidade característico da AIA pode ser verificado nas Figuras 2.16 e 2.17. A interface ACAS-AIA na Bacia de Campos está nas proximidades de $\sigma_t = 26,9$ kg/m^3, entre 450-550 m de profundidade. Na Figura 2.16, também pode ser visualizado o limite AIA-ACS na isopícnica de 27,38 kg/m^3, que corresponde a profundidades entre 1060-1150 m (SILVEIRA, 2007; FOLONI NETO, 2010; SILVEIRA et al., 2015). Na Bacia de Santos, a região ACAS-AIA encontra-se entre 478-560 m, próximo à isopícnica de $26,8$ kg/m^3 (GODOI, 2005; MATTOS, 2006).

Entre aproximadamente os níveis de 1500 m e 3500 m, encontra-se a Água Profunda do Atlântico Norte, formada no mar da Groenlândia, a qual flui para Sul ao longo do contorno Oeste transportada pela CCOP. Apresenta valores de temperatura entre 3℃ - 4℃ e de salinidade entre $34,5$ - 35 (SILVEIRA et al., 2000). Na Bacia de Campos, a interface entre ACS-APAN foi delimitada na profundidade (superfície isopícnica) em torno de 1500-1800 m ($27,53$ kg/m^3) (SILVEIRA, 2007; FOLONI NETO, 2010; SILVEIRA et al., 2015). Para a Bacia de Santos, a zona AIA-APAN foi determinada entre 966-1195 m, próximo a $\sigma_t = 27,35$ kg/m^3 (GODOI, 2005; MATTOS, 2006).

Fluindo ao largo da região Sudeste do Brasil, o denominado "Sistema Corrente do Brasil", formado pela Corrente do Brasil e pela Corrente de Contorno Oeste

Intermediária, apresenta a formação de meandros, os quais se fecham em estruturas vorticais e cuja formação está associada às feições topográficas da região (CALADO, 2001; SILVEIRA et al., 2015). Na região da Bacia de Campos, podem ser destacados meandros ciclônicos recorrentes nos entornos do Cabo São Tomé (22° S) e de Cabo Frio (23° S). Em seu limite norte, encontra-se o Vórtice de Vitória (20,5° S). A presença de meandros detectados ao Norte de Cabo Frio sugere que a atividade vortical pode iniciar-se nas proximidades do Banco de Abrolhos (19° S), sucedendo padrões ciclônicos e anticiclônicos em direção à Bacia de Santos (CALADO, 2006). Na Figura 2.18, está ilustrado o esquema do meandramento da Corrente do Brasil na região Sudeste destacado por Calado (2006).

Figura 2.18 - Esquema do meandramento da Corrente do Brasil.



Destaque para o Vórtice de Vitória (VV), Vórtice do Cabo de São Tomé (VCST) e Vórtice de Cabo Frio (VCF).

Fonte: Adaptada de Calado (2006).

Os meandros ciclônicos são observados em regiões nas quais a linha de costa muda abruptamente da direção Norte-Sul para a Leste-Oeste e há um gradiente da topografia de fundo, com a plataforma continental mais estreita ao Norte e mais extensa e suave ao Sul. Com essa mudança de orientação, o escoamento da Corrente do Brasil atinge, por inércia, regiões mais profundas, resultando em um estiramento da coluna de água. Dessa forma, essas alterações possibilitam

a formação de um vórtice ciclônico e consequente divergência de massa em superfície, proporcionando a ressurgência de águas mais frias provenientes da Água Central do Atlântico Sul (CAMPOS et al., 1995). Os eventos mais fortes de ressurgência na região Sudeste estão concentrados nas estações de primavera e verão (RODRIGUES; LORENZZETTI, 2001). Nessa época, a presença de ventos de Nordeste fluindo paralelamente à costa, assim como a componente de Leste que flui perpendicular à costa, possibilitam uma combinação de ressurgência induzida pelos meandros com aquela dirigida pelos ventos (CAMPOS et al., 2000).

3 DESCRIÇÃO DO MODELO NUMÉRICO

Nessa pesquisa, foi desenvolvido um modelo numérico para simular o comportamento do óleo e do gás oriundos de vazamentos em águas profundas, tendo como base os trabalhos de Johansen (2003a) e Dasanayaka e Yapa (2009). A trajetória da pluma e sua interação com o ambiente foram formuladas em dois estágios: dinâmico e advectivo-difusivo. Os processos físico-químicos que abrangem o óleo e o gás incluíram formação/dissolução/decomposição de hidratos, dissolução de óleo e gás e possível separação de gás a partir da pluma principal. No primeiro estágio (estágio dinâmico - FD), o transporte da pluma é governado pela dinâmica da mistura de óleo, gás, água e hidrato, sendo modelado pelo Método do Volume de Controle Lagrangiano, que será descrito na Seção 3.1. Em um determinado momento, devido à ocorrência dos inúmeros processos físico-químicos já mencionados, esse estágio dinâmico torna-se negligenciável e o movimento das gotículas de óleo e das bolhas de gás passa a ser baseado na velocidade de ascensão individual das partículas e nas condições do meio, caracterizando o segundo estágio da pluma. Nesse estágio (estágio advectivo-difusivo - FAD), o transporte é dominado pelos processos de advecção e difusão e será descrito na Seção 3.2.

3.1 Estágio Dinâmico da Pluma

Na modelagem Lagrangiana, a pluma é representada por uma série de elementos, os quais traçam sua trajetória e podem ser visualizados como uma seção de um cone inclinado. Cada elemento é caracterizado por sua massa, localização, largura, comprimento, velocidade média, concentração dos componentes, temperatura e salinidade, os quais variam à medida que os elementos movem-se ao longo da trajetória (JOHANSEN, 2000).

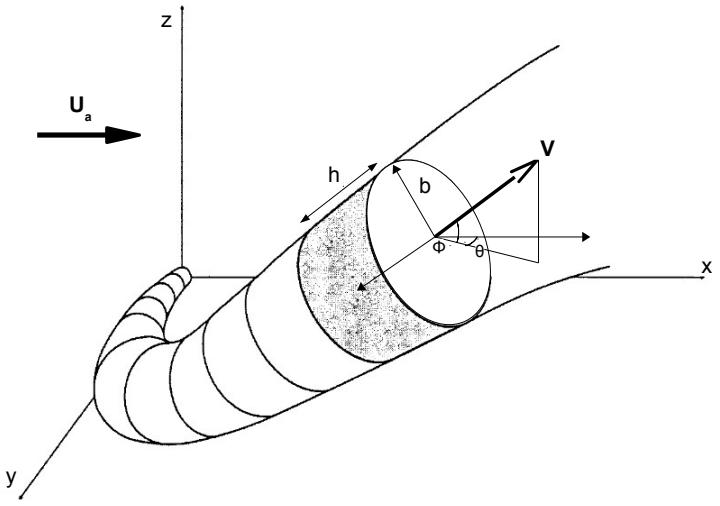
Em cada elemento Lagrangiano, está contida uma mistura de água, óleo e gás, estando o gás presente como gás livre nas bolhas, dissolvido na fase aquosa ou/e limitado na forma de hidrato. As mudanças na composição e na massa dos elementos envolvem os processos de entranhamento de fluido ambiente, perda de bolhas de gás a partir da pluma, dissolução de óleo e gás e formação/dissolução/decomposição de hidratos (JOHANSEN, 2003a).

A evolução das propriedades no elemento de pluma será determinada em cada passo de tempo e, baseando-se no aumento da massa do volume de controle (VC), as equações de conservação de momentum, energia e massa dos componentes serão resolvidas para se determinar o comportamento temporal da

velocidade, da densidade e da concentração da pluma de óleo e gás. O algoritmo utilizado nesse trabalho é baseado nos modelos de vazamento CDOG (ZHENG et al., 2002) e *DeepBlow* (JOHANSEN, 2000).

Na Figura 3.1, está ilustrado um esquema representando a trajetória da pluma conforme o conceito proposto por Lee e Cheung (1990), com os elementos Lagrangianos definidos como volumes de controle movendo-se com velocidade definida localmente ao longo do centro da pluma. O modelo negligencia a zona de estabilização de fluxo[1], considerando a zona de fluxo estabilizado a partir do ponto de descarga.

Figura 3.1 - Diagrama esquemático da trajetória da pluma.



Fonte: Adaptada de Lee e Chu (2003).

A seção transversal da pluma é redonda e perpendicular à trajetória, sendo as variáveis representadas como valores médios. Para o volume de controle, são definidos o raio (b); a magnitude da velocidade local ($|\mathbf{V}|$); a densidade da pluma (ρ); a espessura (h) e a massa (m_{VC}). O passo de tempo Δt para percorrer VC é

[1]Segundo Lee e Chu (2003), o desenvolvimento de pluma é dividida em duas zonas: zona de estabilização de fluxo e zona de fluxo estabilizado. Na primeira, a pluma apresenta uma região central, denominada de núcleo potencial, onde a velocidade e a concentração dos componentes são constantes, rodeada por uma camada de mistura, que representa a região turbulenta onde há o contato entre a pluma e o meio. A turbulência vai penetrando em direção ao núcleo potencial e, quando alcança todo o centro de linha da pluma, o fluxo é considerado estabilizado.

dado por $\Delta t = 0,1 b_0/|\mathbf{V_0}|$, sendo b_0 e $|\mathbf{V_0}|$, respectivamente, o raio de abertura e a magnitude da velocidade de descarga no ponto de liberação, conforme sugerido por Lee e Cheung (1990). ϕ é o ângulo que o eixo da pluma faz com o plano horizontal e θ é o ângulo entre o eixo x e a projeção do eixo da pluma com o plano horizontal.

3.1.1 Conservação de Massa no Volume de Controle

O volume de controle pode ser composto por água, óleo, gás e hidrato. Assim, sua massa total m_{VC} é dada por

$$m_{VC} = m_o + m_g + m_a + m_h \ , \tag{3.1}$$

onde os termos do lado direito representam, respectivamente, as massas de óleo, gás, água e hidrato [kg]. Então, a variação dessa massa será

$$m_{VC}(t + \Delta t) - m_{VC}(t) = \Delta m_{VC} \ , \tag{3.2}$$

onde

$$\Delta m_{VC} = \Delta m_o + \Delta m_g + \Delta m_a + \Delta m_h \ . \tag{3.3}$$

3.1.1.1 Conservação de Massa de Óleo

O óleo contido em VC pode estar na forma de gotículas ($m_{o,tg}$) ou dissolvido na água ($m_{o,ds}$). Logo, a variação da massa de óleo será

$$\Delta m_o = \Delta m_{o,tg} + \Delta m_{o,ds} \ , \tag{3.4}$$

em que

$$\Delta m_{o,tg} = -\Delta m_{o,ds} = -Q_{Mo,ds}\, \Delta t$$

e $Q_{Mo,ds}$ é a taxa de massa perdida por dissolução [kg/s]. A quantidade de óleo dissolvida é mantida no interior de VC ao longo de todo estágio dinâmico e

liberada no meio quando a pluma atinge o NFN. Apesar do modelo ainda não acompanhar a trajetória do óleo dissolvido, fazer esse mapeamento é muito importante, uma vez que, como visto na Seção 2.3.3, o óleo é formado por inúmeros componentes, alguns bastante solúveis em água e tóxicos para o ecossistema marinho. Em vazamentos subaquáticos, o óleo liberado é quebrado na forma de gotículas de vários tamanhos, o que influencia fortemente sua trajetória no ambiente. Formulações para determinar a distribuição do diâmetro das partículas (gotículas de óleo/bolhas de gás) foram apresentadas por Chen e Yapa (2007), Bandara e Yapa (2011), Brandvik et al. (2013), Zhao et al. (2014) e Nissanka e Yapa (2017), porém, ainda não foram implementadas no modelo numérico. No momento, está sendo utilizada uma distribuição de tamanhos constante, com diâmetros iniciais de 1 a 8 mm, variando a cada 1 mm (Tabela B.3), seguindo as observações do experimento *DeepSpill* (JOHANSEN et al., 2001). Por razões práticas, os componentes do óleo foram agrupados em 25 pseudo-componentes (Tabela B.1), conforme sugerido por Johansen (2003b). Assim, $Q_{Mo,ds}$ é dado por

$$Q_{Mo,ds} = \sum_{i=1}^{8} N_o^i \left(\sum_{j=1}^{25} \frac{dm_{oj,ds}}{dt} \right)^i , \tag{3.5}$$

sendo $dm_{oj,ds}/dt$ dado pela Equação 2.34; N_o^i o número de gotículas de óleo com diâmetro "i",

$$N_o^i = Q_{o,0}\, \Delta t \left(\frac{F_{Vo}}{V_o} \right)^i ; \tag{3.6}$$

$Q_{o,0}$ a vazão volumétrica de óleo no ponto de liberação [m^3/s]; F_{Vo} a fração volumétrica de cada classe de tamanho "i" e $V_o = \pi d_{go}^3/6$ o volume da gotícula [m^3]. No modelo, a massa de óleo dissolvida foi mantida no interior de VC. A quantidade de óleo que entranha em VC a partir do meio pode ser negligenciada, uma vez que, segundo NRC (2003), a concentração de óleo que infiltra naturalmente no ambiente marinho é considerada muito pequena.

3.1.1.2 Conservação de Massa de Gás

As observações do experimento *DeepSpill* mostraram que o gás liberado nos vazamentos também é esperado ser quebrado em bolhas de diferentes dimensões. No modelo, estão sendo utilizados diâmetros iniciais constantes

entre 1 e 9 mm, variando a cada 1 mm (JOHANSEN et al., 2001; YAPA et al., 2012). O gás contido no interior de VC poderá estar na forma de bolhas ($m_{g,b}$) e dissolvido na água ($m_{g,ds}$), de forma que a variação de sua massa pode ser expressa como

$$\Delta m_g = \Delta m_{g,b} + \Delta m_{g,ds} \ . \tag{3.7}$$

As bolhas de gás podem perder massa por dissolução e por transformação em hidrato, e também podem ser separadas a partir de VC caso a pluma seja inclinada pela ação do meio. Logo,

$$\Delta m_{g,b} = -(Q_{Mg,ds} + Q_{Mg,hf} + Q_{Mg,sp})\,\Delta t \ . \tag{3.8}$$

A taxa de gás dissolvida $Q_{Mg,ds}$ é dada por

$$Q_{Mg,ds} = \sum_{i=1}^{9} N_{bg}^{i} \left(\frac{dn_{g,ds}}{dt} \right)^{i} PM_g \ , \tag{3.9}$$

em que $dn_{g,ds}/dt$ é dado pela Equação 2.39, N_{bg}^{i} é o número de bolhas de gás com tamanho "i" e PM_g é a massa molar do gás [kg/kmol]. A massa de gás dissolvida também foi mantida no interior de VC e liberada no meio ao final do estágio dinâmico. Apesar de ainda não estar implementado no modelo, acompanhar o caminho seguido pelo gás dissolvido no ambiente também é importante.

Os estudos de pluma multi-fase (DITMARS; CEDERWALL, 1974; FANNELØP; SJØEN, 1980; YAPA; ZHENG, 1997; JOHANSEN, 2000) mostraram que as bolhas de gás, por apresentarem densidade consideravelmente menor, possuem uma velocidade vertical maior do que a pluma. Essa velocidade adicional está relacionada à ascensão individual das bolhas dirigida pela flutuabilidade e é representada por w_{bg} (Equações 2.45-2.51). Assim, o tempo que uma bolha leva para atravessar a espessura h de VC será

$$\tau_{bg} = \frac{h}{|\mathbf{V}| + w_{bg}\, sen\phi} \ , \tag{3.10}$$

e o número de bolhas N_{bg}^{i},

$$N_{bg}^{i} = (Q_{bg}\,\tau_{bg})^{i} \ , \tag{3.11}$$

na qual Q_{bg} é a vazão do número de bolhas em VC [s^{-1}], que será determinada na Seção 3.1.6.

A taxa $Q_{Mg,hf}$ dependerá da quantidade de gás utilizada na formação de hidrato,

$$Q_{Mg,hf} = Q_{Nh,f}\,PM_{g} \ , \tag{3.12}$$

sendo a taxa do número de mols de hidrato formado ($Q_{Nh,f}$) definida posteriormente na Seção 3.1.1.4. A taxa de massa perdida devido ao escape das bolhas ($Q_{Mg,sp}$) é dada por

$$Q_{Mg,sp} = \sum_{i=1}^{9} (\rho_{g}\,V_{bg}\,Q_{bg,sp}\,)^{i} \ , \tag{3.13}$$

sendo ρ_g a densidade do gás [kg/m^3]; $V_{bg} = \pi d_{bg}^{3}/6$ o volume da bolha de gás [m^3] e $Q_{bg,sp}$ a vazão do número de bolhas que escapam de VC [s^{-1}], a qual será determinada posteriormente na Seção 3.1.6.

Além dos processos de dissolução do gás e formação de hidrato, a expansão/contração sofrida pelo gás ao longo de sua trajetória devido à variação de temperatura e pressão do meio também são capazes de alterar o volume das bolhas. Dessa forma, o tamanho de cada bolha será determinado utilizando a equação dos gases não-ideais

$$P_{a}\,\frac{4}{3}\,\pi\,r_{bg}^{3} = \frac{m_{bg}}{PM_{g}}\,Z\,R\,T_{a} \ , \tag{3.14}$$

em que $m_{bg} = \rho_{g}\,V_{bg}$ é a massa de uma bolha de gás [kg].

O gás contido em VC na forma dissolvida pode surgir devido à própria dissolução das bolhas, à dissolução e à decomposição dos cristais de hidrato. Como a taxa da quantidade de gás que infiltra naturalmente no ambiente marinho também é considerada muito pequena (NRC, 2003), o processo de entranhamento de gás dissolvido a partir do meio foi negligenciado. Então,

$$\Delta m_{g,ds} = (Q_{Mg,ds} + Q_{Mg,hds} + Q_{Mg,hdc})\,\Delta t\ . \tag{3.15}$$

As quantidades de gás liberadas na dissolução e na decomposição do hidrato são expressas, respectivamente, por

$$Q_{Mg,hds} = Q_{Nh,ds}\,PM_g\ , \tag{3.16}$$

e

$$Q_{Mg,hdc} = Q_{Nh,dc}\,PM_g\ , \tag{3.17}$$

sendo que as taxas do número de mols de hidrato dissolvido ($Q_{Nh,ds}$) e decomposto ($Q_{Nh,dc}$) serão determinadas na Seção 3.1.1.4.

3.1.1.3 Conservação de Massa de Água

Inicialmente, o volume de controle pode conter uma certa quantidade de água descarregada juntamente com o óleo e o gás. Ao longo do tempo, a conservação de massa de água no interior de VC será determinada pelo ganho de massa de água devido ao entranhamento do meio e por perda/ganho de massa de água devido à formação/dissolução/decomposição de hidrato. Logo,

$$\Delta m_a = m_{a,e} + m_{a,h}\ . \tag{3.18}$$

A massa de água $m_{a,e}$ proveniente do entranhamento em VC é dada por

$$m_{a,e} = \rho_a\,Q_e\,\Delta t\ , \tag{3.19}$$

em que Q_e é a taxa de entranhamento, a qual será definida posteriormente na Seção 3.1.5. A massa de água $m_{a,h}$ dependerá da quantidade de hidrato formado, dissolvido e/ou decomposto,

$$m_{a,h} = (-Q_{Ma,hf} + Q_{Ma,hds} + Q_{Ma,dc})\,\Delta t\ , \tag{3.20}$$

sendo $Q_{Ma,hf}$ a taxa de massa de água utilizada na formação de hidrato [kg/s],

$$Q_{Ma,hf} = n_{a,h}\, Q_{Nh,f}\, PM_a \ ; \tag{3.21}$$

$Q_{Ma,hds}$ a taxa de massa de água liberada na dissolução de hidrato [kg/s],

$$Q_{Ma,hds} = n_{a,h}\, Q_{Nh,ds}\, PM_a \ ; \tag{3.22}$$

e $Q_{Ma,hdc}$ a taxa de massa de água liberada na decomposição de hidrato [kg/s],

$$Q_{Ma,hdc} = n_{a,h}\, Q_{Nh,dc}\, PM_a \ . \tag{3.23}$$

3.1.1.4 Conservação de Massa de Hidrato

Como mostrado na Seção 2.3.2, gás e água são capazes de combinar-se para formar cristais de hidrato na superfície das bolhas. Dependendo das condições de temperatura e pressão, esses cristais poderão "quebrar-se", liberando novamente água e gás, o qual será imediatamente dissolvido. O processo de escape de gás a partir da pluma também pode ser um sumidouro de hidrato caso as bolhas que se separaram possuam os cristais em sua superfície. Então, a variação da quantidade de hidrato em VC é dada por

$$\Delta m_h = (Q_{Mh,f} \ - \ Q_{Mh,ds} \ - \ Q_{Mh,dc} - \ Q_{Mh,sp})\, \Delta t \ . \tag{3.24}$$

A taxa mássica de hidrato formado $Q_{Mh,f}$ é escrita como

$$Q_{Mh,f} = Q_{Nh,f}\, PM_h \ , \tag{3.25}$$

sendo

$$Q_{Nh,f} = \sum_{i=1}^{9} N_{bg}^{i} \left(\frac{dn_{h,f}}{dt} \right)^{i} \ , \tag{3.26}$$

$dn_{h,f}/dt$ determinada pela Equação 2.13, quando não houver hidrato sobre as

bolhas de gás, ou pela Equação 2.14, quando os cristais já estiverem presentes; e PM_h a massa molar do hidrato [kg/kmol]. No processo de dissolução, a quantidade de hidrato dissolvido ($Q_{Mh,ds}$) pode ser dada por

$$Q_{Mh,ds} = Q_{Nh,ds}\, PM_h \ , \tag{3.27}$$

em que

$$Q_{Nh,ds} = \sum_{i=1}^{9} N_{bg}^{i} \left(\frac{dn_{h,ds}}{dt} \right)^{i} \tag{3.28}$$

e $n_{h,ds}$ é o número de mols de gás liberado na dissolução do hidrato a partir de cada bolha de tamanho "i" [mol], que dependerá da taxa de dissolução do cristal (Equação 2.30). Como esse número de mols de gás liberado na dissolução é igual ao número de mols de hidrato dissolvido (Equação 2.12), pode-se considerar que

$$n_{h,ds} = \rho_h\, V_h\, PM_h \ ; \tag{3.29}$$

sendo ρ_h a densidade do hidrato [kg/m^3] e V_h o volume de cristais de hidrato [m^3], o qual é dado por

$$V_h = \frac{4}{3}\, \pi\, (r_h^3 \ - \ r_{bg}^3) \ . \tag{3.30}$$

A taxa mássica perdida na decomposição,

$$Q_{Mh,dc} = Q_{Nh,dc}\, PM_h \ , \tag{3.31}$$

para a qual

$$Q_{Nh,dc} = \sum_{i=1}^{9} N_{bg}^{i} \left(\frac{dn_{h,dc}}{dt} \right)^{i} \ , \tag{3.32}$$

dependerá de $dn_{h,dc}/dt$ determinado pela Equação 2.32. A quantidade de hidrato perdida devido à separação das bolhas de VC

$$Q_{Mh,sp} = \sum_{i=1}^{9} \left(\rho_h \, V_h \, Q_{bg,sp}\right)^i \ . \tag{3.33}$$

3.1.2 Conservação de Momentum

A taxa de variação de momentum no volume de controle é influenciada pelo entranhamento de fluido ambiente, pela separação do gás a partir da pluma, pelas forças verticais agindo no líquido e nas bolhas, e pela força de arrasto devido às mudanças no escoamento. Assumindo que as forças de arrasto na pluma são negligenciáveis (FRICK, 1984), a conservação de momentum para as três direções será computada por

$$\Delta(m_{VC} \, u) = u_a \, m_{a,e} \, - \, u \left(Q_{Mh,sp} \, + \, Q_{Mg,sp}\right) \Delta t \ ; \tag{3.34}$$

$$\Delta(m_{VC} \, v) = v_a \, m_{a,e} \, - \, v \left(Q_{Mh,sp} \, + \, Q_{Mg,sp}\right) \Delta t \ ; \tag{3.35}$$

$$\begin{aligned} \Delta(m_{VC} \, w^*) = {} & w_a \, m_{a,e} \, - \, w \left(Q_{Mh,sp} \, + \, Q_{Mg,sp}\right) \Delta t \\ & + \left[\left(\rho_a \, - \rho_l\right) V_l \, + \, \left(\rho_a \, - \, \rho_{gh}\right) V_{gh}\right] g \, \Delta t \ ; \end{aligned} \tag{3.36}$$

sendo u, v, w as magnitudes da velocidade do volume de controle nas direções x, y e z [m/s], respectivamente; u_a, v_a, w_a as magnitudes da velocidade do meio nas direções x, y e z [m/s], respectivamente; $w^* = w$ quando o componente for óleo ou água; $w^* = w + w_{bg}$ quando o componente for gás ou hidrato; ρ_l e V_l a densidade e o volume da parte líquida (óleo + água) de VC, respectivamente; ρ_{gh} e V_{gh} a densidade e o volume de bolhas de gás com possível cobertura de hidrato, respectivamente.

3.1.3 Conservação de Calor

A quantidade de calor em VC varia de acordo com o calor advindo da água entranhada, com a quantidade de bolhas que escapam e com as mudanças na quantidade de energia devido à formação/decomposição de hidrato. Assim, o balanço de energia é escrito como

$$\begin{aligned} \Delta[(C_{po} \, m_o \, + \, C_{pg} \, m_g \, + \, C_{pa} \, m_a \, + \, C_{ph} \, m_h)T] = {} & C_{pa,e} \, T_a \, m_{a,e} \\ - \, (C_{pg} \, Q_{Mg,sp} \, \Delta t \, + \, C_{ph} Q_{Mh,sp} \Delta t)T \, + \, \lambda_h \left(Q_{Nh,f} \, - \, Q_{Nh,dc}\right) \ , \end{aligned} \tag{3.37}$$

na qual C_{po}, C_{pg}, C_{pa}, C_{ph} e $C_{pa,e}$ são o calor específico do óleo, gás, água dentro de VC, hidrato e meio à pressão constante [J/kg·K] e T é a temperatura da pluma [K].

3.1.4 Conservação de Salinidade

A taxa de mudança da salinidade no volume de controle será determinada pelo entranhamento de fluido ambiente e é descrita como

$$\Delta(m_l S) = S_a \, m_{a,e} \ , \tag{3.38}$$

com m_l sendo a massa da parte líquida de VC [kg]; S a salinidade da pluma [‰] e S_a a salinidade do meio [‰].

3.1.5 Taxa de Entranhamento de Água em VC

Como visto na Seção 2.3.1, diferentes teorias foram desenvolvidas para estudar o entranhamento de água para o interior de jatos flutuantes liberados em um meio aquoso. De forma geral, todas as hipóteses consideram a existência de dois mecanismos: entranhamento induzido por cisalhamento e entranhamento forçado.

Tessarolo e Innocentini (2016) avaliaram três diferentes formulações de entranhamento para plumas de líquido e/ou gás a partir de liberações subaquáticas: modelo de Hoult (HOULT et al., 1969), modelo JETLAG (LEE; CHEUNG, 1990) e modelo CORJET (JIRKA, 2004). Essas parametrizações foram implementadas em um modelo numérico e o comportamento das plumas sob diferentes cenários foi simulado numericamente. Comparando os resultados do modelo com dados observados, foi verificado que a parametrização JETLAG apresentou os melhores resultados.

Logo, a formulação JETLAG (Equações 2.8 e 2.11) foi utilizada nesse trabalho para calcular a taxa de entranhamento de água Q_e, cujo valor total é dado por

$$Q_e = \begin{cases} Q_{ec} + Q_{ef} & , \quad \text{se} \quad z/L_e \leq 1; \\ \text{Max}(Q_{ec}\,, Q_{ef}) & , \quad \text{se} \quad z/L_e > 1; \end{cases} \tag{3.39}$$

em que L_e é a escala de comprimento que descreve a descarga [m]. Essa escala apresenta o valor máximo entre as escalas de comprimento de momentum ($L_{e,M}$)

e de flutuabilidade ($L_{e,F}$), representadas por

$$L_{e,M} = \frac{\sqrt{M_0}}{|\mathbf{V_a}|} \, , \tag{3.40}$$

$$L_{e,F} = \frac{B_0}{|\mathbf{V_a}|^3} \, , \tag{3.41}$$

sendo

$$M_0 = \pi \, b_0^2 \, |\mathbf{V_0}|^2 \, , \tag{3.42}$$

$$B_0 = \pi \, b_0^2 \, |\mathbf{V_0}| \, g \, \frac{(\rho_{a0} \, - \, \rho_0)}{\rho_{a0}} \, . \tag{3.43}$$

O subscrito 0 indica o valor da variável no ponto de liberação.

O entranhamento forçado na formulação JETLAG é composto pelos termos cilíndrico, de crescimento e de curvatura. Para computar Q_{ef} durante um período de tempo de t até $(t + \Delta t)$, os termos de crescimento e de curvatura dependem, respectivamente, da evolução do raio Δb e da evolução da componente da velocidade do meio paralela à trajetória da pluma $\Delta(|\mathbf{V_{a||}}|)$. Logo, para resolver essa questão, é necessário utilizar o seguinte método iterativo:

i) um valor inicial de Q_{ef} (Q^*_{ef}) é estimado utilizando somente o primeiro termo da Equação 2.11;

ii) de posse de Q_{ec}, dado pela Equação 2.8, e Q^*_{ef}, o entranhamento total é calculado;

iii) as propriedades da pluma em $(t + \Delta t)$ são determinadas;

iv) com os valores de b e $\mathbf{V_{a||}}$ em ambos os tempos t e $(t + \Delta t)$, Δb e $\Delta(|\mathbf{V_{a||}}|)$ são computados;

v) utilizando a Equação 2.11, Q_{ef} é calculado com os três termos no período entre t e $(t + \Delta t)$;

vi) a convergência é verificada da seguinte forma: se $|Q^*_{ef} - Q_{ef}|/Q^*_{ef} > 0,01\%$, define-se $Q^*_{ef} = Q_{ef}$ e retorna-se ao passo (ii).

Esse procedimento iterativo é repetido até o critério de convergência para Q_{ef} ser satisfeito, o qual é alcançado depois de duas ou três iterações.

3.1.6 Volume de Gás deixando a Pluma Inclinada

Com foi descrito na Seção 2.3.6, à medida que a pluma se inclina ao penetrar no meio, a fase gasosa tende a se separar do fluxo principal e deslocar-se com uma somatória da velocidade ambiente e da velocidade de ascensão individual da partícula. Uma vez que o gás no interior da pluma move-se sob influência de sua velocidade de ascensão somada à velocidade da pluma, haverá um período de transição no qual o gás mudará sua velocidade. Segundo Chen e Yapa (2004), esse tempo de transição é muito pequeno, podendo a mudança na velocidade ser ajustada da seguinte forma:

$$\mathbf{V_g} = a_1\mathbf{V} + a_2\mathbf{V_a} + w_{bg}\mathbf{k} \, , \tag{3.44}$$

na qual $\mathbf{V_g}$ é o vetor velocidade da bolha de gás [m/s]; $a_1 = 1$, $a_2 = 0$ caso a bolha esteja no interior da pluma; e $a_1 = 0$, $a_2 = 1$ caso a bolha esteja separada da pluma.

Na Figura 3.2, está ilustrado o comportamento do gás separando-se da pluma principal, visualizado a partir da seção de área transversal. Inicialmente (Figura 3.2a), o gás ocupa toda a área da pluma. Com a inclinação, as bolhas movem-se, ocupando uma região de mesmo tamanho da área da pluma (Figuras 3.2b e 3.2c). Devido ao entranhamento do fluido ambiente, a região ocupada pelo gás também se expande, preservando sua forma inicial (Figura 3.2d).

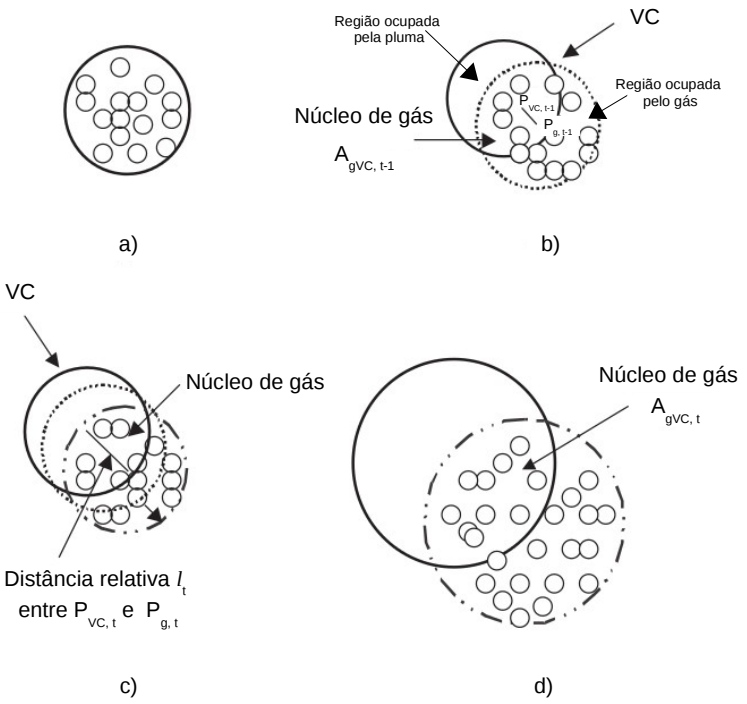
A determinação da altura de transição Z_s (Equação 2.56) pode ser um critério utilizado para indicar o momento da separação do gás, mas não de forma suficiente. É necessário também computar o ângulo ϕ_g com o qual o gás se move, medido a partir do plano horizontal (ZHENG et al., 2002). Se esse ângulo for mais íngreme que o ângulo do jato, ocorrerá o escape. Assim,

$$\phi_g \begin{cases} < \phi \longrightarrow \text{não há separação;} \\ > \phi \longrightarrow \text{há separação;} \end{cases}$$

sendo,

$$\phi_g = tan^{-1}\left[\frac{w + w_{bg}}{(u^2 + v^2)^{1/2}}\right] . \tag{3.45}$$

Figura 3.2 - Ilustração da separação do gás a partir da pluma principal.



a) Ausência de separação; b) Porção de gás iniciando a separação; c) Bolhas movendo-se para fora de VC; d) Expansão da porção de gás e de VC com o entranhamento do fluido ambiente.

Fonte: Adaptada de Chen e Yapa (2004).

Uma vez iniciada a separação, a região ocupada pelo gás, com centro P_g, distancia-se do centro do volume de controle (P_{VC}) (Figura 3.2). A partir da velocidade de ascensão da bolha, pode-se encontrar essa distância relativa l entre P_g e P_{VC} como

$$l_k = l_{k-1} + \Delta l_k \ , \qquad k = 1, 2, ... \ ; \tag{3.46}$$

com

$$\Delta l_k = \frac{w_{bg}\mathbf{k} \cdot \mathbf{V}_k^{\perp}}{|\mathbf{V}_k^{\perp}|} \Delta t \ , \tag{3.47}$$

sendo k o tempo k-ésimo; $\Delta l_k/\Delta t$ a velocidade de separação [m/s], que representa a magnitude da projeção do vetor velocidade de ascensão do gás no plano da seção transversal da pluma; e $\mathbf{V}_k^{\perp}$ o vetor perpendicular ao vetor velocidade da pluma $\mathbf{V}_k$ no plano formado por $\mathbf{V}_k$ e $w_{bg}\mathbf{k}$ [m/s].

Devido a esse escape, a fração de gás f que permanece em VC, a vazão do número de bolhas Q_{bg} e a quantidade de bolhas N_{bg} no VC precisam ser contabilizadas em cada momento. Para melhor entender esse processo, os parâmetros serão atualizados em duas etapas: separação e expansão (CHEN; YAPA, 2004).

- Separação

A etapa de separação será computada na primeira metade de cada tempo (entre $k-1$ e $k-1/2$) e determinará a velocidade de separação em cada nova localização do gás, a fim de se obter um novo l_k. Através da razão entre a área da região ocupada pelo gás dentro de VC (A_{gVC}) e a área de VC (A_{VC}), poderá ser determinada a fração da seção da área transversal β_g ocupada pelo gás

$$\beta_{g,k} = \frac{A_{gVC,k}}{A_{VC,k}} \ , \tag{3.48}$$

com

$$A_{gVC,k} = b_{k-1}^2(\gamma_k \ - \ sen\gamma_k) \ , \tag{3.49}$$

e

$$\gamma_k = 2\,cos^{-1}\left(\frac{l_k}{2\,b_{k-1}}\right) \ . \tag{3.50}$$

Substituindo a Equação 3.49 na Equação 3.48, tem-se

$$\beta_k = \frac{\gamma_k \ - \ sen\gamma_k}{\pi} \ ; \tag{3.51}$$

com a qual poderá ser computada a fração de gás f que permanece em VC

$$f_k = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}} \ . \tag{3.52}$$

Com f_k, serão determinados o número de bolhas,

$$N_{bg,k-1/2} = f_k N_{bg,k-1} \ , \tag{3.53}$$

e sua vazão

$$Q_{gb,k-1/2} = \frac{N_{gb,k-1/2}}{\tau_{bg,k-1}} \ , \tag{3.54}$$

na qual

$$\tau_{bg,k} = \frac{h_k}{|\mathbf{V}|_k \ + \ w_{bg,k} sen\phi_k} \ . \tag{3.55}$$

Utilizando a relação 3.53, a Equação 3.54 pode ser reescrita como

$$Q_{bg,k-1/2} = \frac{f_k \, N_{bg,k-1}}{\tau_{bg,k-1}} = f_k \, Q_{bg,k-1} \ . \tag{3.56}$$

- Expansão

Devido ao entranhamento de água, a região ocupada pelo gás dentro de VC expande-se na mesma taxa que a área de VC. A etapa de expansão será computada na segunda metade de cada tempo (entre $k - 1/2$ e k), na qual será determinado $Q_{bg,k}$ como

$$Q_{bg,k} = Q_{bg,k-1/2} \ . \tag{3.57}$$

Com a Equação 3.56, tem-se

$$Q_{bg,k} = f_k \, Q_{bg,k-1} \ . \tag{3.58}$$

A quantidade de bolhas $N_{bg,k}$ no final do processo será

$$N_{bg,k} = \tau_{bg,k}\, f_k \frac{N_{bg,k-1}}{\tau_{bg,k-1}} \ . \tag{3.59}$$

Conhecendo a fração de gás f_k, a fração de gás separado a partir de VC será $1-f_k$. Assim, a vazão do número de bolhas $Q_{bg,sp}$ que deixa VC no tempo k-ésimo será

$$Q_{bg,sp,k} = (1 - f_k)\, Q_{bg,k} \ . \tag{3.60}$$

3.1.7 Evolução da Pluma

À medida que a pluma evolui, a localização do volume de controle varia. A nova posição será calculada baseando-se na velocidade e no deslocamento realizado nas direções x, y e z. Para cada tempo, a nova localização será

$$x_{k+1} = x_k + u_{k+1}\Delta t \ , \tag{3.61}$$

$$y_{k+1} = y_k + v_{k+1}\Delta t \ , \tag{3.62}$$

$$z_{k+1} = z_k + w_{k+1}\Delta t \ , \tag{3.63}$$

sendo que as velocidades da pluma u, v e w serão determinadas, respectivamente, pelas Equações 3.34, 3.35 e 3.36.

A orientação do jato também sofre modificações, as quais serão contabilizadas temporalmente através da determinação dos valores do ângulo ϕ que o eixo da pluma faz com o plano horizontal e do ângulo θ entre o eixo x e a projeção do eixo da pluma com o plano horizontal.

O ângulo ϕ evoluirá seguindo a seguinte relação

$$\phi_{k+1} = tan^{-1}\left[\frac{w_{k+1}}{(u_{k+1}^2 + v_{k+1}^2)^{1/2}}\right] , \tag{3.64}$$

enquanto que o ângulo θ será

$$\theta_{k+1} = tan^{-1}\frac{v_{k+1}}{u_{k+1}} \ . \tag{3.65}$$

Devido à variedade de processos que ocorrem envolvendo a pluma, sua espessura h e seu raio b variam a cada passo de tempo e serão determinados, respectivamente, como

$$h_{k+1} = \frac{|\mathbf{V}_{k+1}|h_k}{|\mathbf{V}_k|} \,, \tag{3.66}$$

e

$$b_{k+1} = \left(\frac{m_{VC,k+1}}{\rho_{k+1}\pi h_{k+1}}\right)^{1/2} . \tag{3.67}$$

3.2 Estágio de Advecção-Difusão do Óleo e do Gás

Após cessar o estágio FD, as gotículas de óleo e as bolhas de gás seguem sua trajetória sob influência de processos advectivos e difusivos. Esses mesmos processos também são responsáveis por guiar as bolhas de gás à medida que se separam da pluma principal. Nesse trabalho, a trajetória das partículas no estágio FAD será modelada como proposto por Dasanayaka e Yapa (2009) e Yapa (2013).

Primeiramente, é necessário conhecer o nível a partir do qual a dinâmica da pluma torna-se irrelevante. Segundo Dasanayaka e Yapa (2009), esse nível terminal da dinâmica do jato pode ser determinado usando o critério do nível NFN. Conforme mencionado na Seção 2.2.2, o NFN é o nível no qual a densidade da pluma aproxima-se da densidade do ambiente e, a partir dessa altura, pode-se considerar que as partículas ascendem com sua própria velocidade terminal.

O transporte das gotículas de óleo e das bolhas de gás pode ser modelado utilizando a equação de advecção-difusão com modificações para contabilizar os efeitos de flutuabilidade e dos processos físico-químicos das partículas,

$$\begin{aligned} &\frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial (u_a C_p)}{\partial x} + \frac{\partial (v_a C_p)}{\partial y} + \frac{\partial (w_a C_p)}{\partial z} = \\ &\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{px}\frac{\partial C_p}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_{py}\frac{\partial C_p}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_{pz}\frac{\partial C_p}{\partial z}\right) + \frac{\partial (w_p C_p)}{\partial z} - S_p \,, \end{aligned} \tag{3.68}$$

na qual C_p é a concentração volumétrica da partícula na coluna de água [kg/m^3]; D_{px}, D_{py}, D_{pz} são, respectivamente, os coeficientes de difusividade da partícula na água nas direções x, y, z [m^2/s]; e S_p é o termo que contabiliza os processos

físico-químicos que podem levar à perda de massa da partícula [kg/m^3·s].

A inserção do termo S_p torna a resolução da Equação 3.68 bastante complexa, uma vez que os processos mudam as características das partículas. Dessa forma, para implementá-la no modelo, será utilizado o Método da Parcela Lagrangiana, no qual as partículas são representadas como parcelas Lagrangianas (PLs). Cada parcela é formada por milhares de partículas (bolhas gás ou gotículas de óleo) de mesmo tamanho e sua localização, sua massa e suas propriedades físico-químicas variam ao longo do tempo. Novas PLs podem ser introduzidas no estágio FAD à medida que os VCs atingem o NFN, bem como removidas, quando as partículas atingirem a superfície ou forem completamente dissolvidas.

Em cada tempo k-ésimo, a localização x_{PL}, y_{PL}, z_{PL} de cada PL na fase FAD será determinada por

$$x_{PL,k+1} = x_{PL,k} + u_{PL,k}\,\Delta t\ , \tag{3.69}$$

$$y_{PL,k+1} = y_{PL,k} + v_{PL,k}\,\Delta t\ , \tag{3.70}$$

$$z_{PL,k+1} = z_{PL,k} + w_{PL,k}\,\Delta t\ ; \tag{3.71}$$

sendo u_{PL}, v_{PL}, w_{PL} as velocidades das partículas na fase FAD nas direções x, y, z. As velocidades das parcelas Lagrangianas são compostas pelo somatório de sua velocidade local, representada pela velocidade do meio acrescida da velocidade de ascensão individual da partícula, e uma componente da velocidade que contabiliza a difusão. Assim,

$$u_{PL} = u_a + u'\ , \tag{3.72}$$

$$v_{PL} = v_a + v'\ , \tag{3.73}$$

$$w_{PL} = w_a + w' + w_p\ ; \tag{3.74}$$

em que u', v', w' representam as velocidades devido à difusão das parcelas nas direções x, y, z, as quais são calculadas como

$$u' = \varepsilon_1\sqrt{\frac{2\,D_{px}}{\Delta t}}\,sen(2\,\pi\,\varepsilon_2)\ , \tag{3.75}$$

$$v' = \varepsilon_1 \sqrt{\frac{2\,D_{py}}{\Delta t}}\, cos(2\,\pi\,\varepsilon_2)\ , \tag{3.76}$$

$$w' = \varepsilon_3 \sqrt{\frac{2\,D_{pz}}{\Delta t}}\ ; \tag{3.77}$$

sendo ε_1, ε_2, ε_3 números aleatórios distribuídos entre 0 e 1 (LONIN, 1999; YAPA, 2013). Dependendo da composição da partícula, sua velocidade de ascensão w_p poderá ser determinada pelas Equações 2.45-2.52.

3.3 Procedimento Numérico

As formulações descritas nas Seções 3.1 e 3.2 foram utilizadas para determinar o comportamento do óleo e do gás liberados em vazamentos a partir de águas profundas. À medida que a pluma é descarregada no ambiente, a ocorrência de uma variedade de processos (dissolução de óleo e gás, formação/dissolução/decomposição de hidrato, entranhamento de fluido ambiente, separação do gás a partir da pluma) altera sua composição ao longo do tempo. Obtendo-se a evolução temporal da localização e da concentração de seus componentes, é possível avaliar como a trajetória da pluma é afetada pelas condições do meio e pelos processos físico-químicos ocorridos com o óleo e o gás.

O modelo numérico foi dividido em dois estágios, um antes (estágio dinâmico) e outro depois (estágio advectivo-difusivo) do nível de flutuabilidade neutra. A cada passo de tempo, a rotina de cada fase do modelo pode ser esquematizada da seguinte forma:

a) Para o estágio dinâmico:

- Primeiramente, é necessário conhecer as condições iniciais do vazamento:
  - a localização do ponto de descarga (x_0, y_0, z_0);
  - o raio da abertura no local do vazamento, o qual será utilizado como raio inicial da pluma (b_0);
  - temperatura e salinidade iniciais da pluma;
  - a orientação inicial da pluma (ϕ_0, θ_0);
  - vazões volumétricas de óleo, gás e água ($Q_0 = Q_{o,0} + Q_{g,0} + Q_{a,0}$);
  - o tipo de óleo (API, fração mássica dos pseudo-componentes);

  - o tipo de gás;
  - a distribuição do diâmetro das gotículas de óleo e das bolhas de gás e suas respectivas porcentagens volumétricas.
- De posse da localização da pluma, determinam-se as condições do meio (u_a, v_a, w_a, T_a e S_a) e suas propriedades físicas;
- Na sequência, o modelo computa os processos de dissolução de óleo (Equação 2.34); dissolução de gás (Equação 2.39); formação (Equação 2.13-2.14), dissolução (Equação 2.30) e decomposição de hidrato (Equação 2.32); e separação de gás a partir da pluma (Seção 3.1.6);
- O processo de entranhamento de água em VC é calculado pelas Equações 2.8 e 2.11, seguindo o método iterativo descrito na Seção 3.1.5;
- Em seguida, os novos valores de temperatura e salinidade da pluma são computados com as Equações 3.37 e 3.38, respectivamente;
- Através do cálculo do balanço de momentum (Equações 3.34-3.36), as velocidades da pluma nas direções x, y, z são determinadas. De posse da nova velocidade, são calculadas a posição (Equações 3.61-3.63), a orientação (Equações 3.64-3.65) e a espessura (Equação 3.66) de VC;
- A nova massa da pluma é computada pela Equação 3.2 e depende:
  - da massa de óleo dentro de VC (Equação 3.4), que pode estar na forma de gotículas e/ou dissolvida na água. No modelo, não está sendo considerado o escape de gotículas de óleo a partir da pluma;
  - da massa de gás presente na pluma (Equação 3.7), que pode estar na forma de bolhas e/ou dissolvida na água. A massa na forma de bolhas (Equação 3.8) é modificada pela quantidade de gás perdida com a formação de hidrato, com a dissolução de gás e com o escape a partir de VC. A quantidade dissolvida (Equação 3.15) é influenciada pelos processos de dissolução de gás, dissolução e decomposição de hidrato;
  - da massa de água que permanece na pluma (Equação 3.18), que depende da quantidade de fluido entranhado e da massa de água perdida/ganhada na formação/dissolução/decomposição de hidrato;

  - da massa de hidrato presente (Equação 3.24), a qual depende da quantidade de hidrato formada, dissolvida, decomposta e perdida quando houver escape de bolhas cobertas por hidrato.

Quando a pluma atinge o nível NFN, o estágio dinâmico termina, dando início à fase advectiva-difusiva, a qual governará o comportamento das partículas de óleo e gás até se dissolverem completamente no ambiente ou atingirem a superfície da água. Essa fase também conduzirá o deslocamento das bolhas após escaparem da pluma.

b) Para o estágio advectivo-difusivo:

- À medida que as partículas atingem o NFN ou escapam da pluma, novas parcelas Lagrangianas são inseridas no modelo;
- Para cada partícula, são fornecidos:
  - o diâmetro e o número de bolhas ou gotículas correspondente;
  - a composição e a densidade;
  - a localização e a velocidade nas direções x, y e z.
- Cada parcela é formada por milhares de bolhas ou gotículas, todas com o mesmo diâmetro;
- Com a localização da PL, determinam-se as condições do meio (u_a, v_a, w_a, T_a e S_a) e suas propriedades físicas;
- As parcelas formadas por gotículas de óleo sofrem variação em sua massa e em sua composição devido ao processo de dissolução (Equação 2.34);
- As parcelas compostas por bolhas têm sua massa alterada devido aos processos de dissolução de gás (Equação 2.39), caso ainda haja gás no interior da bolha, e de formação (Equação 2.13-2.14), dissolução (Equação 2.30) e decomposição (Equação 2.32) de hidrato, caso a cobertura de hidrato esteja presente;
- As velocidades das PLs nas direções x, y e z são computadas pelas Equações 3.72-3.74;
- Resolvendo as Equações 3.69-3.71, as novas posições das PLs são determinadas.

4 VALIDAÇÃO DO MODELO NUMÉRICO

Nessa etapa, o modelo numérico foi utilizado para simular experimentos de laboratório e de campo disponíveis na literatura. Comparações entre os resultados fornecidos pelas simulações e os dados observados foram realizadas, a fim de se verificar a funcionalidade do modelo.

Na avaliação do comportamento da pluma sob influência do processo de entranhamento de água, inicialmente um experimento numérico foi realizado para descrever a dinâmica da pluma e a evolução de algumas variáveis, tais como densidade, flutuabilidade e velocidade, à medida que a pluma interage com o ambiente. Em seguida, diversos casos foram simulados, considerando diferentes cenários: plumas compostas inicialmente por líquido, gás ou uma mistura de ambos sendo descarregadas em meios distintos (estratificados ou não estratificados, com ou sem corrente), com diferentes valores de vazão inicial e diâmetro do ponto de liberação. Para cada experimento, as trajetórias da pluma fornecidas pelo modelo foram comparadas com dados observados.

Os processos de formação de hidrato sobre bolhas nuas[1] e de crescimento dos cristais foram avaliados verificando a quantidade de gás metano consumida nessas etapas sob diferentes condições de temperatura e pressão. Para o processo de dissolução de hidrato, foi verificado o tempo total gasto para cristais com diferentes diâmetros iniciais dissolverem-se completamente em meios com temperaturas distintas. A decomposição do hidrato foi validada comparando quantidades simuladas e observadas de metano liberadas ao longo do tempo sob condições distintas de temperatura e pressão.

Como a velocidade de ascensão das partículas é uma variável que influencia diversos processos, valores de velocidade em função do diâmetro computados pelo modelo também foram validados. As simulações realizadas consideraram diferentes partículas (bolhas de gás, com e sem cobertura de hidrato, e gotículas de líquidos) deslocando-se em diferentes meios.

Na avaliação do processo de dissolução do gás, primeiramente valores de coeficiente de difusão, coeficiente de transferência de massa e solubilidade de gases calculados pelo modelo foram comparados com observações. Logo após, simulações com o objetivo de acompanhar a redução do diâmetro de bolhas de gás ao longo do tempo foram realizadas, considerando meios favoráveis e desfavoráveis à presença de hidrato.

[1] Bolhas nuas são bolhas sem a cobertura de hidrato.

Para validar o processo de dissolução do óleo, dois parâmetros (coeficiente de difusão e número de Sherwood) utilizados pelo modelo para computar o coeficiente de transferência de massa de líquidos também foram inicialmente avaliados. Na sequência, simulações com diferentes compostos orgânicos foram realizadas a fim de se verificar a redução do raio da gotícula ao longo do tempo.

A separação de bolhas de gás a partir da pluma foi validada considerando diferentes descargas de plumas compostas inicialmente por óleo e gás em meios com correntes de magnitudes distintas. As trajetórias simuladas pelo modelo para as bolhas de gás que escaparam e para a pluma remanescente foram comparadas com observações.

Para validar o modelo considerando a ocorrência combinada dos processos físico-químicos envolvendo a pluma e seus componentes, bem como o deslocamento ao longo de ambos os estágios dinâmico e advectivo-difusivo, as descargas realizadas no experimento *DeepSpill* com plumas compostas por óleo-gás e gás-água foram simuladas. As trajetórias fornecidas pelo modelo foram comparadas com os dados observados. Conforme mencionado na Seção 2.2.2.1, o experimento de campo *DeepSpill* (JOHANSEN et al., 2001) foi realizado em 2000 no Mar da Noruega com o objetivo de determinar o destino do óleo e do gás liberados em águas profundas.

4.1 Validação dos Processos Físico-Químicos Isoladamente

Nessa seção, os processos de entranhamento de água ambiente, formação/dissolução/decomposição de hidrato, dissolução de gás, dissolução de óleo, e escape do gás a partir da pluma foram validados separadamente, a fim de se verificar a confiabilidade da utilização de cada parâmetro no modelo.

4.1.1 Entranhamento de Água

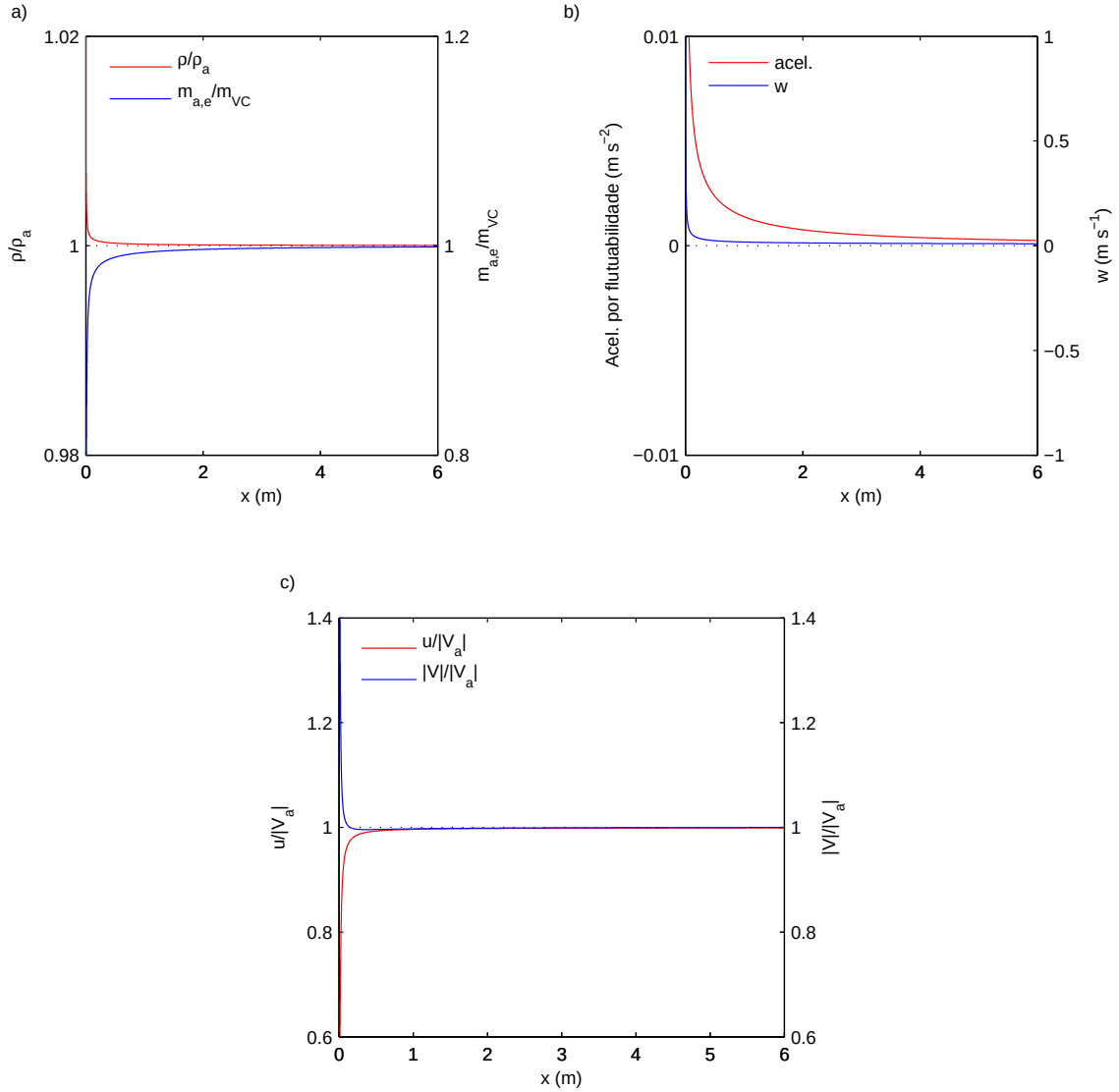
À medida que a pluma é liberada no ambiente, o entranhamento de água em VC é o grande responsável pelo aumento de sua massa. Ao longo do tempo, as densidades da pluma e do meio tornam-se similares e a aceleração vertical diminui. Esse processo também leva ao entranhamento de momentum, fazendo com que a velocidade da pluma tenda a se igualar à do meio, o que torna o entranhamento nulo.

Essas tendências podem ser observadas na Figura 4.1, a qual mostra o comportamento de uma pluma líquida descarregada verticalmente para baixo em um meio não-estratificado com velocidade horizontal. Para essa simulação,

foram utilizadas as condições iniciais do Exp. A1.0 apresentadas na Tabela 4.1. Na Figura 4.1a, está ilustrada a evolução da razão entre a densidade da pluma e do meio e entre a massa de água entranhada e de VC ao longo de sua trajetória horizontal. A partir de 4 m, as densidades tornaram-se praticamente iguais e o entranhamento tende a zero. Como pode ser visto na Figura 4.1b, a aceleração devido à flutuabilidade diminui ao longo do tempo e, uma vez que a velocidade vertical do meio é zero, o entranhamento de momentum leva à diminuição da componente vertical da velocidade da pluma. Assim, a pluma tende a alcançar seu nível de flutuabilidade neutra, onde seu movimento vertical é interrompido. Devido ao entranhamento de momentum horizontal, a razão entre a velocidade da pluma e a do meio aproxima-se de 1, conforme observado na Figura 4.1c.

A fim de se avaliar a performance do modelo em diversos cenários, simulações numéricas considerando a liberação de plumas sob diferentes composições, condições do meio e descargas inciais foram realizadas e os resultados do modelo comparados com dados observacionais. Para essa avaliação, três diferentes tipos de componentes foram considerados: somente líquido, somente gás e uma mistura líquido/gás. As condições iniciais para as simulações estão sumarizadas na Tabela 4.1.

Figura 4.1 - Evolução das propriedades da pluma ao longo de sua trajetória horizontal.



a) Razão entre as densidades da pluma e do meio (eixo à esquerda) e entre as massas de água entranhada e de VC (eixo à direita); b) Aceleração devido à flutuabilidade (eixo à esquerda) e velocidade vertical (eixo à direita); c) Razão entre a componente horizontal da velocidade da pluma e a velocidade do meio (eixo à esquerda) e entre as velocidades de VC e do meio (eixo à direita).

Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.1 - Experimentos numéricos para avaliar o processo de entranhamento de água em plumas contendo líquido e/ou gás.

Exp.	Componente		Condições do meio			Diâmetro do ponto de descarga (m)	Descarga (m^3/s)		Referência	
	Tipo	Densidade (kg/m^3)	Densidade (kg/m^3)	Estratificação [a] (s^{-2})	Velocidade (m/s)		Gás	Líquido		
A1.0	Líquido	$1027,5$	1000	-	$0,185$	$0,0051$	-	$3,0 \times 10^{-5}$	Caso 40-8	Fan (1967)
A1.1	Líquido	1000	1028	-	-	$0,0254$	-	$1,7 \times 10^{-4}$	Caso $F_r = 4$	Anwar (1969)
A1.2	Líquido	1000	1028	-	-	$0,0254$	-	$2,5 \times 10^{-4}$	Caso $F_r = 6$	Anwar (1969)
A1.3	Líquido	1000	1028	-	-	$0,0254$	-	$3,3 \times 10^{-4}$	Caso $F_r = 8$	Anwar (1969)
A1.4	Líquido	1000	1028	-	-	$0,0127$	-	$8,1 \times 10^{-5}$	Caso $F_r = 11$	Anwar (1969)
A1.5	Líquido	$1010,1$	1000	-	-	$0,0025$	-	$2,5 \times 10^{-6}$	Caso 22	Fan (1967)
A1.6	Líquido	$1010,1$	1000	-	-	$0,0025$	-	$5,0 \times 10^{-6}$	Caso 23	Fan (1967)
A1.7	Líquido	1118	1000	-	-	$0,0025$	-	$2,6 \times 10^{-6}$	Caso 25	Fan (1967)
A1.8	Líquido	1024	$1005,9$	$0,3577$	-	$0,0046$	-	$1,0 \times 10^{-5}$	Caso 11	Fan (1967)
A1.9	Líquido	1024	$1005,2$	$0,3577$	-	$0,0046$	-	$6,4 \times 10^{-6}$	Caso 12	Fan (1967)
A1.10	Líquido	1024	$1006,2$	$0,3577$	-	$0,0046$	-	$9,7 \times 10^{-6}$	Caso 15	Fan (1967)
A1.11	Líquido	$1017,5$	$1002,1$	$0,2891$	-	$0,0025$	-	$4,8 \times 10^{-6}$	Caso 18	Fan (1967)
A1.12	Líquido	1032	998	-	$0,171$	$0,0100$	-	$6,7 \times 10^{-5}$	Caso 15-5/21-9	Ayoub (1973)
A1.13	Líquido	1032	998	-	$0,171$	$0,0100$	-	$1,3 \times 10^{-4}$	Caso 30-10/21-9	Ayoub (1973)
A1.14	Líquido	$1009,5$	998	-	$0,094$	$0,0050$	-	$2,8 \times 10^{-5}$	Caso 60-15/26-9	Ayoub (1973)
A1.15	Líquido	$1008,5$	998	-	$0,136$	$0,0050$	-	$4,0 \times 10^{-5}$	Caso 90-15/30-9	Ayoub (1973)
A1.16	Líquido	1148	1000	-	$0,264$	$0,0076$	-	$4,8 \times 10^{-5}$	Caso 10-4	Fan (1967)
A1.17	Líquido	1148	1000	-	$0,132$	$0,0076$	-	$4,8 \times 10^{-5}$	Caso 10-8	Fan (1967)
A1.18	Líquido	$1041,5$	1000	-	$0,278$	$0,0076$	-	$5,0 \times 10^{-5}$	Caso 20-4	Fan (1967)
A1.19	Líquido	$1041,5$	1000	-	$0,137$	$0,0076$	-	$5,0 \times 10^{-5}$	Caso 20-8	Fan (1967)
A1.20	Líquido	$1043,5$	1000	$0,2010$	$0,017$	$0,0080$	-	$1,7 \times 10^{-5}$	Caso 3-3	Wright (1977)
A1.21	Líquido	$1043,5$	1000	$0,0537$	$0,041$	$0,0040$	-	$7,9 \times 10^{-6}$	Caso 3-12	Wright (1977)
B1.1	Gás	EGNI [e]	$999,1$	-	-	$0,0320$	$1,5 \times 10^{-2}$	-	-	FS80 [b]
B1.2	Gás	EGNI [e]	$998,2$	-	-	$0,0220$	$1,2 \times 10^{-3}$	-	-	MVH82 [c]
B1.3	Gás	EGNI [e]	Perfil [d]	-	-	$0,1120$	$4,4 \times 10^{-1}$	-	-	Topham (1975)
B1.4	Gás	EGNI [e]	$997,4$	-	-	$0,0970$	$1,2 \times 10^{-1}$	-	-	Milgram (1983)
B1.5	Gás	EGNI [e]	$997,4$	-	$0,020$	$0,0250$	$3,3 \times 10^{-5}$	-	Caso B8	Socolofsky (2001)
C1.1	Líquido e Gás	871/EGNI [e]	$998,2$	-	$0,050$	$0,0250$	$4,2 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-6}$	Caso C6	Socolofsky (2001)
C1.2	Líquido e Gás	871/EGNI [e]	$998,2$	-	$0,050$	$0,0250$	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	Caso C8	Socolofsky (2001)

(Continua)

Tabela 4.1 - Conclusão

Exp.	Componente		Condições do meio			Diâmetro do ponto de descarga (m)	Descarga (m^3/s)		Referência	
	Tipo	Densidade (kg/m^3)	Densidade (kg/m^3)	Estratificação [a] (s^{-2})	Velocidade (m/s)		Gás	Líquido		
C1.3	Líquido e Gás	871/EGNI [e]	$998,2$	-	$0,050$	$0,0250$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	Caso C10	Socolofsky (2001)

[a] Estratificação do meio é representada pelo quadrado da frequência de Brunt-Väisälä ($N^2 = \frac{-g}{\rho_{a0}} \frac{d\rho_a}{dz}$).

[b] Fanneløp e Sjøen (1980).

[c] Milgram e Van-Houten (1982).

[d] Densidade do ambiente calculada utilizando um perfil temperatura-salinidade fornecido pelo autor.

[e] Densidade do gás calculada utilizando a Equação dos Gases Não-Ideais.

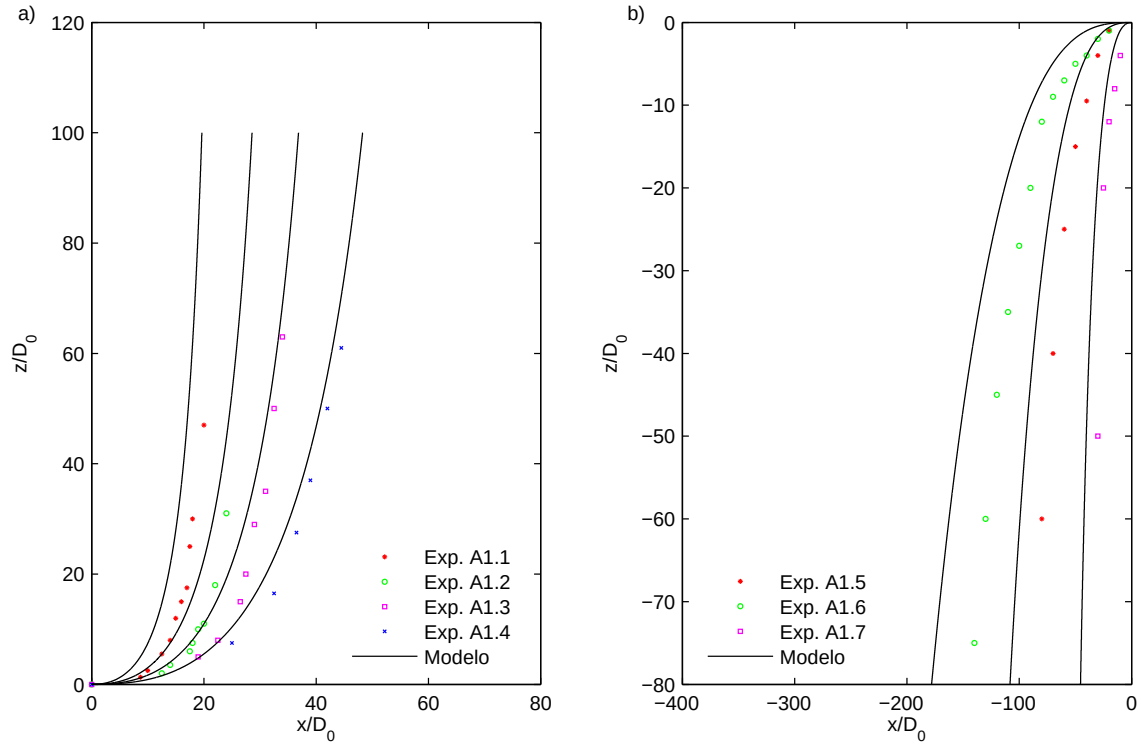
4.1.1.1 Simulações com Plumas Líquidas

Quatro diferentes condições do meio foram propostas: ambiente estratificado e não-estratificado, com e sem corrente. Para cada condição, várias simulações distintas foram realizadas (Tabela 4.1).

Considerando um meio não estratificado e sem corrente, os resultados do modelo foram comparados com os dados obtidos por Anwar (1969) (Exp. A1.1 - A1.4) e Fan (1967) (Exp. A1.5 - A1.7). Nos experimentos de Anwar (1969), plumas foram descarregadas horizontalmente em um meio mais denso, enquanto que, nos testes de Fan (1967), o meio encontrava-se menos denso. As trajetórias simuladas e observadas estão ilustradas na Figura 4.2, na qual o eixo x/D_0 (z/D_0) representa a razão entre o deslocamento x-horizontal (z-vertical) e o diâmetro do ponto de descarga D_0. De forma geral, o comportamento simulado da pluma foi similar ao experimental para todos os cenários. Analisando o deslocamento vertical, observou-se que os movimentos ascendentes simulados pelo modelo (Figura 4.2a) foram superestimados, enquanto que os descendentes (Figura 4.2b) foram subestimados. Isso pode ser devido a um entranhamento de água simulado menor quando a zona de estabilização de fluxo é negligenciada, resultando em uma pluma mais leve e com maior flutuabilidade.

Outros experimentos de Fan (1967) foram utilizados para avaliar o comportamento simulado da pluma em um meio estratificado e sem corrente. Nesses testes (Exp. A1.8 - A1.11), as plumas líquidas, inicialmente mais pesadas que o meio, foram descarregadas em diferentes ângulos. Como mostrado na Figura 4.3, devido à estratificação do meio, a pluma apresentou movimento descendente até ser aprisionada em um determinada altura de equilíbrio, ao redor da qual permaneceu oscilando verticalmente. A amplitude dessa oscilação diminuiu ao longo do tempo devido ao entranhamento. É possível verificar uma boa concordância entre os resultados do modelo e as observações, exceto para o caso A1.9, no qual o modelo forneceu um movimento descendente menor. Diferentemente dos casos não estratificados apresentados anteriormente, o entranhamento simulado em meios estratificados parece ser maior do que nas observações.

Figura 4.2 - Trajetórias simuladas e observadas de plumas líquidas em meio não-estratificado e sem corrente.

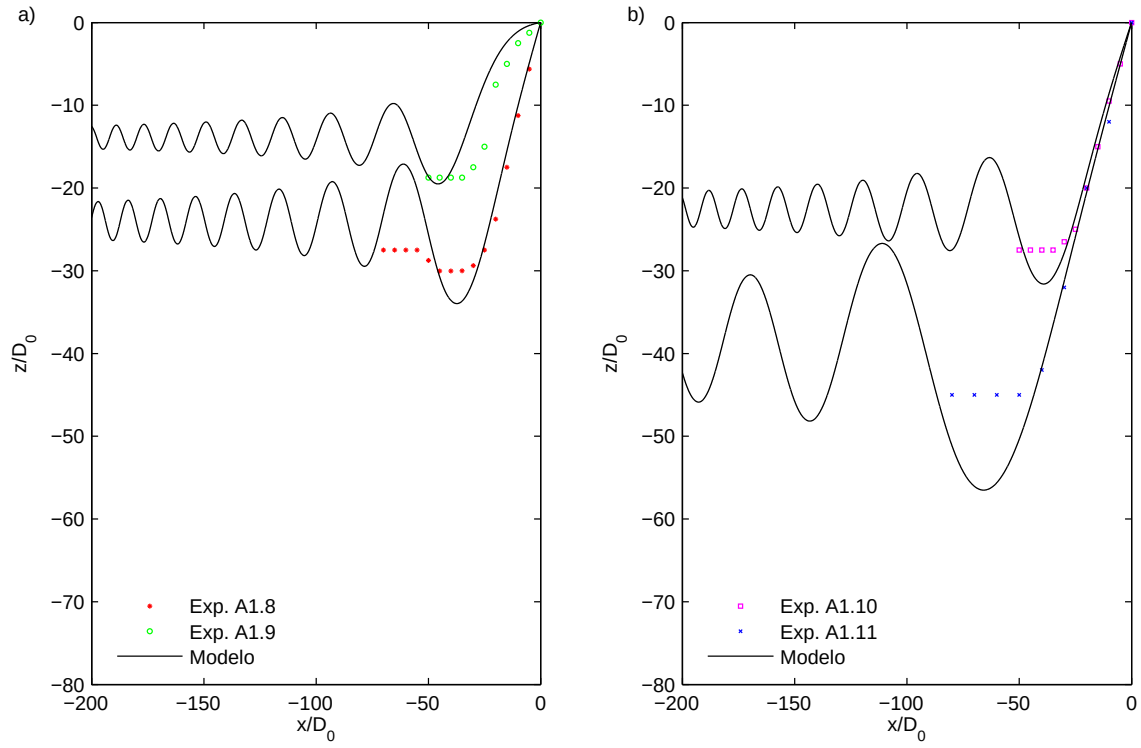


a) Exp. A1.1 - A1.4; b) Exp. A1.5 - A1.7. O eixo x/D_0 (z/D_0) representa a razão entre o deslocamento x-horizontal (z-vertical) e o diâmetro do ponto de descarga D_0. Os experimentos estão descritos na Tabela 4.1. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "○", "□" e "×".

Fonte: Produção do autor.

As trajetórias simuladas pelo modelo e observadas por Ayoub (1973) (Exp. A1.12 - A1.15) e Fan (1967) (Exp. A1.16 - A1.19) para um meio não estratificado e com corrente estão ilustradas na Figura 4.4. Nos experimentos de Ayoub (1973), a pluma foi descarregada horizontalmente em um meio com velocidade horizontal, possibilitando a obtenção de trajetórias tridimensionais. Os deslocamentos y-horizontal e vertical da pluma ao longo do caminho x-horizontal podem ser visualizados nas Figuras 4.4a e 4.4b, respectivamente. Os experimentos de Fan (1967) foram realizados com plumas descarregadas verticalmente para baixo em um meio com corrente horizontal, resultando na trajetória bidimensional mostrada na Figura 4.4c. Pode-se observar que os resultados simulados estão de acordo com os observados para todas as simulações. As trajetórias das plumas nas Figuras 4.4b e 4.4c curvaram-se devido ao entranhamento de momentum horizontal como consequência da presença da corrente na direção normal.

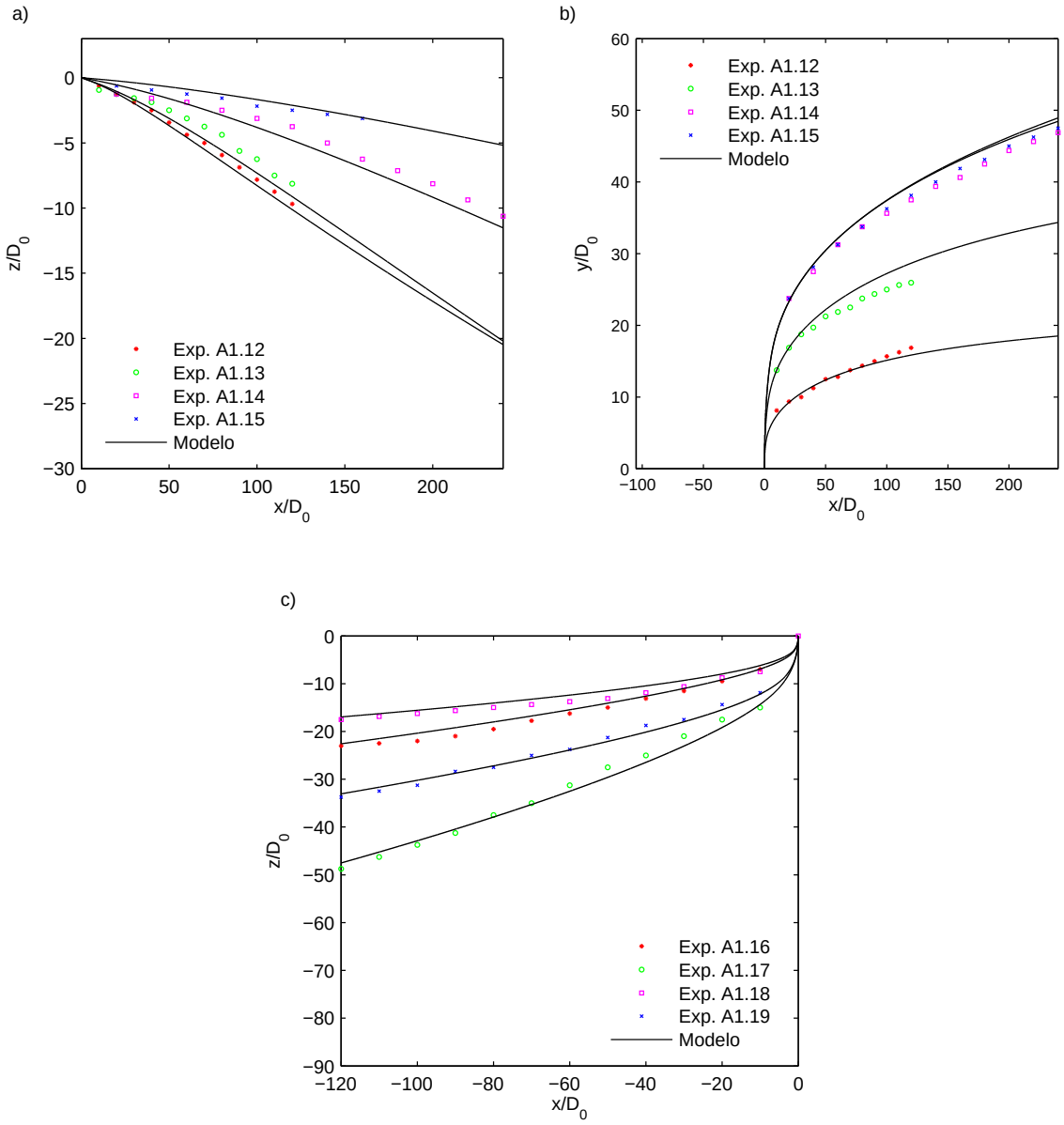
Figura 4.3 - Trajetórias simuladas e observadas de plumas líquidas em meio estratificado e sem corrente.



a) Exp. A1.8 - A1.9; b) Exp. A1.10 - A1.11. O eixo x/D_0 (z/D_0) representa a razão entre o deslocamento x-horizontal (z-vertical) e o diâmetro do ponto de descarga D_0. Os experimentos estão descritos na Tabela 4.1. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "∘", "□" e "×".

Fonte: Produção do autor.

Figura 4.4 - Trajetórias simuladas e observadas de plumas líquidas em meio não estratificado e com corrente.



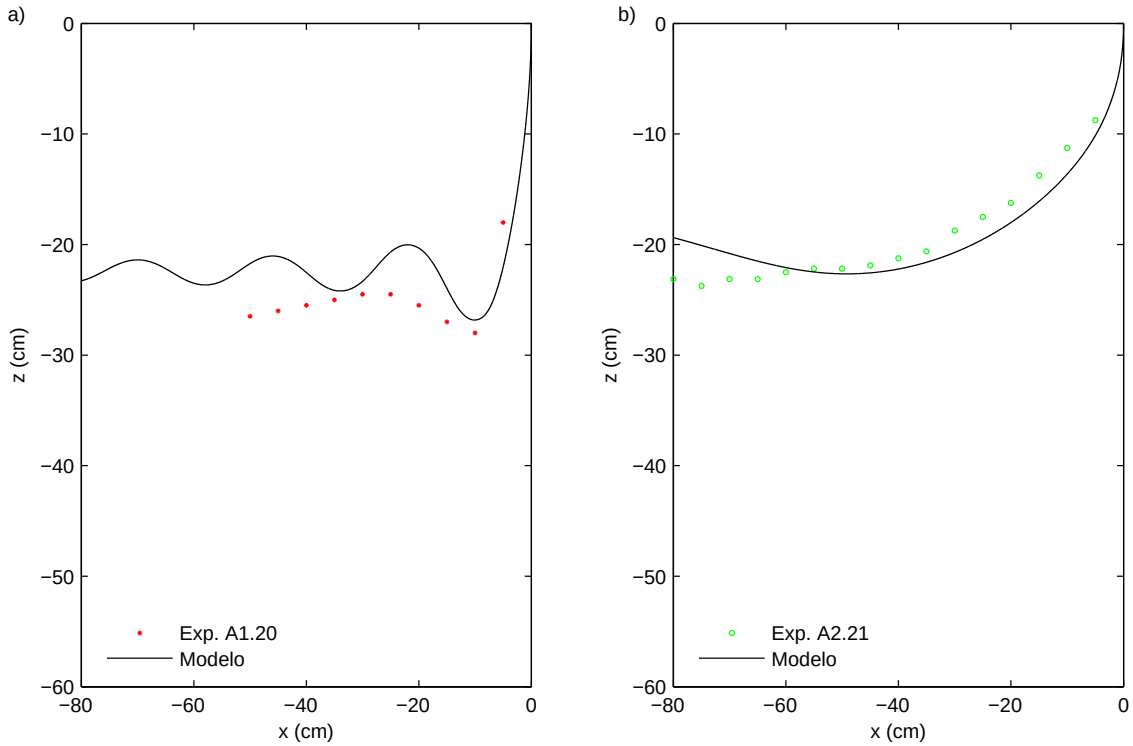
a) Seção vertical e b) horizontal para Exp. A1.12 - A1.15; e b) Seção vertical para Exp. A1.16 - A1.19. Os eixos x/D_0, y/D_0 e z/D_0 representam, respectivamente, a razão entre o deslocamento x-horizontal, y-horizontal e z-vertical e o diâmetro do ponto de descarga D_0. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "∘", "□" e "×". Os experimentos estão descritos na Tabela 4.1.

Fonte: Produção do autor.

Os experimentos de Wright (1977) (Exp. A1.20 - A1.21) foram utilizados para avaliar a performance do modelo em simular plumas líquidas descarregadas

em um meio estratificado e com corrente. Na Figura 4.5, estão ilustradas as comparações entre as trajetórias x-z simuladas e observadas, as quais apresentam boa concordância em ambos os testes. Para Exp. A1.20, mostrado na Figura 4.5a, o resultado do modelo ficou levemente acima, mostrando um maior entranhamento simulado de água em VC. Inicialmente, a trajetória vertical apresentou um declínio acentuado. Depois de um deslocamento horizontal de aproximadamente 20 cm, a pluma permaneceu oscilando em torno de $z \approx 22$ cm. Esse comportamento é característico de plumas altamente influenciadas pelos efeitos da estratificação do meio. A simulação do Exp. A1.21 (Figura 4.5b) mostrou uma trajetória levemente abaixo (acima) da observada antes (depois) de $x \approx 60$ cm, indicando um menor (maior) entranhamento. Assim que foi descarregada no meio, a pluma foi imediatamente curvada pela corrente horizontal e permaneceu aprisionada em uma determinada altura após mover-se para longe do ponto inicial. Nesse caso, o comportamento da pluma é determinado pelos efeitos da corrente.

Figura 4.5 - Trajetórias simuladas e observadas de plumas líquidas em meio estratificado e com corrente.



a) Exp. A1.20; b) Exp. A1.21. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "$\star$" e "$\circ$". Os experimentos estão descritos na Tabela 4.1.

Fonte: Produção do autor.

4.1.1.2 Simulações com Plumas Gasosas

Para plumas compostas inicialmente apenas por bolhas de gás, dois diferentes tipos de meio foram propostos: ambiente não estratificado, com e sem corrente. As condições iniciais para cada experimento estão ilustradas na Tabela 4.1. Os casos simulados incluíram experimentos em laboratório (Exp. B1.1, B1.2 e B1.5) e em ambiente natural (Exp. B1.3 e B1.4). Como os dados observados de alguns experimentos foram ajustados para perfis Gaussianos e as variáveis da pluma fornecidas pelo modelo são dadas a partir de perfis "top-hat", foi necessário fazer ajustes em algumas variáveis[2]. Logo, os valores de velocidade dados pelo modelo para os casos B1.1, B1.2, B1.3 e B1.4 foram multiplicados por 2 para a comparação com as observações.

Para um meio não estratificado e sem corrente, os experimentos em laboratório de Fanneløp e Sjøen (1980) e Milgram e Van-Houten (1982) foram simulados e as comparações com os resultados do modelo são apresentadas na Figura 4.6a. Para o caso B1.1 (B1.2), uma descarga gasosa de $1,5 \times 10^{-2}$ m^3/s ($1,2 \times 10^{-3}$ m^3/s) foi liberada a partir de uma profundidade de 10 m ($3,66$ m). É possível verificar que o modelo simula boas tendências para ambos os perfis de velocidade da pluma ao longo da coluna de água. O entranhamento de água para o interior de VC causa perda de flutuabilidade e diminuição da velocidade da pluma.

Perfis de velocidade simulados pelo modelo também foram comparados com os obtidos por Topham (1975) e Milgram (1983) em ambientes naturais, ambos sem estratificação e corrente, conforme ilustrado na Figura 4.6b. Para Exp. B1.3 (B1.4), a descarga e a profundidade iniciais foram, respectivamente, de $4,4 \times 10^{-1}$ m^3/s ($1,2 \times 10^{-1}$ m^3/s) e 60 m (50 m). Uma boa similaridade é encontrada entre os perfis simulados pelo modelo e observados por ambos os autores.

Ao comparar as Figuras 4.6a e 4.6b, observa-se que os perfis de velocidade na primeira figura foram diminuindo ao longo de toda coluna de água, enquanto que essa tendência não foi mais encontrada acima de $z \approx 40$ m na segunda figura. Isso pode ocorrer uma vez que as bolhas tendem a sofrer expansão à medida que a pluma ascende e alcança a superfície da água. Esse efeito pode

[2]Em alguns experimentos, os autores fizeram uma redução de dados ajustando uma função Gaussiana para todo perfil medido em relação a uma localização instantânea do centro da pluma. Comparando as formulações do perfil de velocidade para abordagens Gaussianas com aquelas obtidas em abordagens "top-hat", é possível determinar uma relação entre elas: a velocidade "top-hat" pode ser considerada metade da velocidade máxima do perfil Gaussiano (CHEUNG, 1991).

ser notado quando as liberações são feitas em maiores profundidades, onde a variação de pressão ao longo do deslocamento vertical da pluma é considerável. Devido à diminuição da pressão nas proximidades da superfície e consequente expansão das bolhas de gás, a densidade da pluma tende a diminuir, resultando no aumenta da aceleração devido à flutuabilidade.

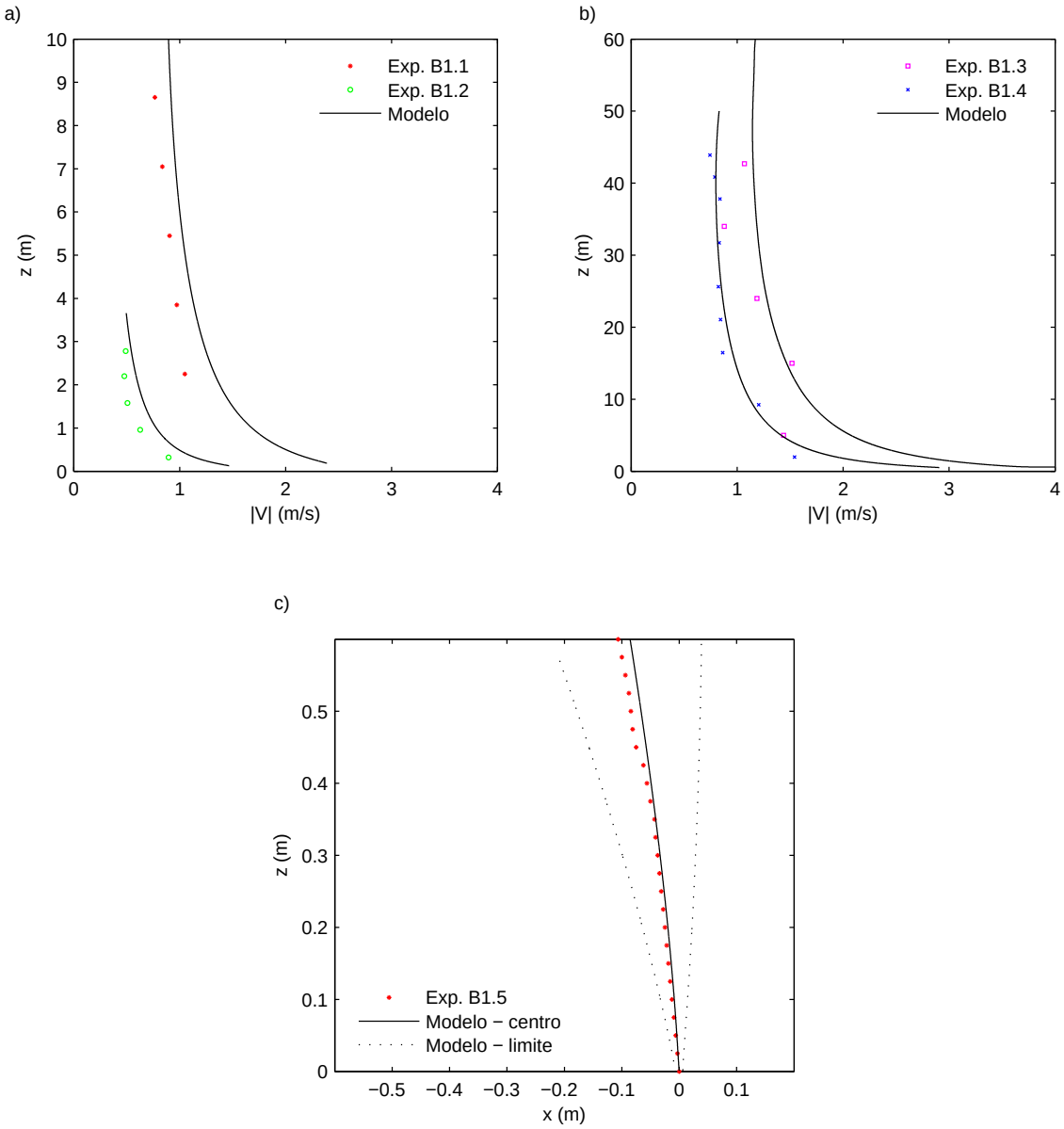
O comportamento de uma pluma gasosa em um meio sem estratificação e com velocidade foi simulado e o resultado comparado com os dados de laboratório obtidos por Socolofsky (2001) (Exp. B1.5). Nesse experimento, a descarga inicial foi de $3,3 \times 10^{-5}$ m^3/s e a velocidade horizontal ambiente igual a $0,020$ m/s. É possível verificar que a trajetória central simulada pelo modelo concorda com as observações, conforme ilustrado na Figura 4.6c. A presença de corrente no meio é o fator responsável pela leve inclinação da pluma. Devido ao processo de entranhamento, a massa da pluma aumenta e sua velocidade diminui ao longo do tempo. Essa tendência da velocidade afeta proporcionalmente a espessura da pluma, como visto na Equação 3.66. Por consequência, esse aumento de massa e diminuição de espessura proporcionam o aumento do raio da pluma (Equação 3.67), cujo crescimento pode ser visualizado na Figura 4.6c através dos limites da pluma representados pelas linhas pontilhadas.

4.1.1.3 Simulações com Plumas contendo Líquidos e Gases

Considerando plumas inicialmente compostas por uma mistura de líquido e gás, três experimentos de Socolofsky (2001) em meio não estratificado e com corrente (Exp. C1.1 - C1.3) foram simulados. Os testes diferem-se nos valores de descarga inicial e velocidade horizontal do meio. As condições inciais de cada experimento são dadas na Tabela 4.1.

Os casos C1.1 e C1.2 utilizaram um meio com velocidade horizontal de $0,050$ m/s, porém com descargas iniciais diferentes: $3,3 \times 10^{-6}$ m^3/s de líquido e $3,3 \times 10^{-5}$ m^3/s de gás para o primeiro caso, e $1,7 \times 10^{-5}$ m^3/s de líquido e $1,7 \times 10^{-5}$ m^3/s de gás para o segundo caso. Já para Exp. C1.3, $1,0 \times 10^{-5}$ m^3/s de líquido e $1,0 \times 10^{-5}$ m^3/s de gás foram liberados em um meio com velocidade horizontal de $0,020$ m/s. As trajetórias x-z centrais simuladas pelo modelo e observadas por Socolofsky (2001) estão ilustradas na Figura 4.7 e apresentam comportamentos muito próximos. Também pode-se observar o efeito da corrente ambiente curvando a pluma nos três casos. As linhas pontilhadas representam os limites da pluma, os quais aumentam ao longo do tempo como resultado do processo de entranhamento de água para o interior de VC.

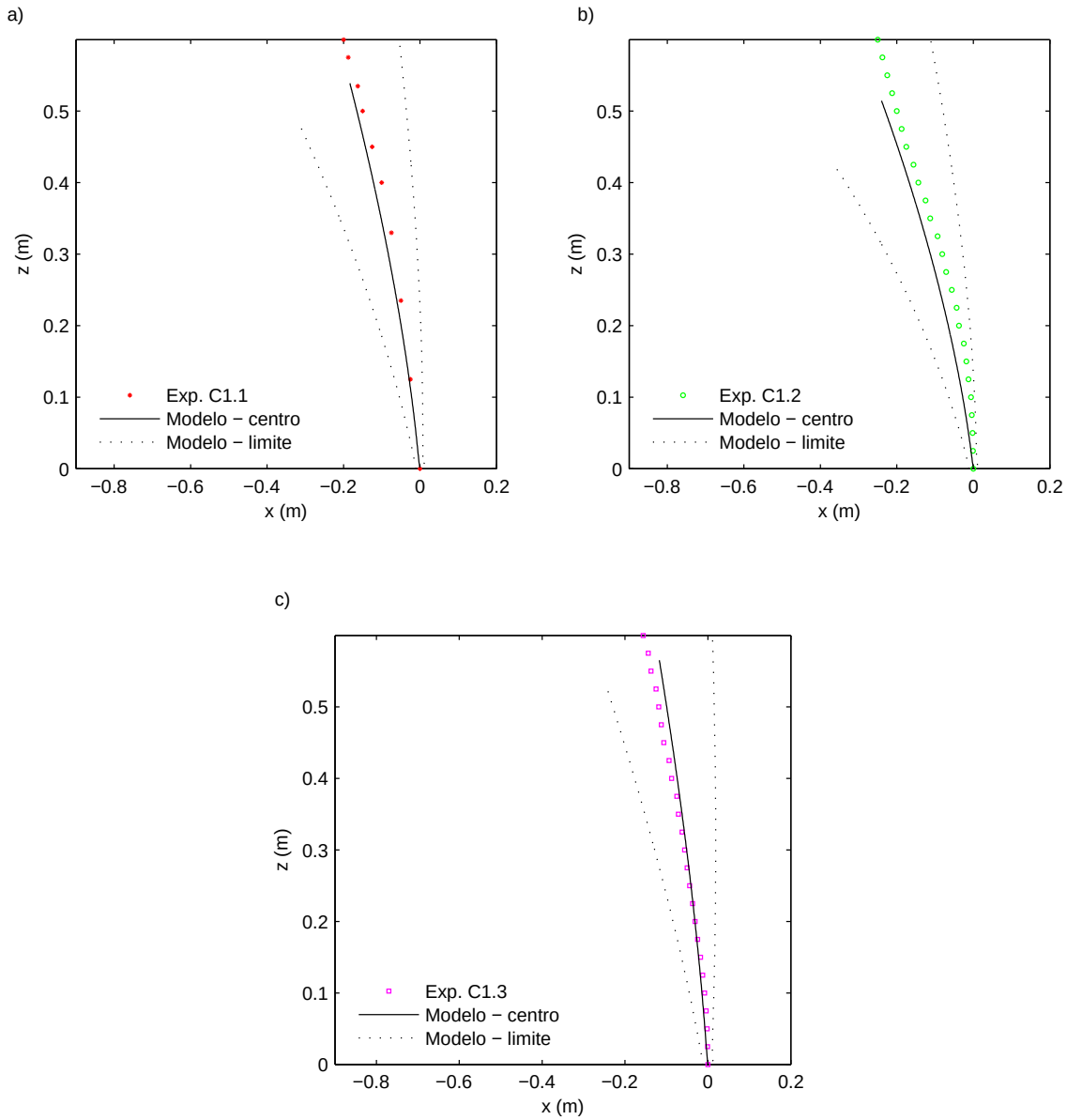
Figura 4.6 - Perfis de velocidade e trajetórias simulados e observados para plumas gasosas.



Meios não estratificados, sem [a) Exp. B1.1 - B1.2; b) Exp. B1.3 - B.1.4] e com velocidade horizontal [c) Exp. B1.5]. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "○", "□" e "×". Os experimentos estão descritos na Tabela 4.1.

Fonte: Produção do autor.

Figura 4.7 - Trajetórias simuladas e observadas de plumas contendo líquido e gás.



Meio não estratificado, com corrente para: a) Exp. C1.2; b) Exp. C1.2; c) Exp. C1.3. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "○" e "□". Os experimentos estão descritos na Tabela 4.1.

Fonte: Produção do autor.

4.1.2 Hidrato

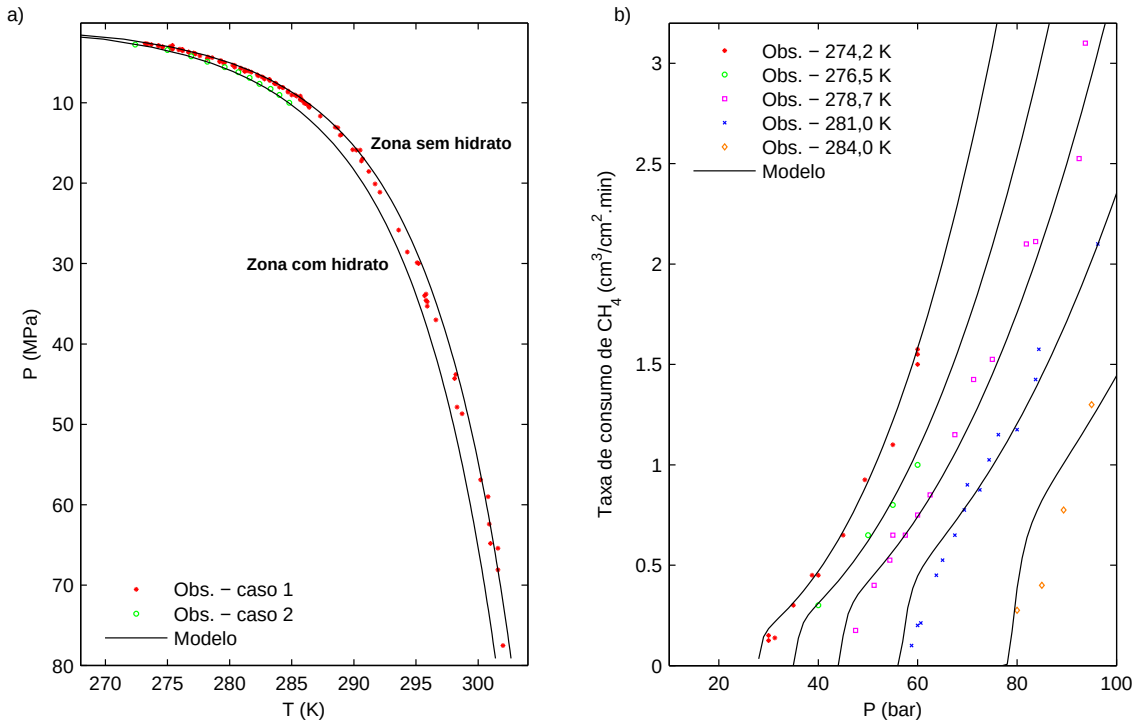
Como visto na Seção 2.3.2, os hidratos formam-se quando há combinação entre água e gás sobre a superfície das bolhas sob determinadas condições de

temperatura e pressão. A curva de equilíbrio de fase hidrato-água-gás fornece as correlações entre temperatura e pressão que delimitarão as zonas com e sem possibilidade de formação de hidrato. Na Figura 4.8a, está ilustrada a curva de equilíbrio de fase hidrato-água-metano obtida com a formulação empírica de Brown e Bangs (1995), a qual apresenta boa concordância com os dados experimentais fornecidos por Sloan e Koh (2008) para água pura (Caso 1) e por Dickens e Quinby-Hunt (1994) para água do mar (Caso 2). Observando o comportamento da curva de equilíbrio, verifica-se que a existência de hidratos é favorecida pelo aumento da pressão e pela diminuição de temperatura. Também é possível notar que a presença de sais na água inibe a formação de hidrato, tal que, para uma dada temperatura, é necessário uma pressão maior em soluções salinas para atingir a zona com hidrato.

O processo de formação de hidratos a partir de bolhas nuas foi validado utilizando dados fornecidos por Vysniauskas e Bishnoi (1983). Na Figura 4.8b, estão ilustradas as taxa de consumo de gás metano à medida que os cristais de hidrato são formados sob diferentes condições de pressão e temperatura. Nota-se que as comparações entre os resultados do modelo e os dados observados apresentam boa concordância. Também é possível verificar uma redução na taxa de consumo de metano à medida que a temperatura aumenta, enquanto que o efeito da pressão na quantidade de gás consumida é diretamente proporcional.

Após a formação dos cristais estáveis de hidrato sob as bolhas nuas, inicia-se a etapa de crescimento dessas partículas. Jamaluddin et al. (1991) mediram a quantidade de gás metano consumida nesse processo ao longo do tempo para diferentes pressões e suas observações foram utilizadas para validar o consumo de CH_4 simulado pelo modelo. Como ilustrado na Figura 4.9, o modelo reproduz comportamentos semelhantes aos observados para todas as comparações. O efeito da variação de pressão no crescimento de hidrato pode ser visualizado na Figura 4.9a, para pressões de 4 MPa e 5 MPa, e na Figura 4.9b, para 7 MPa. Observa-se que uma elevação na pressão do meio proporciona um maior consumo de gás e, por consequência, um aumento da quantidade de hidrato.

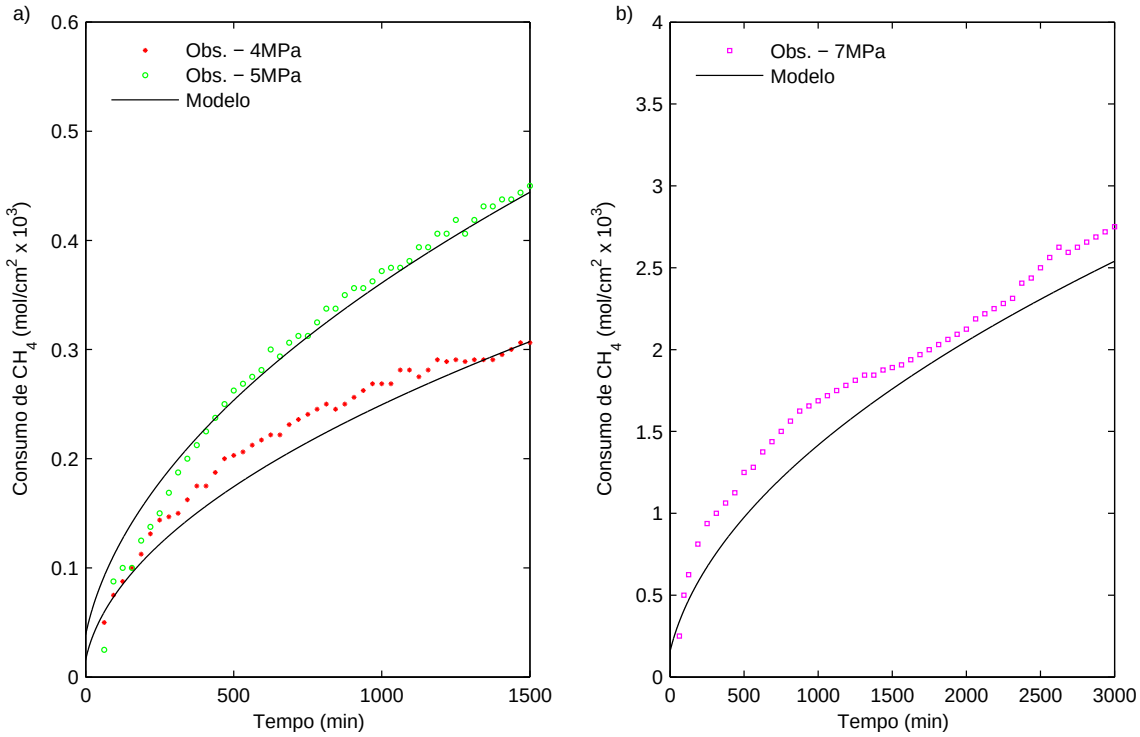
Figura 4.8 - Curva de equilíbrio de fase e taxa de reação para a formação de hidrato.



a) Relação entre pressão e temperatura para o limite de fase hidrato-água-metano: Caso 1 representa os dados experimentais fornecidos por Sloan e Koh (2008) para água pura e o Caso 2 por Dickens e Quinby-Hunt (1994) para água do mar; b) Taxa de consumo de metano para diferentes temperaturas ao longo de um range de pressão. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "∘", "□", "×" e "◊".

Fonte: Produção do autor.

Figura 4.9 - Evolução do consumo de gás na etapa de crescimento de hidrato.



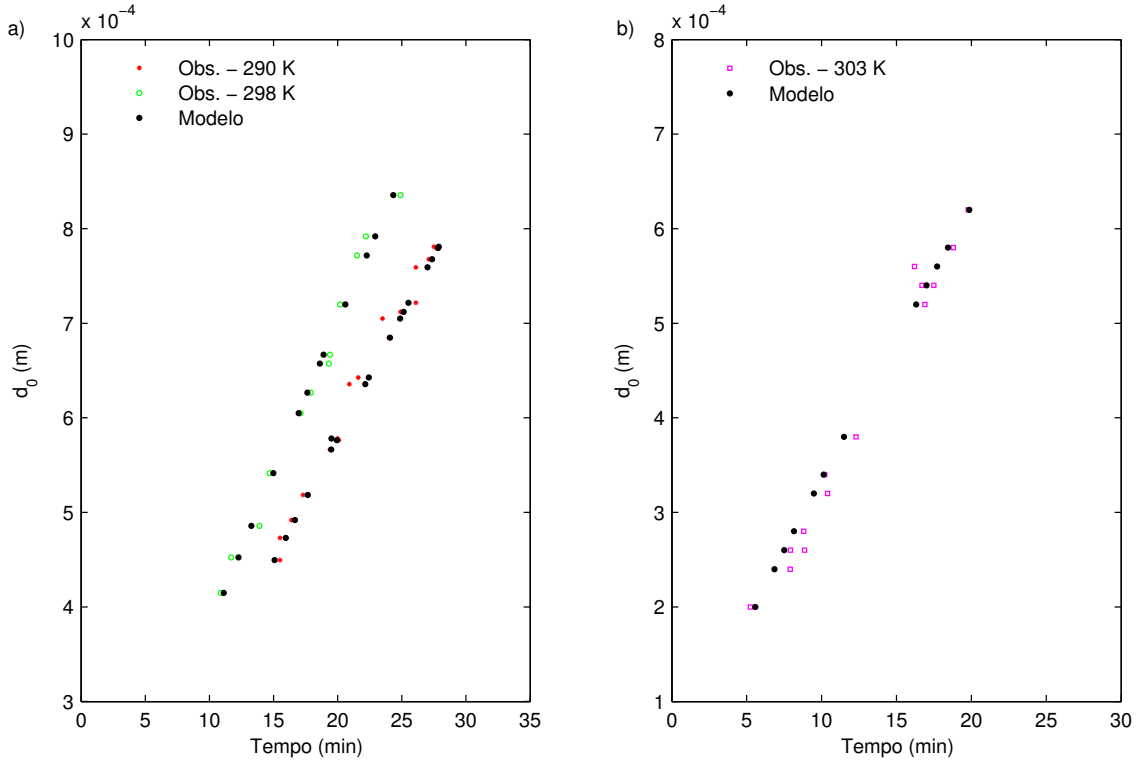
Consumo de CH_4 ao longo do tempo para pressões de: a) 4 MPa e 5 MPa; b) 7 MPa. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "$\star$", "$\circ$", "$\square$" e "$\times$".

Fonte: Produção do autor.

Mesmo quando as condições de temperatura e pressão são favoráveis à estabilidade do hidrato, é possível que ocorra a dissolução dos cristais caso a quantidade de gás dissolvida no meio esteja insaturada. Como o processo de dissolução de hidratos de metano é similar à dissolução de cloreto de sódio (NaCl) em água (ZHANG; XU, 2003), dados de dissolução de cristais de NaCl fornecidos por Walker e Kiefer (1985) e Zhang e Xu (2003) foram utilizados para avaliar o processo de dissolução computado pelo modelo. Na Figura 4.10, está ilustrado o intervalo de tempo entre o momento em que os cristais com diâmetro inicial d_0 são lançados na água até sua completa dissolução. As observações de Zhang e Xu (2003) foram realizadas em temperaturas de 290 K e 298 K (Figura 4.10a), enquanto que as de Walker e Kiefer (1985) estavam em um meio com 303 K (Figura 4.10b). É possível observar que os resultados do modelo são semelhantes aos observados para os três casos apresentados. O tempo gasto

para a total dissolução do cristal é diretamente proporcional a seu tamanho inicial e diminui com o aumento da temperatura do meio.

Figura 4.10 - Dissolução de cristais de NaCl em água.



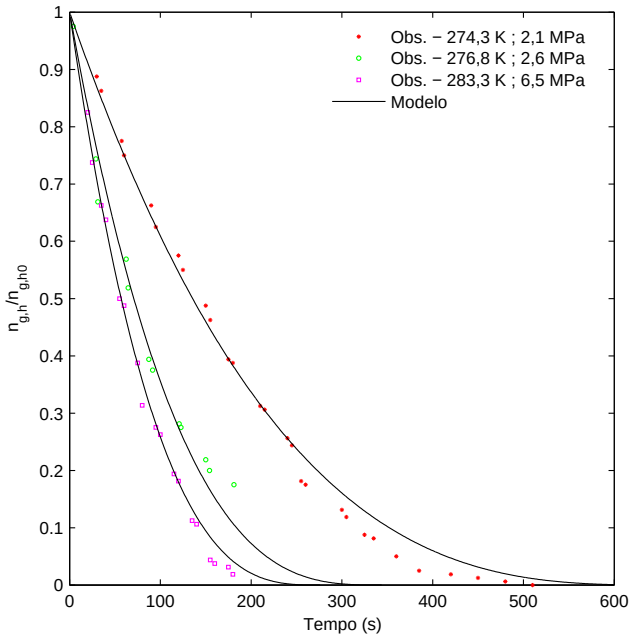
Tempo para a dissolução total de cristais com diâmetro inicial d_0 para diferentes temperaturas: a) 290 K e 298 K; b) 303 K. Resultados do modelo são mostrados por "•" e dados observados por "⋆", "◦" e "□".

Fonte: Produção do autor.

A decomposição é o processo responsável pelo sumidouro de hidrato quando as condições de temperatura e pressão do meio são inerentemente desfavoráveis a sua estabilidade. A quantidade decomposta de hidrato de metano simulada pelo modelo foi avaliada utilizando os experimentos de Kim et al. (1987). Perfis representando a razão entre o número de mols de CH_4 presentes nos cristais de hidrato em um dado tempo ($n_{g,h}$) e no tempo inicial ($n_{g,h0}$) para diferentes condições de temperatura e pressão estão ilustrados na Figura 4.11. De forma geral, os resultados do modelo estão próximos das observações. Analisando a Figura 4.11, observa-se que, em um determinado tempo, a quantidade de CH_4 no hidrato decresceu rapidamente à medida que a temperatura aumentou de

$274,3$ K para $276,8$ K, com uma pequena alteração na pressão. Quando as condições do meio variaram de $276,8$ K e $2,6$ MPa para $283,3$ K e $6,5$ MPa, a taxa de decrescimento do número de mols de CH_4 no hidrato apresentou novamente um aumento, porém menor, uma vez que o aumento na temperatura foi acompanhado por um aumento na pressão. Dessa forma, é possível verificar que temperaturas mais altas e pressões mais baixas favorecem a decomposição de hidratos, conforme mostrado na Figura 4.8a.

Figura 4.11 - Evolução da liberação de gás metano na etapa de decomposição de hidrato.



Número de mols normalizados de CH_4 nos cristais de hidrato ao longo do tempo. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "$*$", "$\circ$" e "$\square$".

Fonte: Produção do autor.

4.1.3 Velocidade de Ascensão de Bolhas/Gotículas

A velocidade de ascensão individual das partículas é um parâmetro importante para o processo de separação de bolhas a partir da pluma e para o deslocamento de bolhas de gás e gotículas de óleo após o NFN, bem como para determinar os coeficientes de transferência de massa dos componentes da pluma no processo de dissolução.

Para validar os valores de velocidade de ascensão do gás reproduzidos pelo modelo, foram simulados experimentos envolvendo descargas de bolhas considerando diferentes meios, cujas informações estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Experimentos numéricos para avaliar a velocidade de ascensão das bolhas de gás.

Exp.	Partícula	Condições do meio				Referência
		Meio	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Salinidade (‰)	
A3.1 [a]	Bolhas de ar	Água do mar	$292,95$	$101,325$	$28,9$	Houghton et al. (1957)
A3.2 [b]	Bolhas de ar	Água do mar	$292,95$	$101,325$	$28,9$	Houghton et al. (1957)
A3.3	Bolhas de ar	Água da torneira	$294,15$	$101,325$	-	Haberman e Morton (1953)
A3.4	Bolhas de ar	Água da torneira	$293,15$	$101,325$	-	Talaia (2007)
A3.5	Bolhas de ar	Água do mar	$293,15$	$101,325$	$27,0$	Detsch (1991)
A3.6	Bolhas de ar	Água da torneira	$293,15$	$101,325$	-	Detsch (1991)
A3.7	Bolhas de ar	Água pura	$293,15$	$101,325$	-	Detsch (1991)
B3.1	Bolhas de metano	Água do mar	$277,15$	$6,0 \times 10^3$	$35,0$	Bigalke et al. (2010)
B3.2	Bolhas de metano	Água do mar	$277,15$	$9,0 \times 10^3$	$35,0$	Bigalke et al. (2010)
B3.3	Bolhas de metano	Água do mar	$287,15$	$6,0 \times 10^3$	$35,0$	Bigalke et al. (2010)
B3.4	Bolhas de metano	Água do mar	$287,15$	$12,0 \times 10^3$	$35,0$	Bigalke et al. (2010)

[a] Bolhas de ar ascendendo com movimento em espiral.

[b] Bolhas de ar ascendendo com movimento não-espiral.

Os experimentos de Houghton et al. (1957) foram simulados numericamente para verificar a performance do modelo em reproduzir a velocidade de ascensão de bolhas em água do mar. Em seus testes, Houghton et al. (1957) descarregaram bolhas de ar em uma coluna de água e seu movimento ascendente foi avaliado. Os autores notaram que as bolhas de gás deslocaram-se apresentando movimentos tanto em espiral (Exp. A3.1) quanto não-espiral (Exp. A3.2). Na Figura 4.12a, estão ilustradas as velocidades simuladas e observadas em função do diâmetro da bolha de ar. Observa-se que o modelo fornece bons resultados, reproduzindo um perfil de velocidade intermediário entre os dois tipos de movimento.

Considerando a ascensão de bolhas em ar em água de torneira, os valores de velocidade fornecidos pelo modelo foram comparados com os dados observados por Haberman e Morton (1953) (Exp. A3.3) e Talaia (2007) (Exp. A3.4). Os resultados apresentados na Figuras 4.12b e 4.12c mostram boa concordância entre as simulações e as observações. Em ambas as figuras, é possível notar que o comportamento da velocidade das bolhas apresenta variações ao longo da evolução do diâmetro. Quando as bolhas são pequenas ($d_{bg} < 1$ mm), apresentam um formato aproximadamente esférico e as forças viscosas e de tensão interfacial predominam na superfície. Como mostrado na Figuras 4.12b, a velocidade de ascensão aumenta com o crescimento do diâmetro. À medida que o tamanho da bolha aumenta, a pressão dinâmica devido ao meio fluindo ao redor da bolha torna-se maior na região frontal, proporcionando um achatamento no formato da bolha, o qual torna-se elipsoidal. Com essa deformação no formato, surgem instabilidades e o movimento das bolhas, que era retilíneo, passa a ser oscilatório. Essa oscilação na trajetória das bolhas proporciona a formação e o desprendimento de vórtices, levando ao aumento do arrasto. Assim, a partir de 2-4 mm de diâmetro, a velocidade de ascensão da bolha começa a diminuir. Essa desaceleração persiste até o momento em que as forças dinâmicas que atuam na superfície excedem as forças de tensão interfacial, de tal forma que o equilíbrio no formato da bolha não pode ser mantido. Nesse momento, a forma da bolha passa a ser do tipo cobertura esférica, adquirindo novamente um movimento retilíneo, porém com balanço, e a velocidade de ascensão adquire aceleração à medida que o diâmetro da bolha aumenta (FAN; TSUCHIYA, 1990).

Para verificar o comportamento da velocidade de bolhas pequenas fornecido pelo modelo, foram realizadas simulações numéricas com base nos experimentos de Detsch (1991), nos quais bolhas de gás com diâmetro variando entre

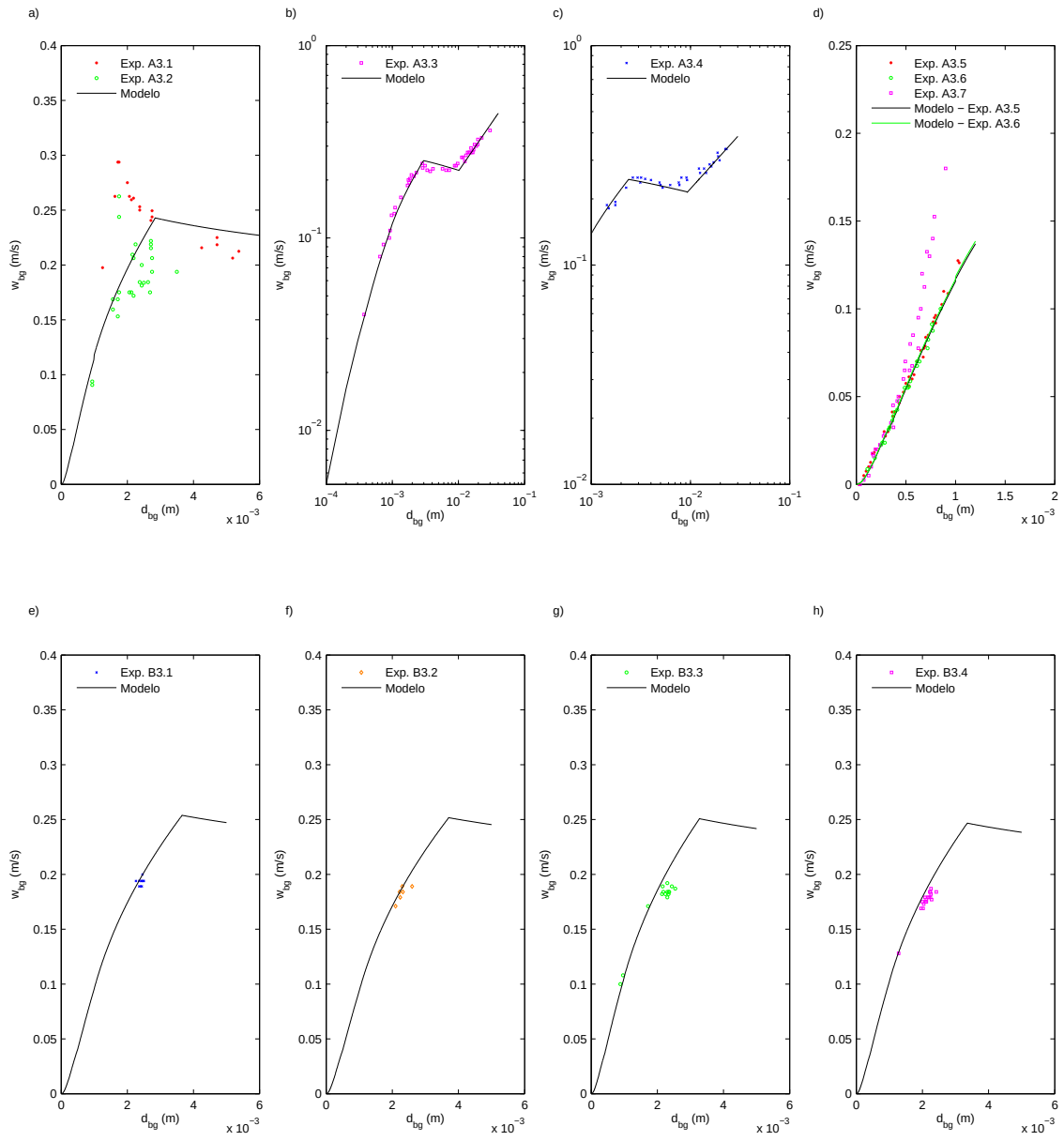
20-1000 μm foram liberadas em meios contendo água do mar (Exp. A3.5), água da torneira (Exp. A3.6) e água pura (Exp. A3.7). Comparações entre as velocidades simuladas e observadas para os casos A3.5 e A3.6 podem ser visualizadas na Figura 4.12d, mostrando boa concordância em ambos os testes. É possível notar que, até 450 μm, as velocidades observadas para os três casos apresentam comportamento semelhante. A partir desse diâmetro, as bolhas em água pura adquirem velocidade maior, enquanto aquelas em água do mar e em água de torneira, com velocidade menor, apresentam perfis semelhantes. Essa diferença de comportamento é causada devido à presença de "impurezas" nos meios A3.5 e A3.6. Quando bolhas são liberadas em meios que contém "impurezas", esses "contaminantes" são adsorvidos na interface gás-água. Com o movimento ascendente, essas moléculas são movidas da região frontal para a região posterior da bolha, resultando em uma distribuição não uniforme na superfície. Essa não uniformidade induz um gradiente de tensão interfacial, que leva ao aumento do arrasto e à diminuição da velocidade de ascensão.

Simulações numéricas da ascensão de bolhas de gás metano em água do mar sob diferentes temperaturas e pressões foram realizadas e os resultados comparados com os dados observados por Bigalke et al. (2010) (Exp. B3.1 - B3.4). As velocidades de ascensão fornecidas pelo modelo e observadas estão ilustradas nas Figuras 4.12e - 4.12h. Para os quatro casos, os valores simulados estão próximos às observações. As variações de temperatura e pressão do meio afetam a densidade do gás, a qual é determinada pela lei dos gases ideais, e, por consequência, influenciam a flutuabilidade e a velocidade de ascensão das bolhas. Porém, esse efeito não é significante quando comparado à dependência dessas variáveis em relação ao tamanho da bolha. Como pode ser notado nos casos B3.1 - B3.4, os perfis de velocidade em função do diâmetro são muito semelhantes.

Outros experimentos de Bigalke et al. (2010) também abrangeram meios nos quais a presença de hidrato sobre a superfície das bolhas de metano foram detectadas. Esses testes simulando condições para formação de hidrato foram reproduzidos pelo modelo e os perfis de velocidade de ascensão de bolhas com cobertura de hidrato obtidos comparados com as observações dos autores, como mostrado na Figura 4.13. Observa-se que os valores simulados pelo modelo aproximam-se dos observados. É possível verificar que as variações de temperatura e pressão do meio proporcionam pequenas alterações no comportamento da velocidade das partículas. A presença de hidrato na superfície das bolhas atua como "impureza", resultando no aumento

do arrasto e na diminuição da velocidade de ascensão das bolhas.

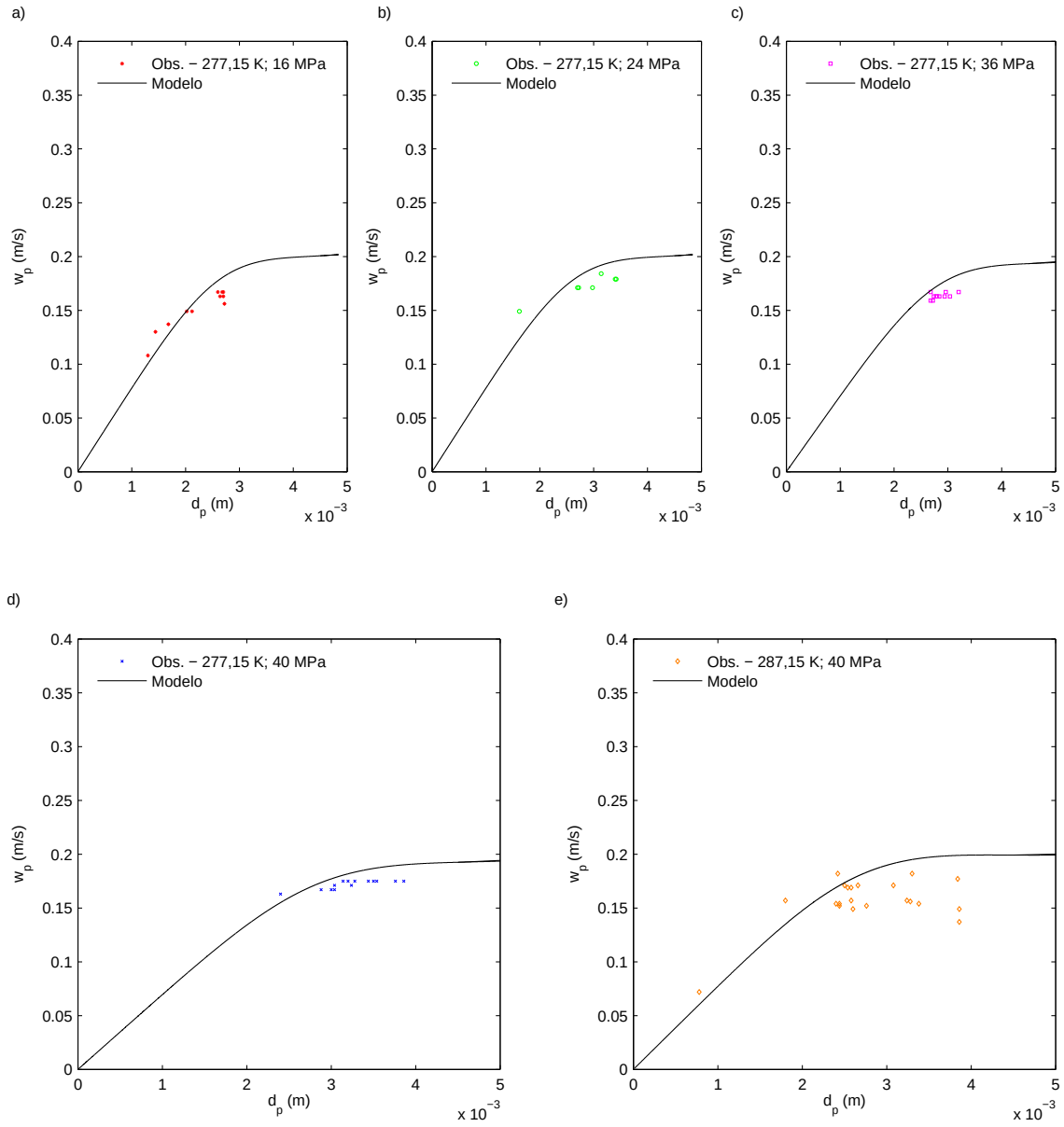
Figura 4.12 - Velocidade de ascensão de bolhas de gás.



Comparação entre os perfis simulados pelo modelo e as observações para bolhas de gás ascendendo em diferentes meios: a) Exp. A3.1 - A3.2; b) Exp. A3.3; c) Exp. A3.4; d) Exp. A3.5 - A3.7; e) Exp. B3.1; f) Exp. B3.2; g) Exp. B3.3; h) Exp. B3.4. Os experimentos estão descritos na Tabela 4.2. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "○", "□", "×" e "◊".

Fonte: Produção do autor.

Figura 4.13 - Velocidade de ascensão de bolhas de gás com cobertura de hidrato.



Perfis simulados e observações para bolhas de CH_4 com cristais de hidrato em superfície, considerando diferentes condições de temperatura e pressão: a) $277,15$ K e 16 MPa; b) $277,15$ K e 24 MPa; c) $277,15$ K e 36 MPa; d) $277,15$ K e 40 MPa; e) $287,15$ K e 40 MPa. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "$\star$", "$\circ$", "$\square$", "$\times$" e "$\lozenge$".

Fonte: Produção do autor.

As observações feitas por Aprin et al. (2015) foram utilizadas para avaliar a velocidade de ascensão de gotículas de óleo (w_{go}) em água do mar computada pelo modelo em função do diâmetro. Os resultados simulado e observado estão ilustrados na Figura 4.14a e mostram boa concordância. É possível verificar que o perfil de velocidade das gotículas de óleo apresenta comportamento com algumas semelhanças em relação ao das bolhas de gás (Figuras 4.12). Gotículas pequenas possuem formato esférico e sua velocidade aumenta com o crescimento do diâmetro. À medida que aumenta de tamanho, são levemente deformadas em uma aparência elipsoidal, tal que um padrão decrescente nos valores de velocidade é observado.

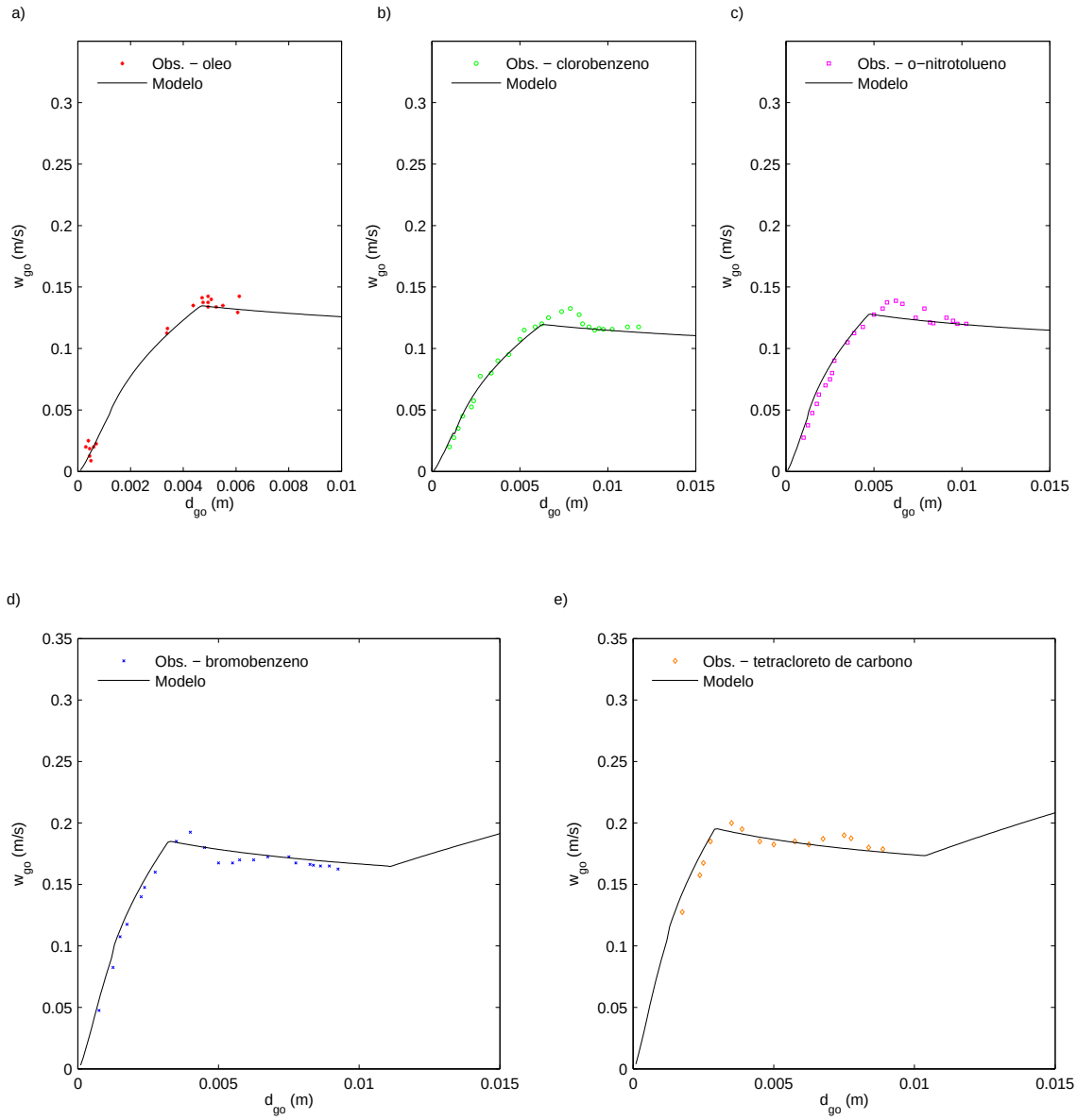
Hu e Kitnei (1955) estudaram o movimento descendente de líquidos orgânicos em água e as velocidades de gotículas de diferentes tamanhos foram medidas. Esses experimentos foram numericamente simulados e comparações entre os perfis de velocidade reproduzidos pelo modelo e as observações para gotículas de clorobenzeno, o-nitrotolueno, bromobenzeno e tetracloreto de carbono estão ilustradas nas Figuras 4.14b, 4.14c, 4.14d e 4.14e, respectivamente. Para todos os casos, os resultados simulados estão de acordo com os observados. Nessas quatro figuras, também notam-se o padrão de aceleração para gotículas menores e o de desaceleração à medida que as partículas aumentam de tamanho e adquirem formato elipsoidal.

4.1.4 Dissolução de Gás

Quando ocorrem vazamentos, conhecer o comportamento do gás ao longo da coluna de água é muito importante, uma vez que, além de formar hidratos, os gases podem ser dissolvidos durante sua jornada, o que pode alterar a flutuabilidade da pluma e, por consequência, seu destino final.

Como visto na Seção 2.3.4, a dissolução de uma bolha de gás depende de parâmetros, como a difusividade, o coeficiente de transferência de massa e a solubilidade do composto em água, os quais precisam ser validados para que sejam adequadamente determinados pelo modelo.

Figura 4.14 - Velocidade terminal de gotículas líquidas.



Perfis simulados e observações em função do diâmetro para gotículas de diferentes líquidos: a) óleo; b) clorobenzeno; c) o-nitrotolueno; d) bromobenzeno; e) tetracloreto de carbono. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "○", "□", "×" e "◊".

Fonte: Produção do autor.

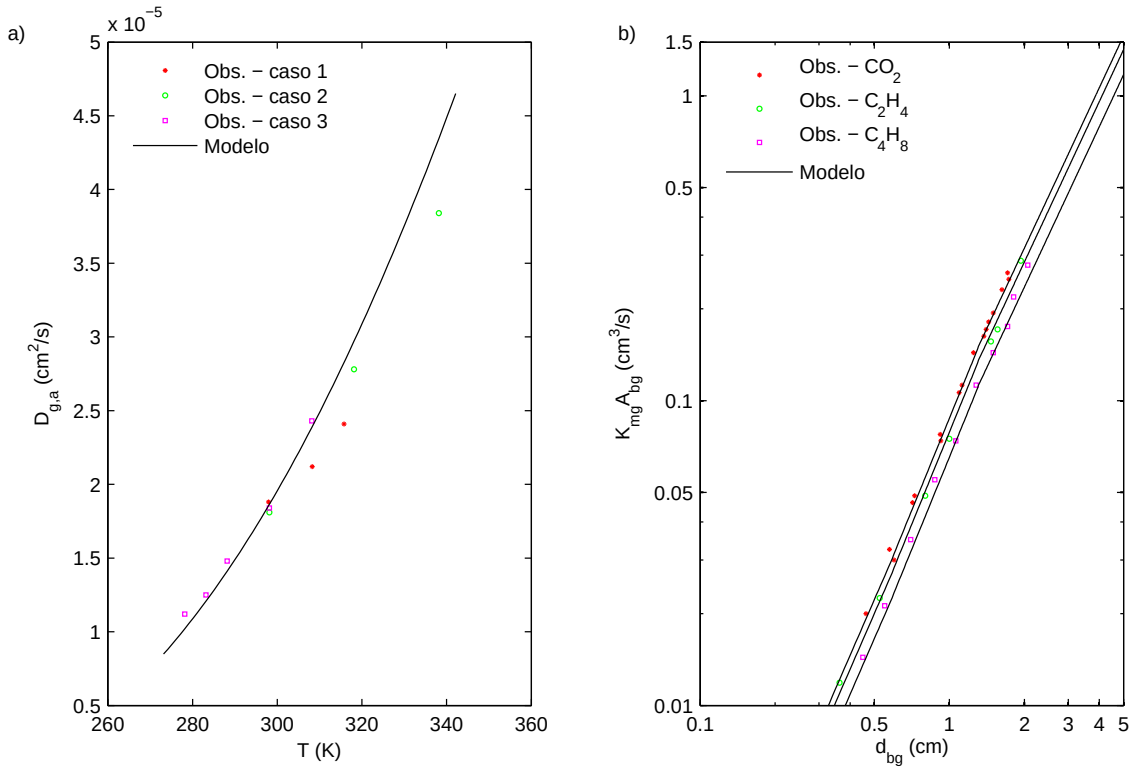
Dados observados por Witherspoon e Saraf (1965) (Caso 1), Gubbins et al. (1966) (Caso 2) e Jähne et al. (1987a) (Caso 3) foram utilizados

para avaliar a difusividade do gás metano em água calculada pelo modelo para diferentes temperaturas. Comparações entre os resultados simulados e observados estão mostradas na Figura 4.15a e, de forma geral, apresentam boa concordância. Observa-se que o coeficiente de difusão é diretamente proporcional à temperatura do meio e que, a partir de 300 K, os valores simulados tendem a se distanciar das observações.

Os coeficientes de transferência de massa computados pelo modelo foram comparados com as observações de Johnson et al. (1969) para os gases dióxido de carbono (CO_2), eteno (C_2H_4) e buteno (C_4H_8) em água. Na Figura 4.15b, está ilustrado o comportamento do produto entre o coeficiente de transferência de massa (K_{mg}) e a área superficial (A_{bg}) de bolhas com diferentes diâmetros. Para os três casos, os resultados simulados apresentam boa concordância com as observações. Os perfis para os gases C_2H_4 e C_4H_8 apresentam valores menores que o do CO_2 por consequência de seus menores coeficientes de difusão.

Para avaliar a performance do modelo em determinar a solubilidade de um gás em água, foram utilizados dados de fração molar de metano dissolvido ($x_{g,CH4}$) coletados experimentalmente por Lekvam e Bishnoi (1997) e Wang et al. (2003) para diferentes temperaturas e pressões. A relação entre a quantidade de um gás dissolvida no meio e sua pressão parcial pode ser expressa pela Lei de Henry quando as condições do meio permitem ao gás comportar-se como gás ideal. À medida que a pressão aumenta, o comportamento do gás torna-se não-ideal, necessitando de modificações na relação de Henry, como apresentado na Seção 2.3.4. A comparação entre os dados observados e os perfis de $x_{g,CH4}$ em função da pressão fornecidos pela Lei de Henry simples (Equação 2.17) e modificada (Equação 2.40) está ilustrada na Figura 4.16 para meios com temperaturas de $274,35$ K (Figura 4.16a), $283,35$ K (Figura 4.16b), $293,20$ K (Figura 4.16c) e $303,20$ K (Figura 4.16d). Para todos os casos, é possível observar que, a partir de 20 atm, a discrepância entre as observações e o perfil modelado pela Lei de Henry simples cresceu à medida que a pressão aumentou, diferentemente do perfil dado pela relação modificada, o qual descreveu de forma apropriada o comportamento observado para todos os intervalos de pressão.

Figura 4.15 - Coeficientes de difusão e de transferência de massa de gases em água.

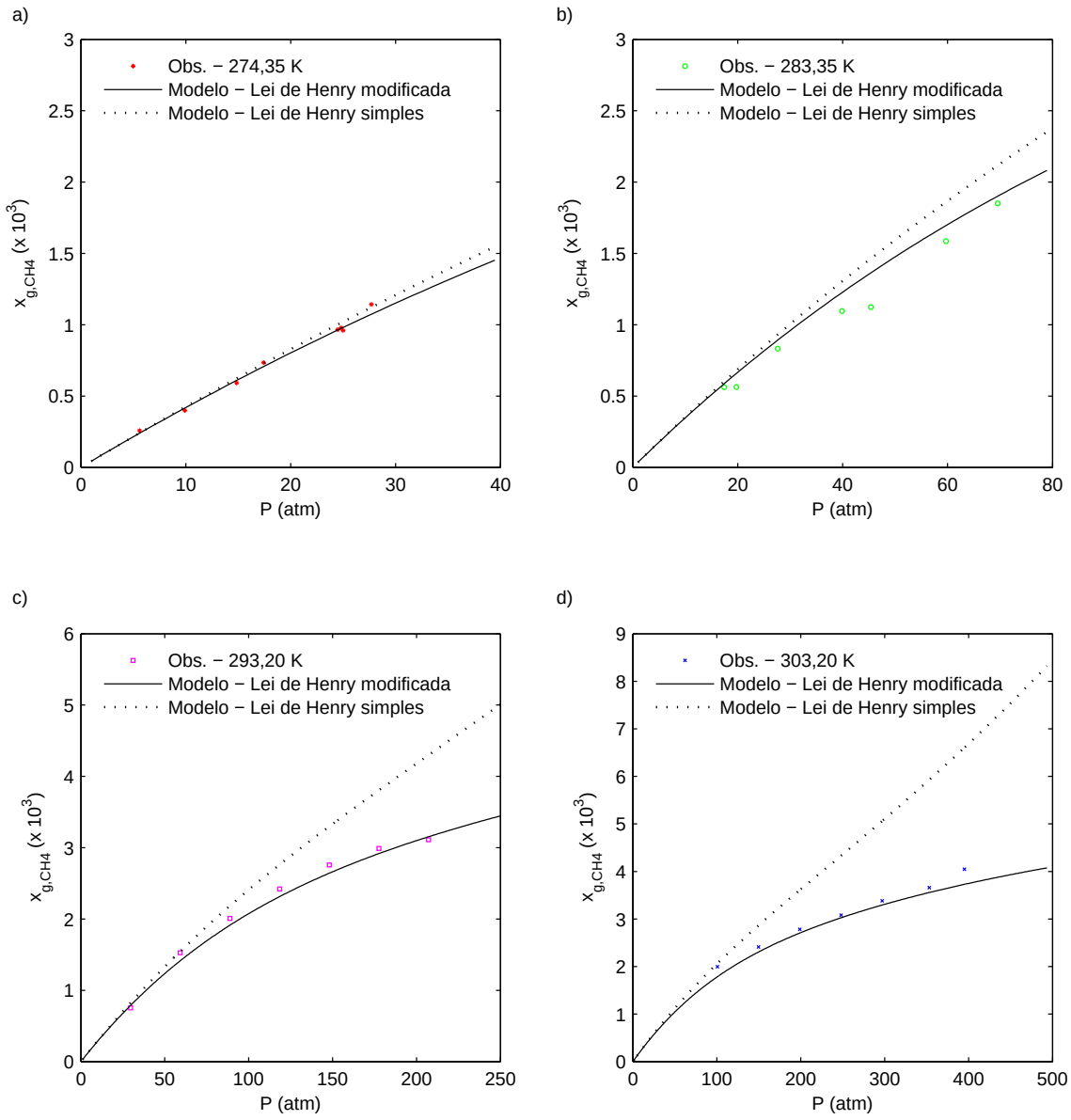


a) Comparação entre a difusividade simulada e obtida experimentalmente por Witherspoon e Saraf (1965) (Caso 1), Gubbins et al. (1966) (Caso 2) e Jähne et al. (1987a) (Caso 3) em função da temperatura para o gás metano; b) Produto coeficiente de transferência de massa - área superficial para bolhas de CO_2, C_2H_4 e C_4H_8 com diferentes diâmetros. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "○" e "□".

Fonte: Produção do autor.

Dados coletados por Redher et al. (2002) foram utilizados para validar o processo de dissolução do gás simulado pelo modelo. Os experimentos de Redher et al. (2002) foram realizados em ambiente natural, onde bolhas de gás metano foram liberadas a partir de profundidades entre 440 m e 830 m. Como a região apresenta as condições favoráveis à estabilidade de hidratos de metano em profundidade maiores que 520 m, também foi possível avaliar a dissolução de bolhas na presença de hidrato.

Figura 4.16 - Solubilidade do gás metano em água.



Valores de fração molar de CH_4 dissolvido em função da pressão para meios com temperatura de: a) $274,35$ K; b) $283,35$ K; c) $293,20$ K; d) $303,20$ K. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e pontilhadas; dados observados por "⋆", "∘", "□" e "×".

Fonte: Produção do autor.

Cinco experimentos foram simulados considerando diferentes tamanhos de bolhas e profundidades de descarga, conforme descrito na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Experimentos numéricos para avaliar a dissolução de bolhas de gás.

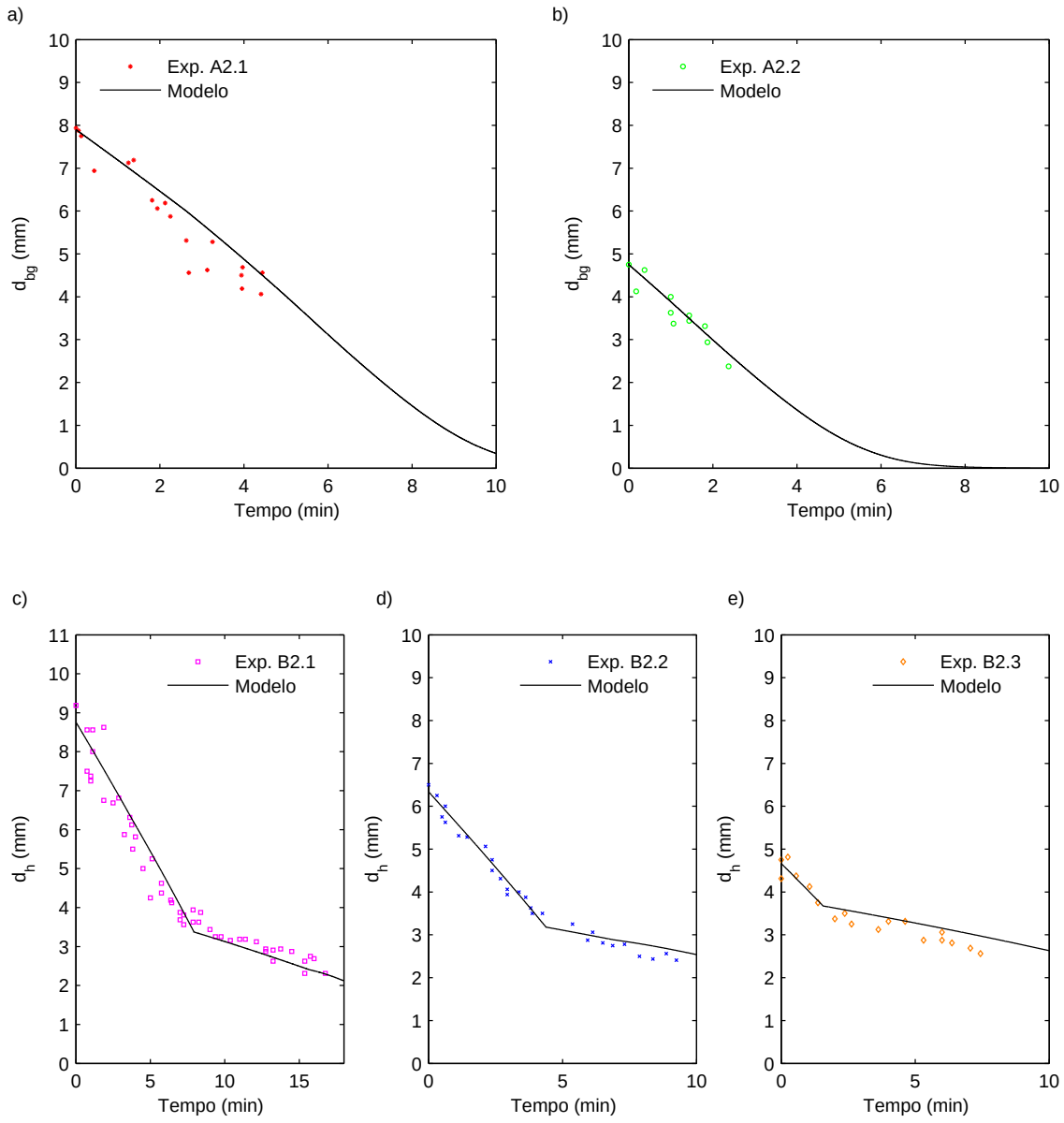
Experimento	Diâmetro inicial da bolha (mm)	Profundidade de descarga (m)	Possibilidade de formação de hidrato[a]
A2.1	$8,0$	479	Não
A2.2	$4,75$	426	Não
B2.1	$9,0$	704	Sim
B2.2	$6,5$	590	Sim
B2.3	$5,0$	825	Sim

[a] Os experimentos de Redher et al. (2002) foram realizados na Baía de Monterey, CA, onde a zona de estabilidade de hidrato está abaixo de 520 m de profundidade.

Comparações entre os resultados obtidos pelo modelo e os observados estão apresentadas na Figura 4.17, a qual ilustra as evoluções do diâmetro das bolhas de metano ao longo do tempo. Para todos os casos, observa-se que o modelo fornece boas previsões. É possível notar diferenças entre os perfis para regiões desfavoráveis (Exp. A2.1 - A2.2) e favoráveis (Exp. B2.1 - B2.3) à formação de hidrato. Fora da zona de hidrato (Figuras 4.17a-b), a taxa de dissolução prevista ficou em torno de $14,7$ μm/s. Para as liberações dentro da zona de hidrato (Figuras 4.17c-e), os perfis apresentaram dois comportamentos distintos em todos os casos. Inicialmente, o diâmetro diminuiu a uma taxa média de $12,2$ μm/s. Porém, a partir de 3-4 mm de diâmetro, a taxa de decrescimento reduziu para aproximadamente $3,1$ μm/s.

Esses resultados apontam que a presença de hidrato ao redor das bolhas inibe a transferência de massa e que sua formação ocorre de imediato, uma vez que, logo de início, a queda na dissolução dentro da zona de hidrato foi de 17%. O hidrato formado na superfície das bolhas atua como um material tensoativo, reduzindo a tensão interfacial e tornando a interface gás-água menos sensível às variações na concentração de gás. Conforme apontado por McGinnis et al. (2006), a distribuição inicial do hidrato na superfície da bolha não é uniforme: primeiramente, os cristais surgem na parte inferior, permitindo que a parte superior da bolha mantenha-se relativamente limpa. Com o crescimento das partículas, um aro completo ao redor da bolha é formado, criando uma espécie de "bolha congelada", a qual comporta-se como uma esfera rígida. Nesse momento, a transferência de massa é severamente comprometida, resultando em uma queda acentuada na dissolução do gás, a qual pode ser notada através da mudança brusca nos perfis das Figuras 4.17c, 4.17d e 4.17e.

Figura 4.17 - Dissolução de bolhas de gás metano.



Decrescimento do diâmetro das bolhas de CH_4 ao longo do tempo em regiões desfavoráveis (a-b) e favoráveis (c-e) à formação de hidrato. Os experimentos estão descritos na Tabela 4.3. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "○", "□", "×" e "◊".

Fonte: Produção do autor.

4.1.5 Dissolução de Óleo

Através do processo de dissolução, os componentes solúveis do óleo são transferidos para o meio. Como algumas dessas substâncias são bastante tóxicas para as espécies aquáticas, é de suma importância contabilizar esse processo.

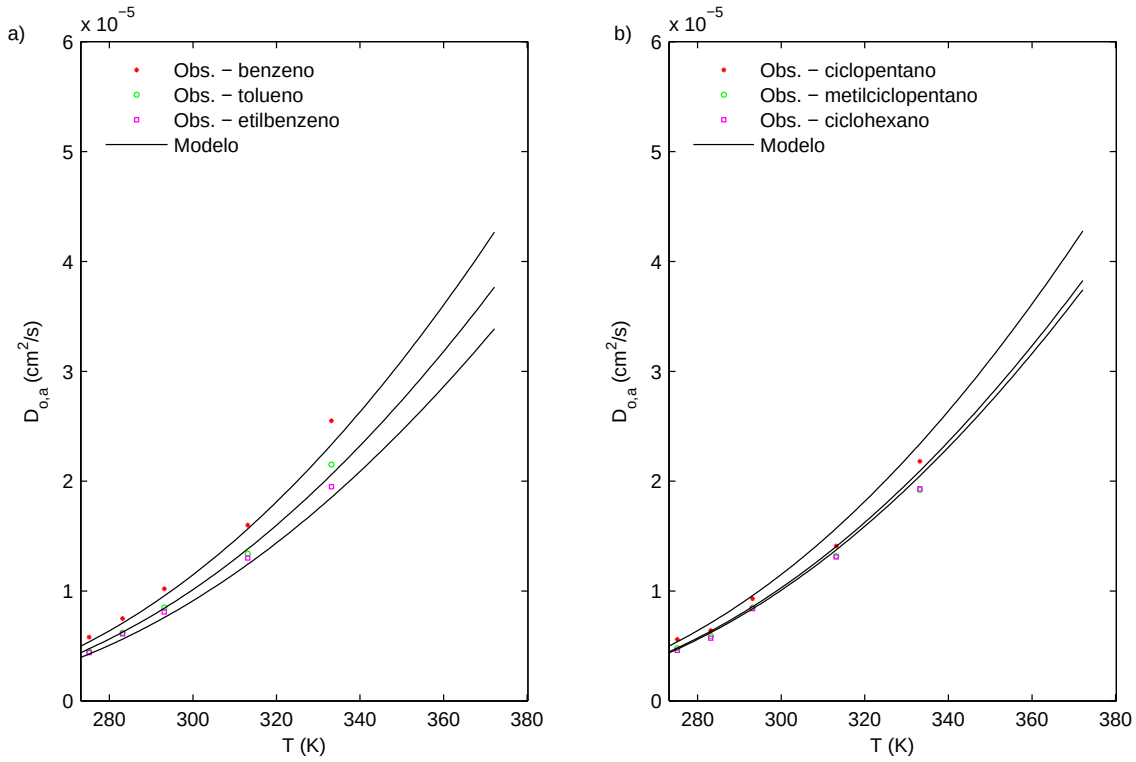
Como visto na Seção 2.3.3, o coeficiente de transferência de massa e a solubilidade são parâmetros fundamentais para se determinar a quantidade de cada componente dissolvida. Segundo Johansen (2003b), variações de temperatura e pressão não afetam a solubilidade de líquidos de forma significativa, podendo ser mantida constante. Como o coeficiente de transferência de massa é determinado em função do coeficiente de difusão e do número de Sherwood, é necessário avaliar a performance do modelo na determinação desses dois parâmetros.

Witherspoon e Bonoli (1969) realizaram experimentos para estudar a difusão em água de alguns hidrocarbonetos encontrados no petróleo. Os dados do coeficiente de difusão coletados nesse estudo para diferentes temperaturas foram comparados com os valores fornecidos pelo modelo para os seguintes componentes: benzeno, tolueno, etilbenzeno, ciclopentano, metilciclopentano e ciclohexano. O resultado dessas comparações é apresentado na Figura 4.18, mostrando boa concordância em todos os casos. Os perfis simulados foram levemente subestimados para os hidrocarbonetos aromáticos (Figura 4.18a) e superestimados para os hidrocarbonetos cíclicos (Figura 4.18b). É possível verificar que o coeficiente de difusão é diretamente proporcional à temperatura e inversamente proporcional à massa molar do componente.

A transferência de massa a partir de gotas de líquidos orgânicos foi estudada por Garner et al. (1959) e Heertjes et al. (1954), considerando os sistemas binários furfural-água e isobutanol-água, respectivamente. Dados obtidos pelos autores do número de Sherwood (S_h) em função dos números de Reynolds (R_e) e Schimidt (S_c) foram utilizados para avaliar os valores fornecidos pelo modelo. Na Figura 4.19, é possível observar que os perfis simulados numericamente para os dois líquidos estão de acordo com os dados experimentais.

Os experimentos de Su e Needham (2013) foram utilizados para verificar a performance do modelo em simular a dissolução de gotículas de líquido. Em seus testes, os compostos acetato de butila, acetato de etila e acetato de amila foram injetados em um meio contendo água e a variação do raio da gotícula

Figura 4.18 - Difusividade de hidrocarbonetos em água.

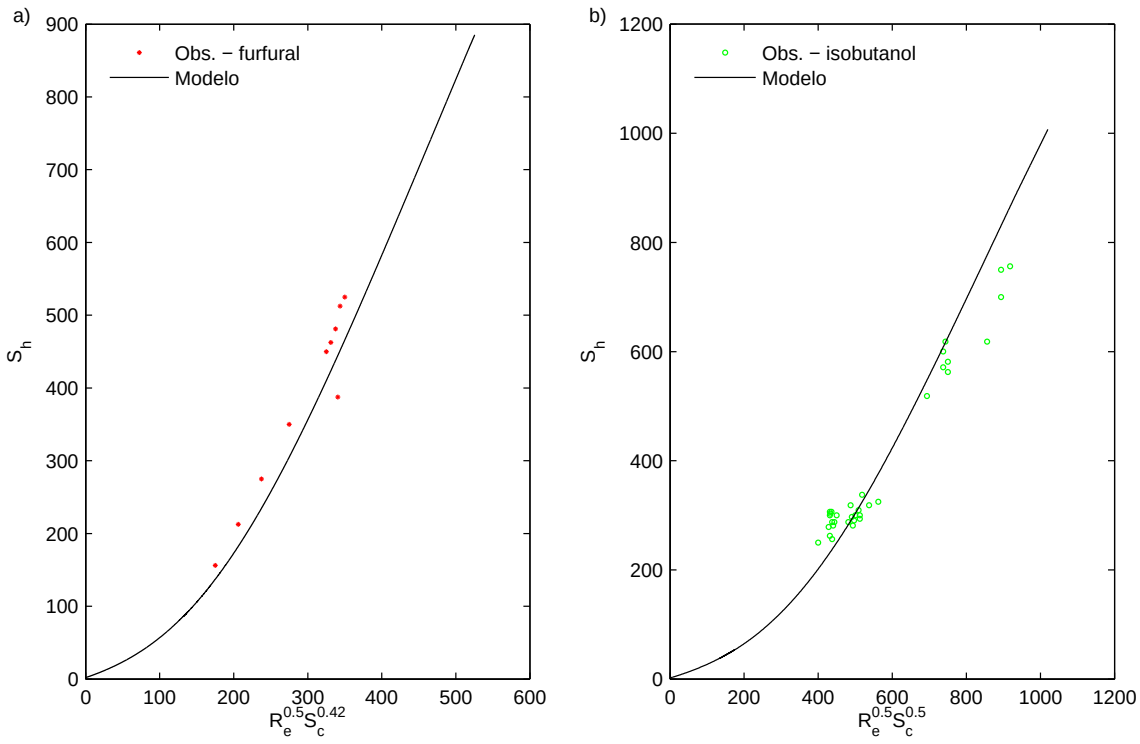


Valores simulados e observados do coeficiente de difusão para diferentes hidrocarbonetos em função da temperatura: a) benzeno, tolueno e etilbenzeno; b) ciclopentano, metilciclopentano e ciclohexano. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "∘", "□" e "×".

Fonte: Produção do autor.

foi medida. Os perfis simulados e observados do raio da gotícula (r_{go}) ao longo do tempo são apresentados na Figura 4.20 e mostram boa concordância para os três casos. É possível notar que os tempos necessários para a completa dissolução das gotículas são distintos e estão diretamente relacionados com a solubilidade dos componentes. A maior taxa de dissolução foi observada para o acetato de etila (Figura 4.20a), que é o composto mais solúvel, seguido do acetato de butila (Figura 4.20b). A menor taxa foi verificada para o acetato de amila (Figura 4.20c), que apresenta a menor solubilidade em água.

Figura 4.19 - Transferência de massa para líquidos em água.



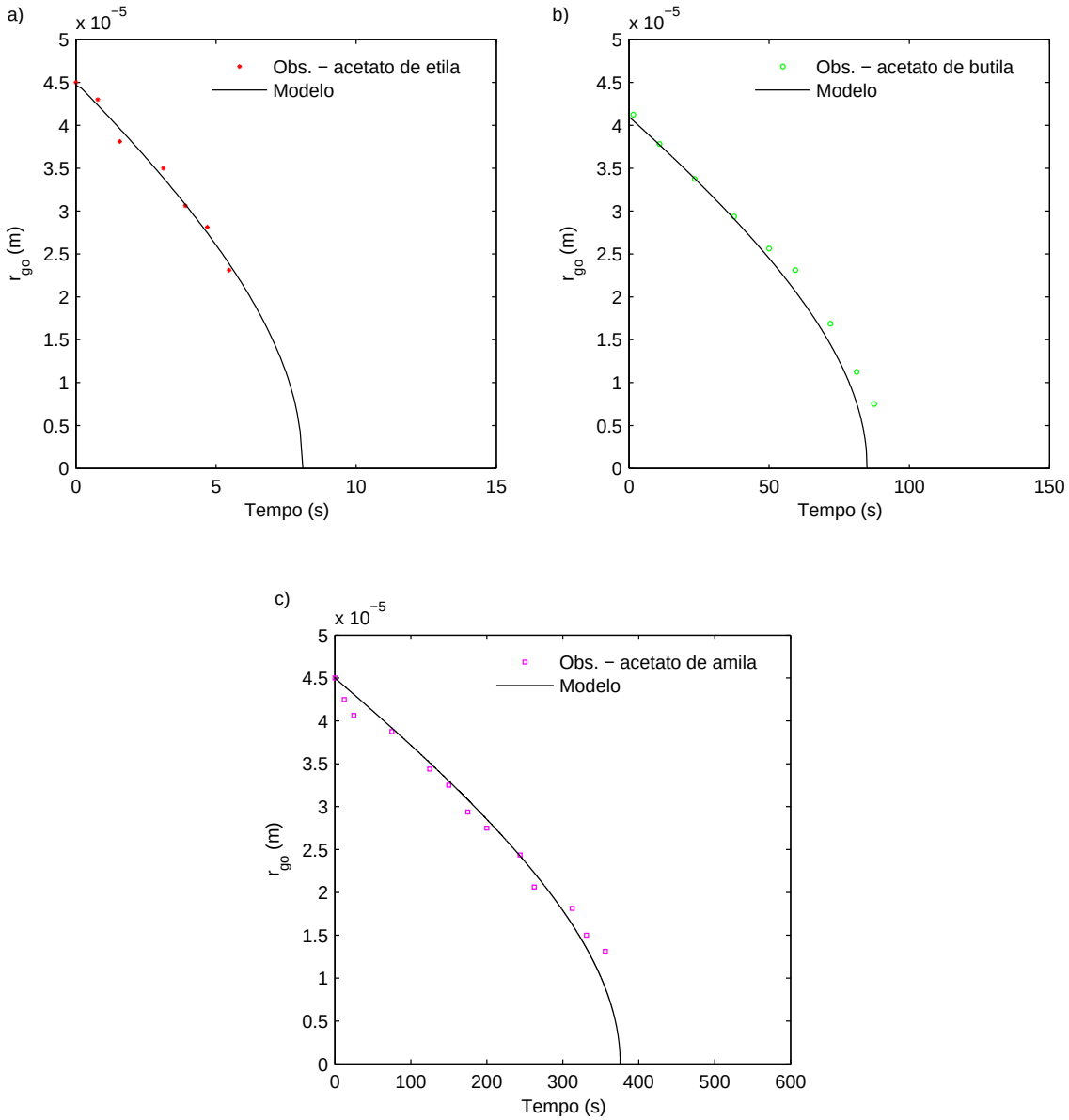
Dados de S_h em função de R_e e S_c simulados pelo modelo e obtidos por Garner et al. (1959) e Heertjes et al. (1954), respectivamente, para compostos orgânicos: a) furfural; b) isobutanol. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆" e "○".

Fonte: Produção do autor.

4.1.6 Separação de Bolhas de Gás

Como visto na Seção 2.3.6, as bolhas de gás podem se separar da pluma principal quando as liberações ocorrem em meios que apresentam correntes horizontais. Esse escape de gás proporciona uma redução na flutuabilidade da pluma, alterando o NFN, além de modificar o caminho seguido pelo gás e pelo óleo.

Figura 4.20 - Dissolução de gotículas de líquido em água.



Decrescimento do raio da gotícula ao longo do tempo para os seguintes compostos: a) acetato de etila; b) acetato de butila; c) acetato de amila. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas e dados observados por "⋆", "○" e "□".

Fonte: Produção do autor.

Para avaliar o processo de separação de gás computado pelo modelo, foram selecionados cinco experimentos realizados por Socolofsky (2001) em seu

estudo sobre o comportamento de plumas contendo óleo e gás. Os testes diferenciaram-se nos valores de descarga inicial e nas condições do meio. As condições iniciais para as simulações numéricas estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Experimentos numéricos para avaliar a separação de bolhas de gás.

Exp.	Descarga (m^3/s)		Condições do meio [a]	Referência [b]
	Gás	Líquido	Velocidade (m/s)	
A4.1	$4,2 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$0,05$	Caso C1
A4.2	$4,2 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$0,02$	Caso C2
A4.3	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$0,05$	Caso C4
A4.4	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$0,10$	Caso C5
A4.5	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$0,10$	Caso C9

[a] Meio aquoso sem estratificação.

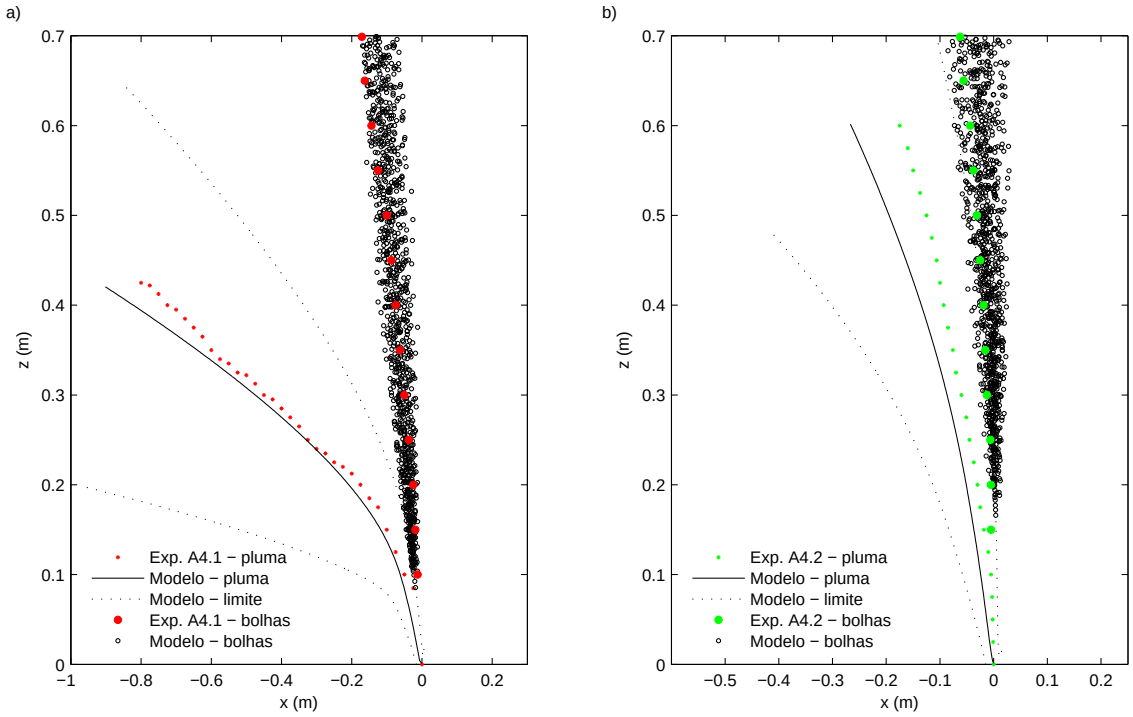
[b] Socolofsky (2001).

Comparações entre as trajetórias simuladas e observadas da pluma e das bolhas de gás após o escape estão ilustradas nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23. Para todos os casos, os resultados do modelo estão de acordo com as observações.

Na Figura 4.21, os testes A4.1 e A4.2 diferenciaram-se pelo valor da velocidade horizontal do meio. Quando a velocidade foi de $0,05$ m/s (Exp. A4.1), as bolhas começaram a escapar da pluma após deslocarem-se verticalmente $\approx 0,08$ m. Diminuindo a velocidade para $0,02$ m/s (Exp. A4.2), o início da separação ocorreu após $z \approx 0,17$ m. Comparando as Figuras 4.21a e 4.21b, é possível observar que a pluma resultante do caso A4.1 foi mais inclinada e apresentou um raio maior, como consequência do maior entranhamento de momentum horizontal e de água para o interior de VC.

Os experimentos A4.3 e A4.4, mostrados na Figura 4.22, apresentaram a mesma descarga inicial e meios com velocidade horizontal de $0,05$ m/s e $0,10$ m/s, respectivamente. No caso A4.3 (A4.4), a separação das bolhas de gás iniciou a partir de uma altura de $\approx 0,15$ m ($\approx 0,09$ m) e a pluma apresentou uma menor (maior) inclinação devido ao menor (maior) entranhamento de momentum horizontal.

Figura 4.21 - Separação de bolhas de gás a partir da pluma.

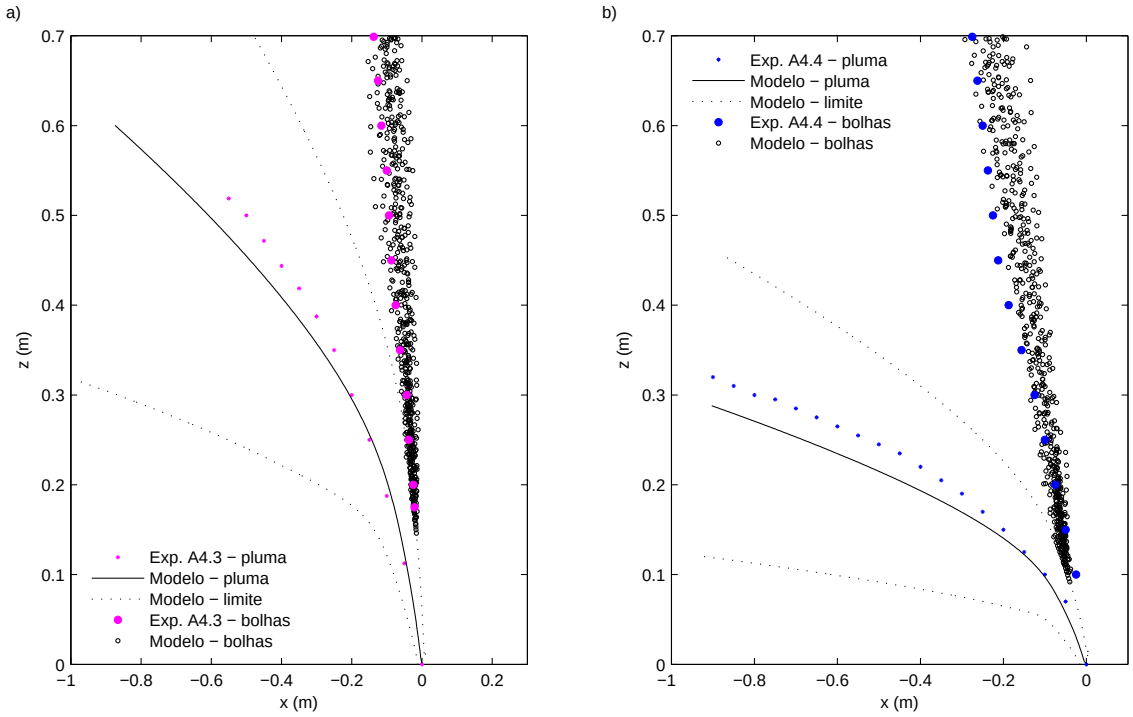


Trajetórias simuladas e observadas para a pluma e as bolhas de gás: a) Exp. A4.1; b) Exp. A4.2. Resultados do modelo são mostrados por linhas contínuas, linhas tracejadas e "$\circ$"; dados observados por "$\star$" e "$\bullet$". Os experimentos estão descritos na Tabela 4.4.

Fonte: Produção do autor.

Nos casos A4.1 e A4.3, as plumas foram liberadas em meios com o mesmo valor de velocidade, porém com descargas iniciais diferentes. Comparando as Figuras 4.21a e 4.22a, observa-se que, na primeira figura, a pluma apresentou menor vazão e momentum inicial e sofreu inclinação significativa antes de atingir $0,10$ m de altura. Na segunda figura, a vazão e o momentum inicial foram maiores e a pluma ascendeu $\approx 0,15$ m sem apresentar grande curvatura.

Figura 4.22 - Como na Figura 4.21.



a) Exp. A4.3; b) Exp. A4.4.

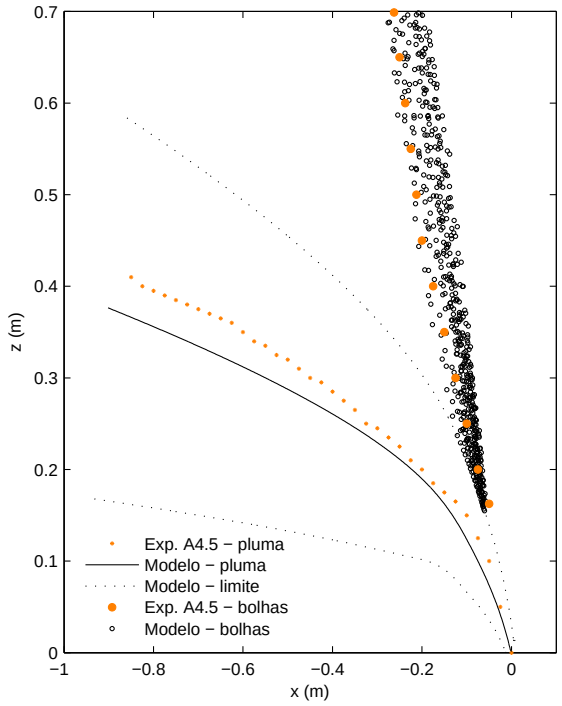
Fonte: Produção do autor.

A comparação entre os experimentos A4.4 (Figura 4.22b) e A4.5 (Figura 4.23) também mostra a influência da descarga inicial no comportamento de plumas liberadas em meios com as mesmas condições. No primeiro caso, a curvatura da pluma tornou-se relevante em $z \approx 0,05$ m. Já no segundo caso, de maior vazão e momentum inicial, a pluma inclinou de forma significativa após percorrer uma maior distância vertical ($z \approx 0,10$ m).

4.2 Validação dos Processos Físico-Químicos Combinados

Nas seções anteriores, os processos físico-químicos relacionados aos componentes da pluma foram analisados separadamente, a fim de se verificar a eficiência do modelo em simulá-los, bem como estudar a influência de cada processo no comportamento da pluma. Nesta seção, o modelo será avaliado considerando a ocorrência dos processos em conjunto.

Figura 4.23 - Como na Figura 4.21.



Exp. A4.5.

Fonte: Produção do autor.

As descargas experimentais de óleo e gás realizadas em ambiente natural durante o experimento *DeepSpill* (JOHANSEN et al., 2001) foram simuladas numericamente com as condições iniciais utilizadas descritas na Tabela 4.5. Foram realizadas quatro simulações, considerando plumas compostas inicialmente por misturas de óleo e gás (Exps. A5) e de água do mar e gás (Exps. B5). Os experimentos A5.1 (B5.1) e A5.2 (B5.2) diferenciaram-se pela possibilidade de ocorrência dos processos de hidrato. As condições do meio (perfis de velocidade, temperatura e salinidade) foram obtidas de Johansen et al. (2001) e Chen e Yapa (2002) e estão descritas no Apêndice A.

Tabela 4.5 - Experimentos numéricos para avaliar o modelo computando diversos processos em conjunto.

Descrição[a]	Experimentos numéricos			
	A5.1	A5.2	B5.1[b]	B5.2[b]
Componentes	Óleo e gás	Óleo e gás	Água do mar e gás	Água do mar e gás
Período de liberação (min)	60	60	120	120
Profundidade (m)	844,0	844,0	844,0	844,0
Descarga de líquido (m^3/s)	0,017	0,017	0,017	0,017
Descarga de gás (Sm^3/s)	0,7	0,7	0,7	0,7
Diâmetro do ponto de liberação (m)	0,12	0,12	0,12	0,12
Temperatura da mistura liberada (K)	273,15	273,15	273,15	273,15
Densidade do óleo (kg/m^3)	842,5	842,5	-	-
Diâmetro inicial das bolhas de gás[c] (mm)	1,0 - 9,0	1,0 - 9,0	1,0 - 9,0	1,0 - 9,0
Diâmetro inicial das gotículas de óleo[c] (mm)	1,0 - 8,0	1,0 - 8,0	-	-
Possibilidade de presença de hidrato	Não	Sim	Não	Sim

[a] A descrição completa do Experimento *DeepSpill* foi feita por Johansen et al. (2001).

[b] Salinidade da água do mar de 35.

[c] A distribuição do diâmetro das partículas utilizada nas simulações está descrita no Apêndice B.2.

Os perfis do óleo e do gás fornecidos pelo modelo foram comparados com os dados observados por Johansen et al. (2001). As observações foram provenientes de sinais de ecossonda medidos em intervalos de profundidade de 10 m com um código de coloração representando a força do sinal[3] abrangendo uma hora de coleta de dados. Os dados coletados no experimento real mostraram a trajetória da pluma, com o valor do sinal proporcional à concentração da pluma naquela região. As observações não apresentaram informações adicionais sobre a pluma, como a localização do nível de flutuabilidade neutra, o tempo gasto para atingi-lo e seu raio nesse nível. Logo, foram feitas apenas comparações entre os alcances horizontais e verticais dos componentes simulados e observados.

Para o Exp. A5.1, a pluma inicial era composta por uma mistura de óleo e gás e os processos de hidrato foram desconsiderados. Os resultados do modelo mostraram que as bolhas de gás começaram a escapar após $3,6$ min e o nível de flutuabilidade neutra foi alcançado após a pluma ascender ≈ 142 m em $15,5$ min. A partir desse nível, o gás remanescente e o óleo seguiram sua trajetória

[3] Os sinais do ecossonda representam a força do sinal de retroespalhamento, que consiste na razão entre a intensidade do som que é refletida pelo alvo e a intensidade que o atingiu, dada em decibel (dB). Assim, quanto maior o valor do sinal, maior a concentração do objeto a ser detectado (LUBIS et al., 2016).

em direção à superfície como bolhas/gotículas individuais.

Os perfis x-z e y-z simulados pelo modelo e os sinais fornecidos pelo ecossonda (barras coloridas ao fundo) são ilustrados na Figura 4.24. Os eixos positivo-negativo de x e y representam, respectivamente, as direções Leste-Oeste e Norte-Sul. Os limites da pluma desde o momento inicial até o nível de flutuabilidade neutra são representados pelas linhas pretas contínuas e a região central da pluma pelas linhas pretas tracejadas. Observa-se que a pluma foi levemente curvada para Sudeste, o que tornou possível a separação das bolhas de gás. Ao longo do tempo, o entranhamento de água foi aumentando o diâmetro da pluma, chegando a 96 m. O sombreado preto mostra o deslocamento das gotículas de óleo desde o NFN até o momento em que as primeiras partículas atingiram a superfície. A trajetória do óleo continuou para Sudeste até ≈ 550 m acima do ponto de descarga. Acima dessa profundidade, as gotículas começaram a deslocar-se para Noroeste até $z \approx 750$ m, direcionando-se lentamente para Nordeste à medida que se aproximavam da superfície. As primeiras gotículas de óleo atingiram a superfície após $\approx 82,6$ min, distantes $x = 134$ m e $y = 180$ m do ponto de liberação.

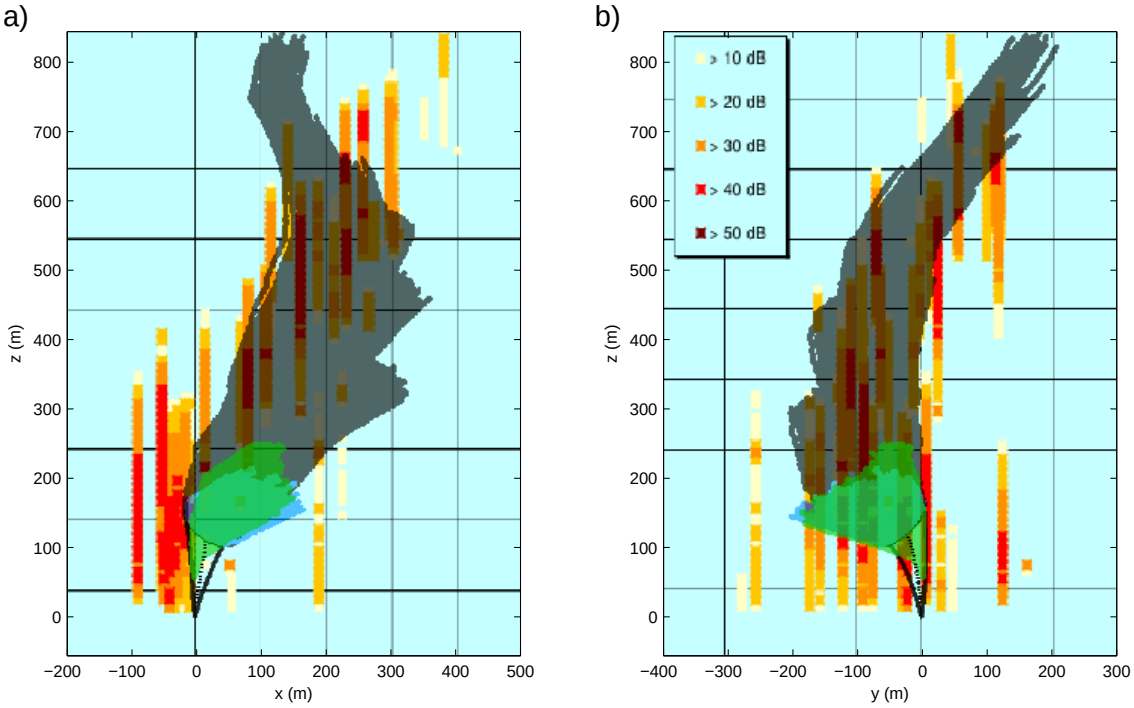
O sombreado azul na Figura 4.24 ilustra a localização das bolhas de gás a partir do NFN, até o momento em que aquelas liberadas pelo primeiro VC foram dissolvidas completamente no meio. As bolhas seguiram para a direção Sudeste e ascenderam até $z \approx 218$ m. A sombra verde mostra o perfil das bolhas desde o momento em que escaparam da pluma até a completa dissolução de todas aquelas separadas do primeiro VC. Essas bolhas deslocaram-se na mesma direção das outras partículas e alcançaram no máximo $z \approx 252$ m.

Conforme relatado por Johansen et al. (2001), as primeiras observações de óleo na superfície foram registradas 67 min após o início da descarga, mostrando que a simulação A5.1 atrasou em ≈ 15 min. Esse atraso pode estar associado a diferenças entre a distribuição do diâmetro das gotículas real e simulada. Como a velocidade de ascensão individual é um fator importante para o comportamento das partículas após o NFN e depende fortemente de seu diâmetro, o tamanho das gotículas de óleo também afetará o tempo gasto para alcançar a superfície. O modelo considera que as variações no diâmetro das gotículas estão associadas apenas ao processo de dissolução. Porém, ao longo do caminho, as interações com os vórtices turbulentos e as colisões entre as partículas podem causar quebra e coalescência, alterando o tamanho das gotículas e resultando em modificações na trajetória do óleo. Diferenças encontradas por Chen e Yapa

(2002) e por Johansen et al. (2001) em suas comparações com as observações do experimento *DeepSpill* também foram relacionadas com o tamanho das gotículas de óleo.

É possível observar também que, próximo ao local de descarga, existem grandes discrepâncias entre a extensão da pluma e os sinais observados. Chen e Yapa (2002) e Yapa e Chen (2004) também encontraram essas diferenças em seus resultados. Segundo os autores, como é improvável que o tamanho da pluma aumente nessas proporções em poucos metros acima do ponto de liberação, as possíveis causas para esse excesso de sinais seriam: interferências devido aos ruídos gerados pelas bombas criogênicas utilizadas para o bombeamento de gás e as incertezas na localização da fonte que refletiria o sinal do ecossonda, que aumentam com a profundidade.

Figura 4.24 - Perfil da pluma de óleo e gás para o Exp. A5.1.



Resultados simulados e observados para: a) direção x-z; b) direção y-z. Resultados do modelo são mostrados por linhas pretas tracejadas (centro da pluma no primeiro estágio do modelo), linhas pretas contínuas (limites da pluma no primeiro estágio do modelo), sombra preta (gotículas de óleo após o NFN), sombra azul (bolhas de gás após o NFN) e sombra verde (bolhas de gás após a separação); dados observados pelas barras coloridas ao fundo (sinais de ecossonda). O experimento está descrito na Tabela 4.5.

Fonte: Produção do autor.

Para o Exp. A5.2, foram consideradas as mesmas condições do Exp. A5.1, porém com a possibilidade de ocorrerem processos relacionados ao hidrato. A simulação mostrou a formação de hidrato iniciando imediatamente após a liberação, bem como a separação de bolhas de gás ao longo de toda fase dinâmica. A pluma atingiu o NFN em $z \approx 118$ m, $15,2$ min após a liberação. Na sequência, seus componentes continuaram seu movimento de forma individual em direção à superfície.

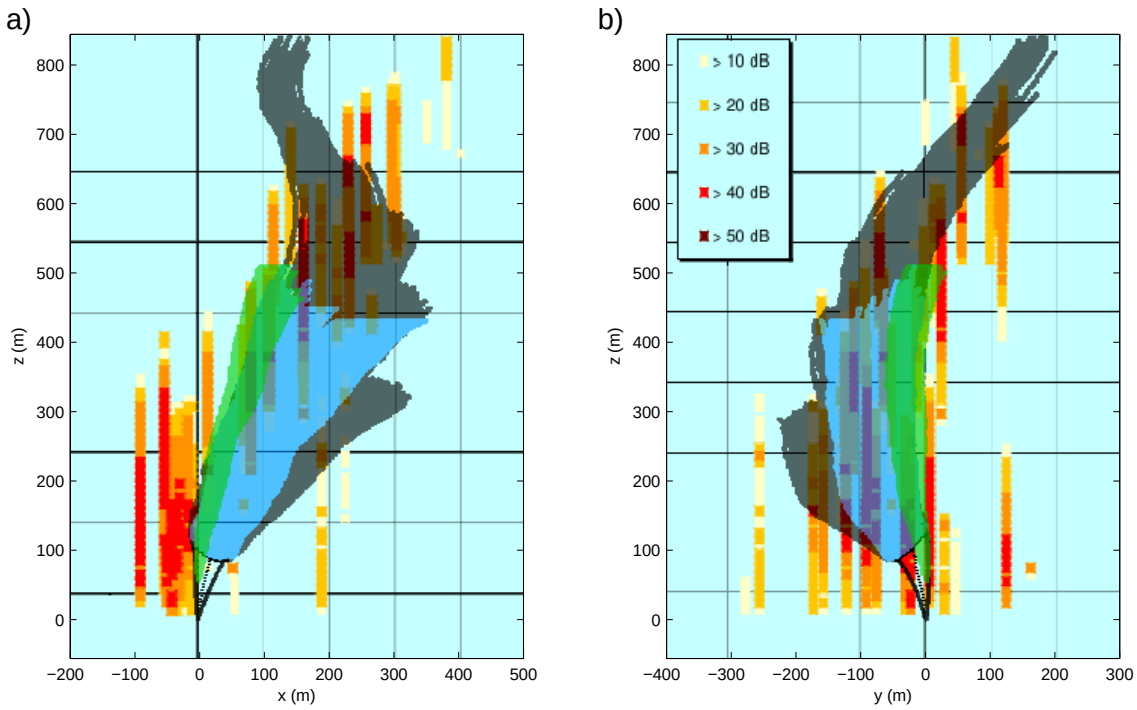
Os perfis x-z e y-z fornecidos pelo modelo e os sinais observados pelo ecossonda são mostrados na Figura 4.25. O primeiro estágio do modelo é representado pelas linhas pretas contínuas (limites da pluma) e tracejadas (centro da pluma). É possível verificar que a presença de hidrato modificou a dinâmica da pluma. A flutuabilidade foi alterada, uma vez que a pluma passou a ter um novo componente com alto valor de densidade ($\rho_h = 900$ kg/m^3), implicando em uma menor velocidade de ascensão da pluma. O NFN foi alcançado em uma altura ≈ 24 m inferior a do experimento sem hidrato. A quantidade de água que entranhou na pluma também diminuiu ao longo do tempo, levando a um diâmetro máximo de 80 m.

As gotículas de óleo ascendendo na coluna de água são representadas pelo sombreado preto na Figura 4.25, no instante em que o óleo atingiu a superfície. O perfil do óleo no Exp. A5.2 é muito semelhante ao visto no Exp. A5.1 (Figura 4.24): deslocamento para Sudeste até $z \approx 550$ m, seguindo para Noroeste até $z \approx 750$ m e para Nordeste acima dessa profundidade. As primeiras gotículas atingiram a superfície 85 min após o início da simulação, 142 m (177 m) a Leste (Norte) do ponto de descarga.

As bolhas de gás, já totalmente convertidas em hidrato, são simbolizadas na Figura 4.25 pelo sombreado azul, deslocando-se desde o NFN até todas aquelas pertencentes ao primeiro VC desaparecem. De forma geral, o perfil mostra um deslocamento para Sudeste. As bolhas maiores alcançaram $z \approx 510$ m até desaparecerem completamente devido à dissolução/decomposição do hidrato, mas permaneceram horizontalmente próximas ao ponto de liberação. Já as bolhas menores não ultrapassaram $z \approx 433$ m, distanciando-se no máximo 349 m para Leste e 160 m para Sul. O sombreado verde da Figura 4.25 representa o perfil das bolhas que se separaram da pluma ao longo do estágio dinâmico, até o desaparecimento daquelas liberadas pelo primeiro VC. Essas partículas também seguiram para Sudeste, atingindo a altura máxima de ≈ 512 m acima do ponto de descarga. Comparando as Figuras 4.24 e 4.25, é possível verificar que

a presença de hidrato ao redor das bolhas reduziu a taxa de dissolução do gás no meio, o que permitiu às bolhas alcançarem maiores distâncias verticais.

Figura 4.25 - Perfil da pluma de óleo e gás para o Exp. A5.2.



Como na Figura 4.24.

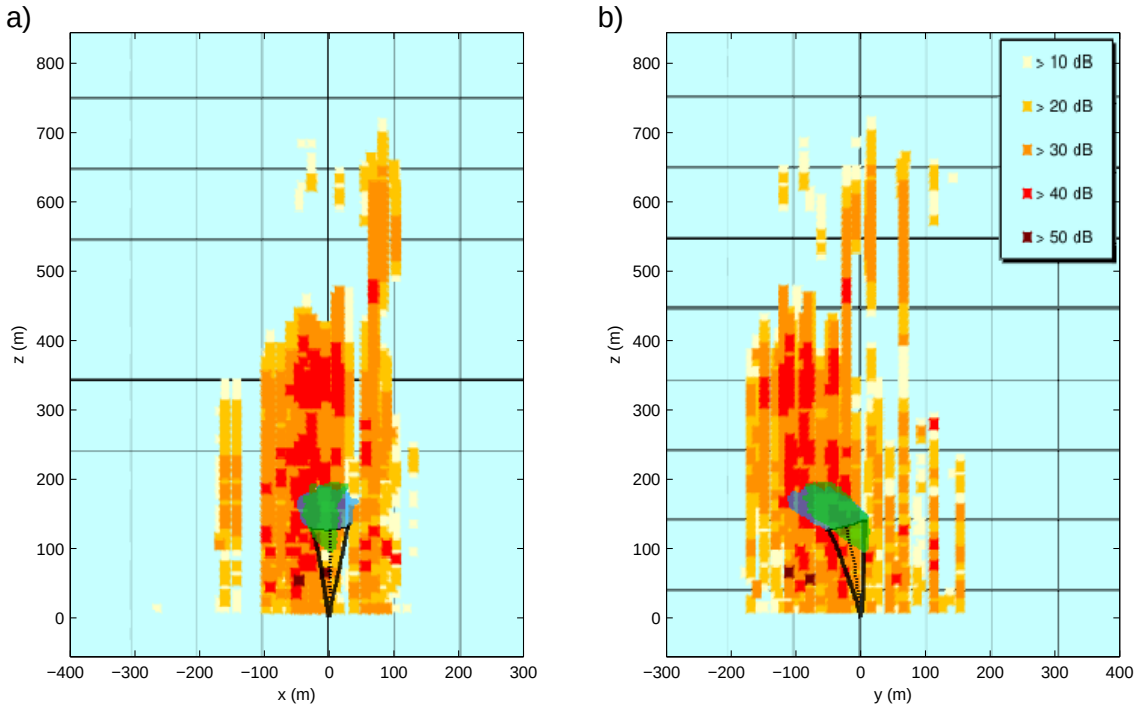
Fonte: Produção do autor.

No Exp. B5.1, a pluma era composta inicialmente por uma mistura de gás e água do mar e os processos envolvendo hidrato foram desconsiderados. Os resultados do modelo mostraram que houve separação de bolhas a partir da pluma e que o NFN foi alcançado em uma altura de ≈ 137 m, $16,2$ min após a liberação.

Os dados observados pelo ecossonda e os perfis simulados são apresentados na Figura 4.26. Os limites da pluma no primeiro estágio do modelo são representados pelas linhas pretas contínuas e o centro da pluma pela linhas pretas tracejadas. Observa-se que a pluma foi levemente inclinada para Sul, mas o suficiente para proporcionar o escape das bolhas. Com o entranhamento de água, o volume da pluma foi aumentando, chegando ao NFN com um diâmetro máximo de 60 m.

O sombreado azul na Figura 4.26 mostra o caminho percorrido pelas bolhas de gás que partiram do NFN, até o momento da total dissolução daquelas pertencentes ao primeiro VC. Essas bolhas continuaram sua ascensão na direção Sul por mais 51 m, sendo completamente dissolvidas. O perfil das bolhas que escaparam da pluma está ilustrado pela sombra verde na Figura 4.26, até todas aquelas separadas do primeiro VC serem completamente dissolvidas. Essas partículas também seguiram para Sul, desaparecendo na altura de 194 m acima do ponto de descarga. As imagens provenientes do ecossonda mostraram sinais até uma profundidade de 150 m abaixo da superfície, indicando que a taxa de dissolução das bolhas durante o experimento real foi menor que a computada pelo modelo. Nos resultados da simulação realizada por Chen e Yapa (2002), as bolhas de gás também apresentaram alta dissolução, sendo totalmente dissolvida em 701 m abaixo da superfície.

Figura 4.26 - Perfil da pluma de gás e água do mar para o Exp. B5.1.



Resultados simulados e observados para: a) direção x-z; b) direção y-z. Resultados do modelo são mostrados por linhas tracejadas em negrito (centro da pluma no primeiro estágio do modelo), linhas contínuas pretas (limites da pluma no primeiro estágio do modelo), sombra azul (bolhas de gás após o NFN) e sombra verde (bolhas de gás após a separação); dados observados pelas barras coloridas ao fundo (sinais de ecossonda). O experimento está descrito na Tabela 4.5.

Fonte: Produção do autor.

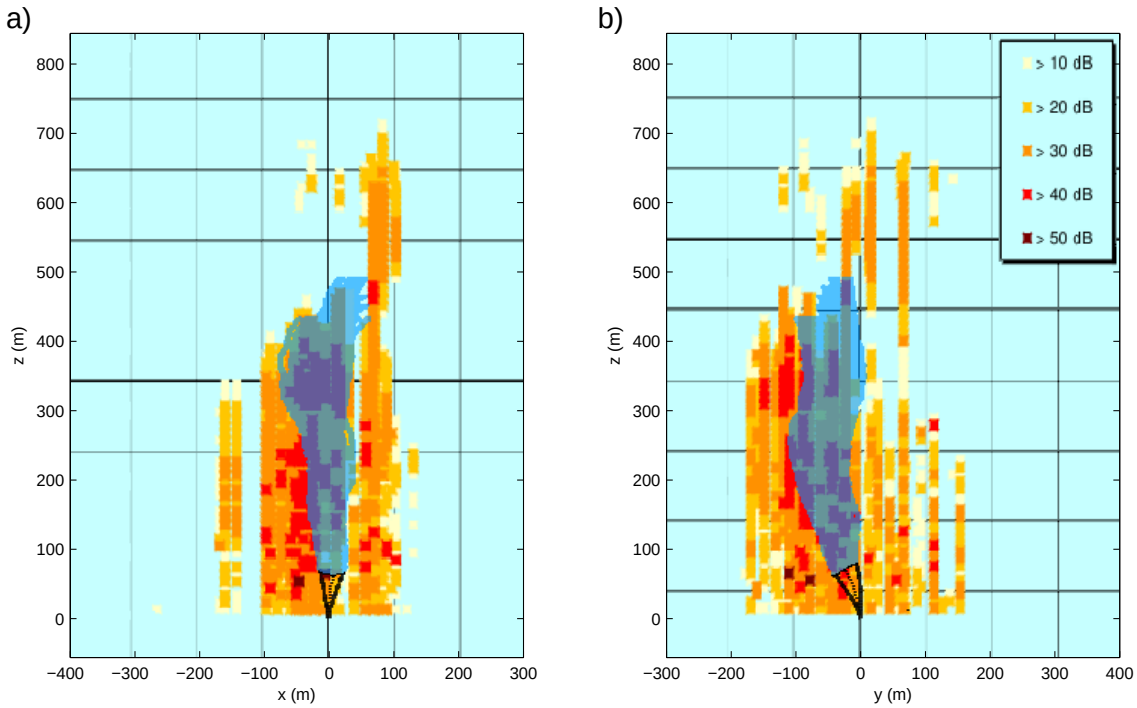
Para investigar o efeito da presença de hidrato, o Exp. B5.2 foi simulado com as mesmas condições do Exp. B5.1, porém considerando os processos de formação, dissolução e decomposição de hidrato. Para essa simulação, o hidrato formou-se ao redor das bolhas imediatamente após a liberação e não houve separação do gás a partir da pluma. A pluma atingiu o NFN na altura de 76 m em 16 min.

Os perfis fornecidos pelo modelo e os sinais provenientes das observações estão ilustrados na Figura 4.27. As linhas pretas contínuas e tracejadas representam, respectivamente, os limites e o centro da pluma. A pluma foi curvada para Sul, mas não o suficiente para que as bolhas escapassem. Similar ao ocorrido no Exp. A5.2, a presença de hidrato alterou a flutuabilidade da pluma, o que levou o NFN para um altura de ≈ 61 m inferior àquela do Exp. B5.1 (sem hidrato). O entranhamento de água da pluma também foi reduzido e o diâmetro máximo chegou a 40 m.

As bolhas após o NFN são mostradas pelo sombreado azul na Figura 4.27 até o momento em que todas aquelas pertencentes ao primeiro VC desapareceram. A partir do NFN, ascenderam mais 10 m até serem totalmente convertidas em hidrato. As bolhas maiores atingiram a altura máxima de ≈ 491 m até seus cristais de hidrato serem dissolvidos/decompostos por completo, enquanto que as menores não ultrapassaram o nível $z = 432$ m.

Comparando as Figuras 4.26 e 4.27, é possível observar que os resultados simulados para o Exp. B5.2 representaram melhor os sinais observados para pluma composta por água do mar e gás. Porém, as imagens obtidas durante o experimento *DeepSpill* não indicaram a presença de hidrato. Conforme observado por Chen e Yapa (2002), como não foram registradas informações adicionais sobre as características das bolhas, não se sabe ao certo se os hidratos não estavam presentes durante o experimento ou se não foram detectados.

Figura 4.27 - Perfil da pluma de óleo e gás para Exp. B5.2.



Resultados simulados e observados para: a) direção x-z; b) direção y-z. Resultados do modelo são mostrados por linhas pretas tracejadas (centro da pluma no primeiro estágio do modelo), linhas pretas contínuas (limites da pluma no primeiro estágio do modelo) e sombreado azul (bolhas de gás após o NFN); dados observados pelas barras coloridas (sinais de ecossonda). O experimento está descrito na Tabela 4.5.

Fonte: Produção do autor.

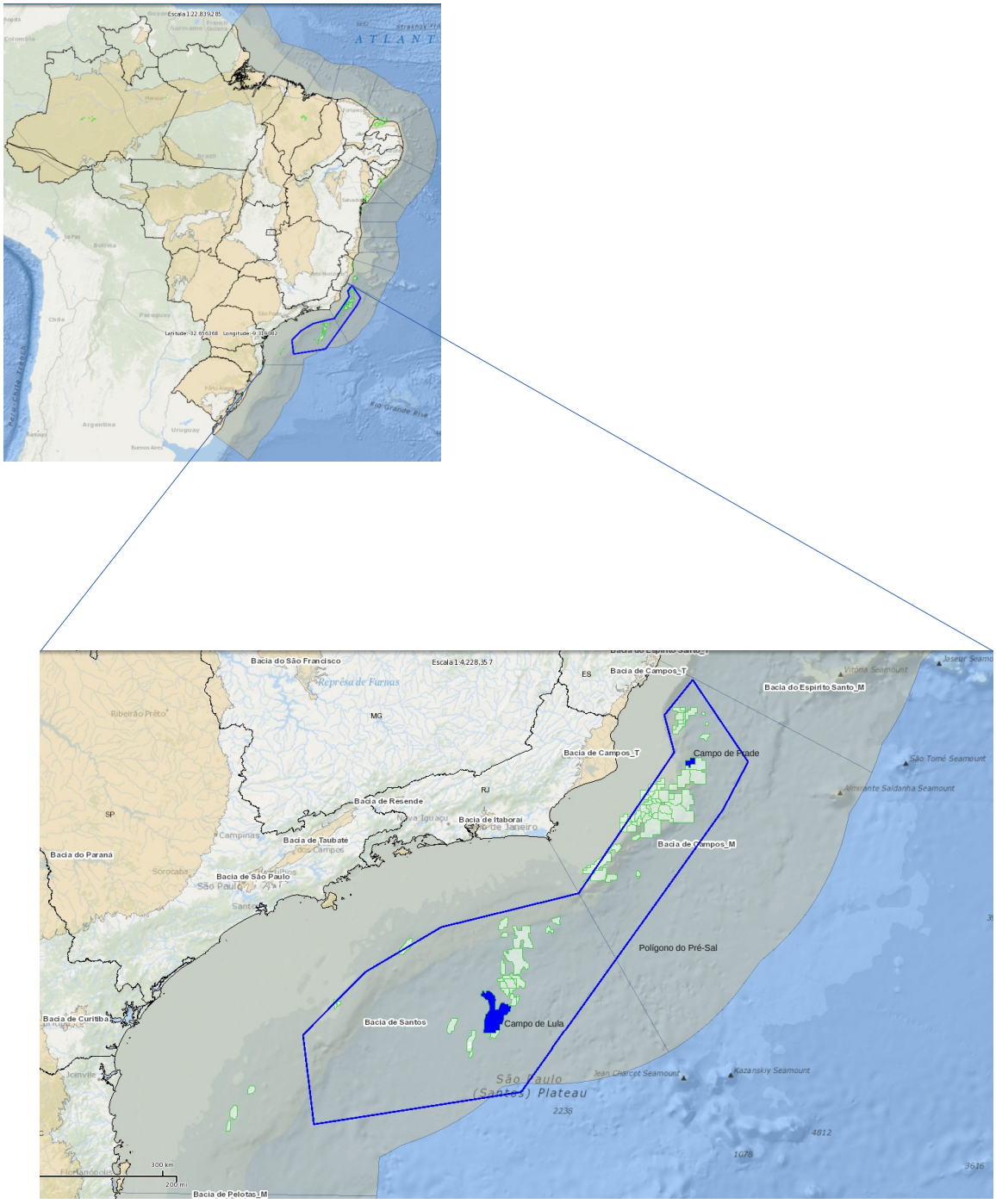
5 SIMULAÇÃO DE VAZAMENTOS HIPOTÉTICOS DE ÓLEO E GÁS

Após a validação do modelo, foram realizadas simulações de diferentes casos hipotéticos de vazamento de óleo e gás em águas profundas. Na Seção 5.1, são descritas as condições inciais de cada cenário. Para auxiliar a compreender o comportamento do óleo e do gás em cada caso simulado, também foi realizada uma caracterização das condições oceânicas nas proximidades dos locais dos vazamentos, a qual é descrita na Seção 5.2. Os resultados dos vazamentos simulados e da análise das características oceânicas são apresentados na Seção 5.3.

5.1 Descrição dos Cenários

A ocorrência de vazamento foi simulada em dois locais distintos: um na Bacia de Campos e outro na Bacia de Santos. Essas duas bacias foram escolhidas por corresponderem juntas a, em média, 87% da produção nacional de óleo e gás no ano de 2016 (ANP, 2017c). Em cada uma dessas bacias, há inúmeros campos de petróleo e/ou de gás natural, que consistem na área produtora de petróleo e/ou gás natural a partir de um reservatório contínuo ou mais de um reservatório (BRASIL, 1997). Em cada campo, podem existir vários poços, que são os locais relacionados à produção. Na Bacia de Campos, o ponto de descarga selecionado para a simulação foi o Poço 7FR25HPRJS (que será abreviado como PFRBC), o de maior produção no Campo de Frade. Esse campo foi escolhido devido ao registro de um vazamento de petróleo decorrente da atividade de perfuração de um poço em novembro de 2011 (CABRAL; TEIXEIRA, 2012). Na Bacia de Santos, a liberação foi simulada a partir do Poço 9LL2RJS (abreviado como PLLBS), localizado no Campo de Lula, que é o campo com maior produção nacional de petróleo e gás. Esse poço foi escolhido por estar entre os 10 de maior produção da região do Pré-Sal. A localização dos Campos de Frade e de Lula e a dos poços PFRBC e PLLBS são mostradas, respectivamente, nas Figuras 5.1 e 5.2.

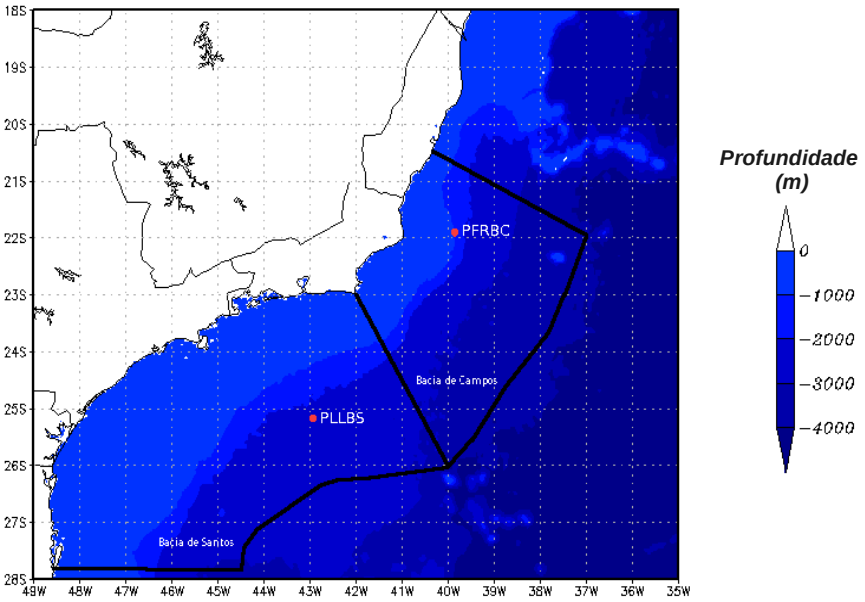
Figura 5.1 - Localização dos Campos de Frade e de Lula.



Limites das Bacias Sedimentares brasileiras, com destaque para as Bacias de Campos e de Santos. O campos de produção de petróleo e gás natural estão ilustrados pelos contornos em verde, estando os Campos de Frade e de Lula com preenchimento em azul. O polígono em azul delimita a região do Pré-Sal.

Fonte: Adaptada de ANP (2017b).

Figura 5.2 - Localização dos poços PFRBC e PLLBS.



Os pontos em vermelho marcam a localização dos poços PFRBC (21,8959° S / 39,8286° O) e PLLBS (25,1872° S / 42,9208° O). Os contornos pretos mostram as delimitações das Bacias de Campos e de Santos.

Fonte: Produção do autor.

Para cada local, foram realizadas duas simulações de vazamento: uma considerando um dia de verão e outra em um dia de inverno, a fim de se verificar o efeito da variação das condições do meio no comportamento do óleo e do gás. Na Tabela 5.1, são apresentadas as características de cada experimento. Para representar o verão, os experimentos CF-JAN e CL-JAN simularam a ocorrência de vazamentos nos poços PFRBC e PLLBS, respectivamente, ambos iniciando em 01/01/2016. Os valores das descargas iniciais de óleo, gás e água são referentes às quantidades produzidas pelos poços para o mês de Janeiro/2016. O período de inverno foi retratado pelos experimentos CF-JUL e CL-JUL simulando liberações, ambas com início em 01/07/2016, das quantidades produzidas em Julho/2016 pelos poços PFRBC e PLLBS, respectivamente. As informações sobre os poços foram obtidas a partir do acervo de dados disponível no site da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (ANP, 2017d; ANP, 2017e).

Tabela 5.1 - Descrição dos cenários de vazamento simulados.

Descrição	Experimentos			
	CF-JAN	CF-JUL	CL-JAN	CL-JUL
Bacia	Campos		Santos	
Poço	7FR25HPRJS		9LL2RJS	
Localização[a] (latitude/longitude)	21,8959° S/ 39,8286° O		25,1872° S/ 42,9208° O	
Profundidade[a] (m)	$1181,85$		$2213,00$	
Período do ano	Verão	Inverno	Verão	Inverno
Início da descarga	01/01/2016 às 12:00	01/07/2016 às 12:00	01/01/2016 às 12:00	01/07/2016 às 12:00
Tempo de descarga (h)	24		24	
Diâmetro do ponto de descarga (m)	$0,42$		$0,42$	
Temperatura da pluma liberada[b] (K)	$343,15$		$393,15$	
Orientação inicial da pluma (ϕ_0, θ_0)	$90°/\ 0°$		$90°/\ 0°$	
Vazão Volumétrica[c] (m^3/s)				
Óleo	$1,00 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$	$5,19 \times 10^{-2}$	$5,94 \times 10^{-2}$
Gás	$0,73$	$0,70$	$17,07$	$18,87$
Água[d]	$2,95 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$0,00$	$0,00$
Grau API do óleo[e]	$19,6$		$31,0$	

[a] ANP (2017d).

[b] Temperatura baseada no gradiente geotérmico médio de $\approx 0,03$℃/100 m de profundidade do poço (JAHN et al., 2003).

[c] ANP (2017e).

[d] Salinidade média da água de formação igual a 150 (JAHN et al., 2003).

[e] ANP (2017a).

Nas simulações, o óleo e o gás foram representados por um conjunto de partículas de tamanhos variados. Para as gotículas de óleo, o diâmetro inicial variou de 1 mm a 8 mm; para as bolhas de gás, de 1 mm a 9 mm. A distribuição de diâmetro das partículas e de suas respectivas porcentagens volumétricas foram feitas seguindo Johansen et al. (2001) e estão inseridas no Apêndice B.2.

Como mencionado na Seção 3.1.1.1, considerou-se o óleo formado por uma mistura de compostos agrupados em pseudo-componentes. A descrição de cada classe e suas respectivas propriedades são apresentadas no Apêndice B.1. Em relação ao gás, considerou-se apenas como componente o gás metano, uma vez que, até o presente momento, as formulações do modelo não foram desenvolvidas para considerar uma mistura de gases.

Todas as simulações foram realizadas considerando a possibilidade de formação/dissolução/decomposição de hidrato. Os parâmetros para hidratos de metano estão descritos no Apêndice B.3 .

Para todas as simulações, o modo como o óleo e o gás se comportaram após o NFN foi acompanhado até a chegada em superfície ou até sua completa dissolução no meio. Os perfis da concentração máxima desses componentes projetada bidimensionalmente nas direções x-z e y-z foram analisados, para verificar a influência das condições oceânicas no deslocamento do óleo e do gás.

Para determinar essa concentração máxima, foi utilizado um método bastante simplificado: primeiro percorreu-se a localização de todas as parcelas Lagrangianas. O domínio foi particionado em cubos com Δx = Δy = Δz = 10 m, e a concentração mássica do componente calculada em cada cubo. Para obter o perfil máximo na projeção x-z (projeção y-z): fixou-se uma posição x-z (posição y-z), analisaram-se os valores de concentração ao longo da direção y (direção x) e o valor máximo foi selecionado.

Como o óleo é compostos por vários pseudo-componentes que podem ser nocivos à vida marinha, a massa de óleo perdida por dissolução ao longo do tempo é de interesse e foi contabilizada. Para cada grupo de pseudo-componentes, sua dissolução ao longo da coluna de água também foi monitorada, uma vez que esses compostos apresentam diferentes solubilidades em água.

Para o gás, a quantidade de massa dissolvida no meio ao longo do tempo também foi acompanhada. Como ambos os poços estavam localizados em profundidades propícias ao surgimento de hidrato, o comportamento da taxa de dissolução das bolhas de gás pôde ser analisado em regiões favoráveis e desfavoráveis à estabilidade dos cristais.

5.2 Caracterização da Circulação Oceânica na Região de Estudo

Quando ocorre um vazamento, o comportamento do óleo e do gás é influenciado pelas condições do meio ao longo de toda sua trajetória. Assim, conhecer as características das variáveis oceânicas na região próxima ao local de descarga torna-se necessário para descrever o comportamento do VC e de seus componentes.

As velocidades zonal e meridional, temperatura e salinidade ao longo da coluna

de água nas proximidades dos poços PFRBC (21,8959° S/ 39,8286° O) e PLLBS (25,1872° S/ 42,9208° O) para os meses de Janeiro/2016 e Julho/2016 foram analisadas, a fim de auxiliar no estudo dos vazamentos hipotéticos simulados pelos experimentos descritos na Seção 5.1.

A caracterização do ambiente utilizou dados provenientes do sistema operacional de previsão numérica desenvolvido pela *Mercator Ocean* (MERCATOR OCEAN, 2017), o qual é baseado em modelos oceânicos descritos pelas equações primitivas derivadas a partir das Equações de Navier-Stokes. Esse sistema consiste de uma combinação entre modelos e um sistema de assimilação de dados, cujas configurações dependem da área (configuração global, bacia ou regional) e da resolução espacial escolhidas. Para esse estudo, a configuração escolhida foi *Global Ocean 1/12° Physics Analysis and Forecast updated Daily* (COPERNICUS, 2017b), a qual fornece previsões oceânicas globais tridimensionais atualizadas diariamente. Esse produto fornece arquivos de médias diárias de temperatura, salinidade, correntes, nível do mar e parâmetros de gelo a partir do topo até o fundo do oceano com uma cobertura global. A resolução espacial horizontal é de 1/12° (0,0833° lat x 0,0833° lon) em uma projeção latitude/longitude regular, enquanto que a vertical cobre 50 níveis, variando de 0 a 5500 m, com resolução de 1 m na superfície (22 níveis nos 100 m superiores), diminuindo para 450 m no fundo. Esses dados estão disponíveis através do *Copernicus Marine Environment Monitoring Service* (COPERNICUS, 2017a).

Essa configuração de previsão utiliza o sistema de modelagem *Nucleus for European Models on the Ocean* (NEMO) 3.1 (NEMO, 2017) acoplado com o modelo dinâmico-termodinâmico de gelo marinho *Louvain sea Ice Model 2* (LIM2) (LIM, 2017). Os campos atmosféricos que forçam o modelo oceânico são obtidos a partir do sistema integrado de previsão *European Centre for Medium-Range Weather Forecast* (ECMWF, 2017b). A batimetria utilizada consiste em uma combinação entre dados do ETOPO (NOAA/NGDC, 2017) e do GEBCO (GEBCO, 2017). Informações mais detalhadas sobre as configurações desse sistema de previsão estão contidas em Copernicus (2017b).

5.2.1 Determinação das Condições do Meio utilizadas no Modelo Numérico

Para serem utilizados no modelo numérico, os valores de velocidade, temperatura, salinidade, densidade e propriedades físicas do ambiente precisam ser determinados em cada localização do elemento Lagrangiano e em cada

passo de tempo ao longo da trajetória do óleo e do gás.

Para as simulações descritas na Tabela 5.1, primeiramente os valores de velocidade zonal e meridional, temperatura e salinidade foram obtidos a partir das previsões oceânicas fornecidas pela *Mercator Ocean*, que foram descritas anteriormente. Com os valores de temperatura e salinidade, a densidade foi determinada utilizando a Equação Internacional de Estado da Água do Mar obtida a partir de UNESCO (1981) e as propriedades físicas da água computadas a partir das correlações revisadas por Sharqawy et al. (2010).

A utilização da modelagem Lagrangiana para determinar a trajetória do óleo e do gás torna necessário o conhecimento do estado do mar em cada ponto onde o elemento Lagrangiano estará localizado. Como as variáveis obtidas a partir da *Mercator Ocean* são diárias e determinadas nos pontos de grade do domínio, foram realizadas interpolações espaciais e temporais à medida que a pluma e as parcelas Lagrangianas se deslocavam no ambiente.

5.3 Resultados das Simulações

Nesta seção, serão apresentados os resultados das simulações de vazamentos hipotéticos de óleo e gás a partir do Campo de Frade na Bacia de Campos e do Campo de Lula na Bacia de Santos utilizando o modelo numérico descrito na Seção 3. Em cada campo, foram realizados dois experimentos numéricos para verificar o comportamento das plumas em duas épocas do ano distintas, como descrito na Seção 5.1. No Campo de Frade, os casos CF-JAN e CF-JUL representaram os períodos de verão e inverno, respectivamente. Já para o Campo de Lula, o verão foi simbolizado pelo Exp. CL-JAN e o inverno pelo Exp. CL-JUL. Como o meio exerce uma grande influência no comportamento da pluma, também foi realizada uma caracterização da circulação oceânica nas proximidades de cada ponto de descarga para os períodos simulados, utilizando as previsões oceânicas do sistema *Mercator Ocean*, conforme descrito na Seção 5.2.

5.3.1 Campo de Frade - Circulação Oceânica

As simulações de vazamento de óleo e gás no Campo de Frade (Exps. CF-JAN e CF-JUL) foram realizadas para o Poço PFRBC, localizado em 21,8959° S/ 39,8286° O, em uma profundidade de $1181,85$ m. A ocorrência das descargas foi simulada para os meses de Janeiro/2016 e Julho/2016, com o objetivo de verificar o comportamento da pluma em épocas do ano distintas. Para auxiliar

nessa compreensão, as características da circulação oceânica (velocidades zonal e meridional, temperatura e salinidade) para esses dois meses foram analisadas na região próxima ao local do vazamento.

Na Figura 5.3, está ilustrado o diagrama temperatura-salinidade (T_a-S_a) espalhado para a coluna de água acima do poço PFRBC para os meses de Janeiro/2016 e Julho/2016. Em ambos os meses, foi possível observar a presença de três massas de água distintas: Água Tropical, Água Central do Atlântico Sul e Água Intermediária Antártica. Próximo à superfície, a Água Tropical apresentou os maiores valores de temperatura e salinidade. As variações sazonais na interface do oceano com a atmosfera resultaram em diferenças bem evidentes entre as curvas. Um grande espalhamento de T_a e S_a na região correspondente à AT pode ser visualizado em Janeiro/2016 (Figura 5.3a), como resposta à variação na intensidade da radiação solar e da precipitação características dessa época do ano. Esse comportamento espalhado não foi encontrado em Julho/2016 (Figura 5.3b). Na região da picnoclina, pode-se observar a Água Central do Atlântico Sul, mostrando um grande gradiente no comportamento vertical de T_a e S_a em ambas as curvas. Como a profundidade do local não chegou a ultrapassar 1200 m, a camada de água próxima ao fundo do mar foi a Água Intermediária Antártica, apresentando os menores valores de temperatura e salinidade.

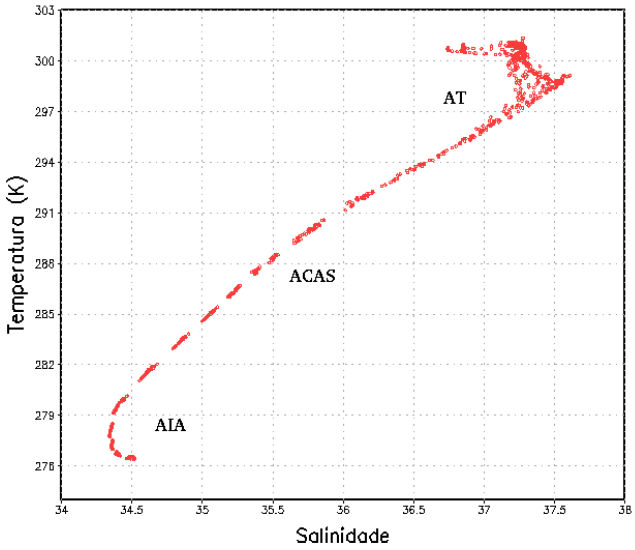
Os perfis médios de temperatura, salinidade e densidade ao longo da coluna de água acima do poço PFRBC são mostrados na Figura 5.4 para os dias 01/01/2016 e 01/07/2016. Comparando as duas curvas, diferenças marcantes no comportamento das variáveis foram verificadas nos primeiros 100 m da coluna de água, mostrando a influência da sazonalidade na região. Em Janeiro/2016, as temperaturas (salinidades) variaram de $300,8$ K ($37,2$) em superfície até $297,5$ K ($37,4$) em $92,3$ m de profundidade, resultando em densidades, respectivamente, entre $1024,2$ kg/m^3 e $1025,3$ kg/m^3 (Figura 5.4a). Em Julho/2016, nesse mesmo intervalo, os valores de T_a, S_a e ρ_a ficaram praticamente constantes, respectivamente em torno de 298 K, $37,3$ e $1025,1$ kg/m^3 (Figura 5.4b). Pode-se observar também os máximos de salinidade concentrados nessa região, os quais estão associados à presença da AT.

A partir de 110 m de profundidade, os gradientes verticais de temperatura, salinidade e densidade tornaram-se elevados nos dois dias (Figuras 5.4a e 5.4b), evidenciando uma interface AT-ACAS. A forte presença da ACAS foi observada até ≈ -270 m, quando os gradientes passaram a apresentar menores

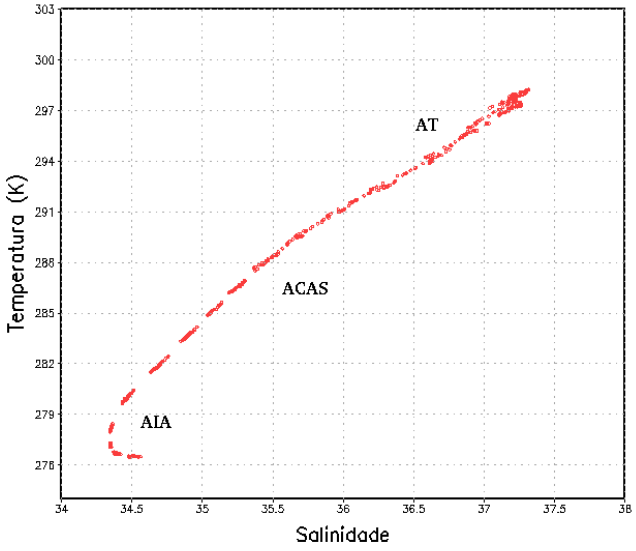
valores, caracterizando o início da interface ACAS-AIA. Abaixo de ≈ -640 m e estendendo-se até o fundo do mar, a região foi predominantemente ocupada pela AIA, onde foram observados os mínimos valores de salinidade e temperatura: $34,34$ e $273,5$ K, respectivamente.

Figura 5.3 - Diagrama espalhado temperatura-salinidade para o Campo de Frade.

a)



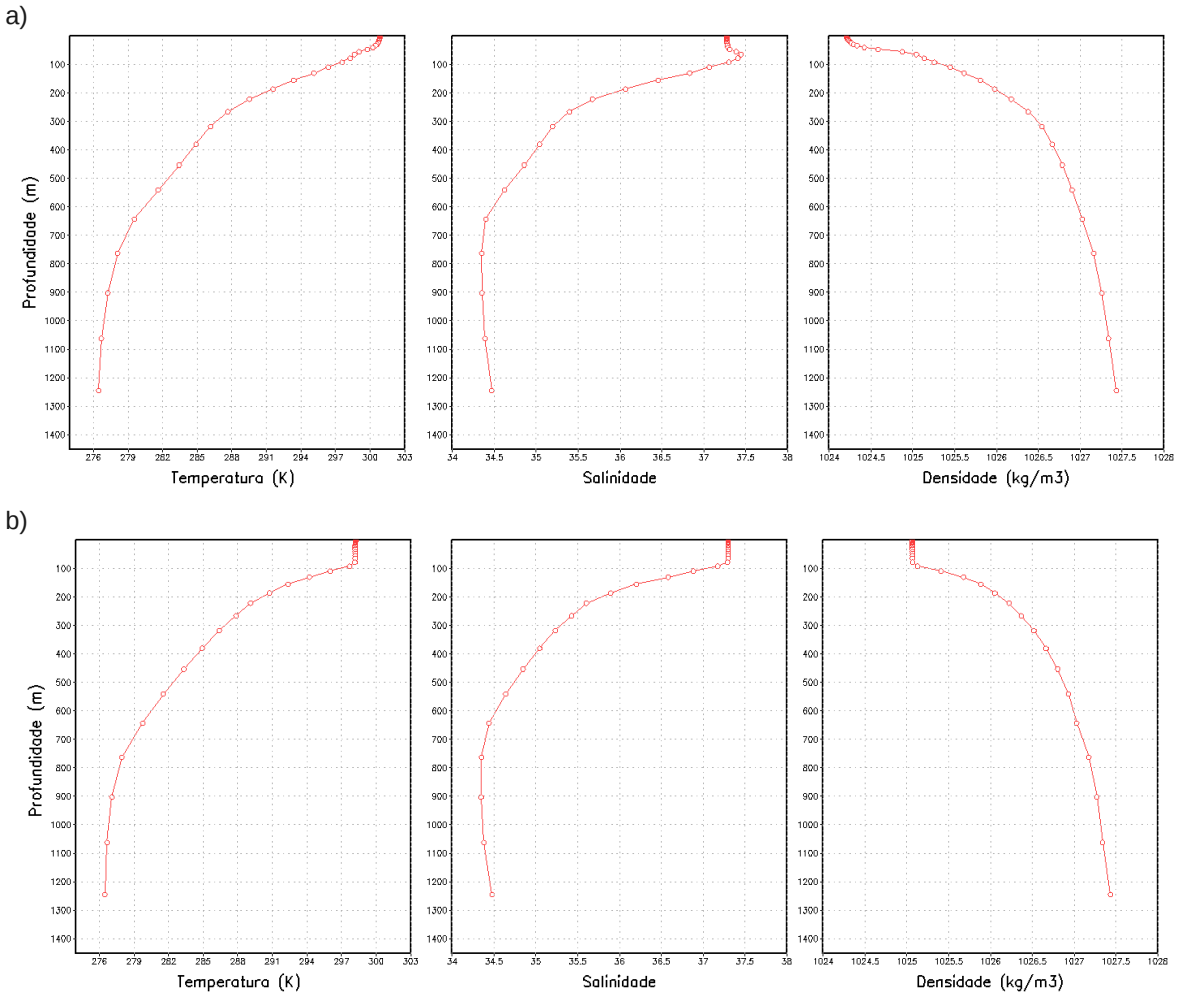
b)



Médias diárias de temperatura e salinidade ao longo da coluna de água em 21,8959° S/ 39,8286° O, referente aos meses de: a) Janeiro/2016 ; b) Julho/2016. Os dados são provenientes do sistema *Mercator Ocean*, obtidos a partir de Copernicus (2017a).

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.4 - Perfis verticais de temperatura, salinidade e densidade para o Campo de Frade.



Médias diárias de temperatura (esquerda), salinidade (centro) e densidade (direita) ao longo da coluna de água em 21,8959° S/ 39,8286° O nos dias: a) 01/01/2016 ; b) 01/07/2016. Os dados de T_a e S_a são provenientes do sistema *Mercator Ocean*, obtidos a partir de Copernicus (2017a), enquanto que os valores de ρ_a foram computados utilizando a Equação Internacional de Estado da Água do Mar (UNESCO, 1981).

Fonte: Produção do autor.

Como visto na Seção 2.5.3, as correntes de contorno oeste que compõem a estrutura vertical da circulação oceânica na região da Bacia de Campos apresentam comportamentos distintos, os quais podem ser verificados analisando-se o comportamento das velocidades zonal (u_a) e meridional (v_a) na

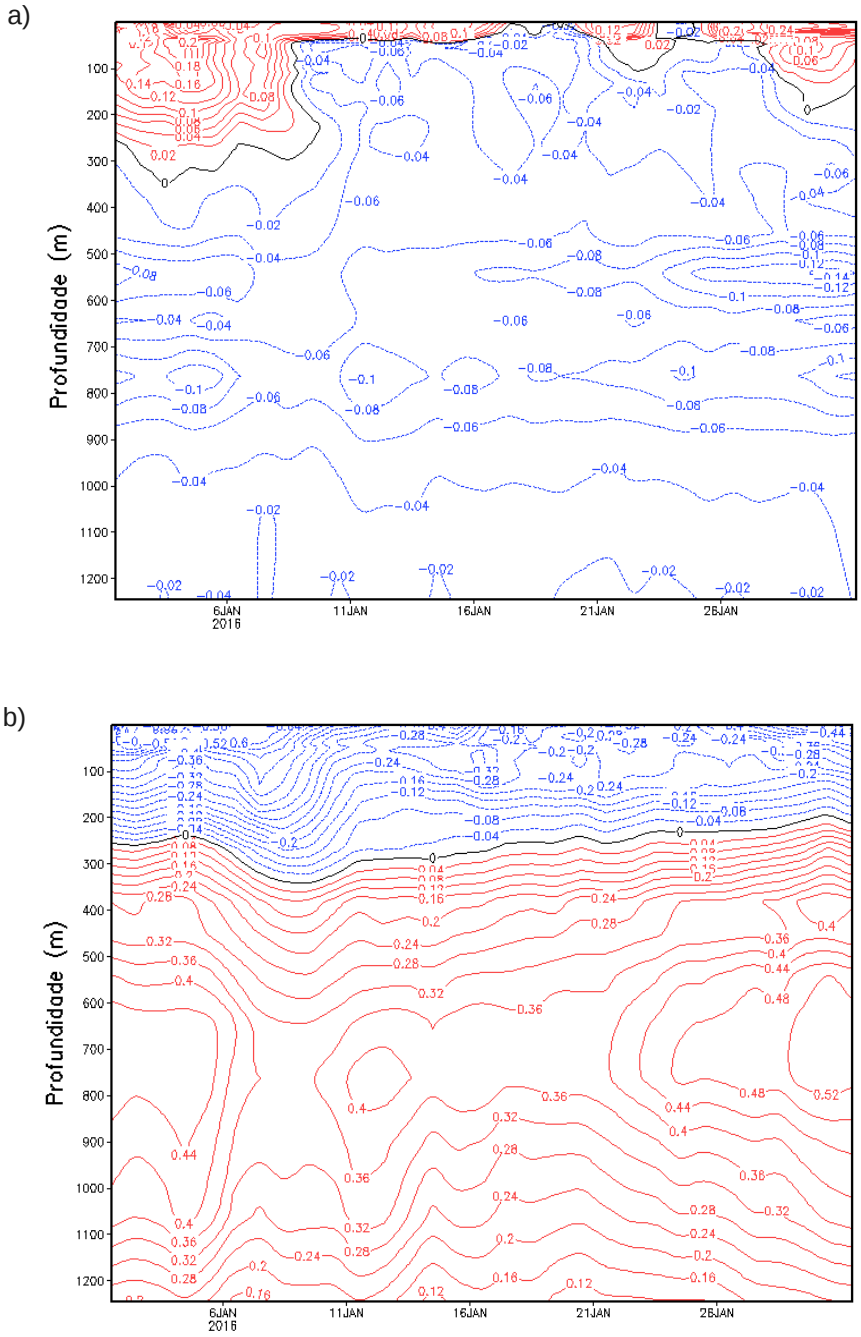
coluna de água.

As médias diárias de u_a e v_a ao longo da vertical acima do poço PFRBC para o mês de Janeiro/2016 estão mostradas na Figura 5.5. O valores positivo-negativo de u_a e v_a correspondem, respectivamente, às direções Leste-Oeste e Norte-Sul. Na Figura 5.5a, observa-se u_a com valores negativos, mostrando um deslocamento da corrente para Oeste no início do mês desde o fundo até -300 m, seguindo para Leste acima dessa profundidade. A partir do dia 08/01, essa inversão de sentido da corrente na coluna de água ocorreu bem próxima à superfície (≈ -50 m). A componente zonal que flui para Oeste apresentou os maiores valores em ≈ -750 m, com magnitudes acima de $0,08$ m/s. Em superfície, u_a majoritariamente para Leste apresentou uma intensidade média de $0,1$ m/s. Entre os dias 23/01 e 24/01, a componente zonal mudou de sentido em superfície associada a uma variação no meandramento da corrente.

Na Figura 5.5b, a corrente meridional mostrou-se bem estabelecida para Sul acima de -270 m e para Norte abaixo dessa profundidade ao longo de todo mês de Janeiro/2016. Essa separação fortemente definida indica a presença da interface entre a Corrente do Brasil e a Corrente de Contorno Oeste Intermediária. A CB apresentou os maiores valores em 47 m ($v_a = -0,62$ m/s), com uma média mensal em superfície de $v_a = -0,45$ m/s. A CCOI apresentou um núcleo em torno de -750 m, com valores de v_a acima de $0,36$ m/s.

Para o mês de Julho/2016, as médias diárias de u_a e v_a ao longo da coluna de água acima do poço PFRBC estão ilustradas na Figura 5.6. Assim como no mês de Janeiro/2016 (Figura 5.5a), a componente zonal fluiu para Oeste ao longo da coluna de água até ≈ -300 m. Nessa região, as maiores intensidades de u_a foram observadas em ≈ -750 m, chegando a magnitudes de $0,12$ m/s. Acima de -300 m, foi possível notar várias mudanças no sentido da velocidade zonal durante o mês de Julho/2016 (Figura 5.6a), resultado de pequenas variações no meandramento da corrente. Em superfície, os valores de u_a variaram de $-0,08$ m/s a $0,15$ m/s, apresentando uma intensidade média de $0,01$ m/s.

Figura 5.5 - Evolução temporal das velocidades zonal e meridional no Campo de Frade para Janeiro/2016.



Médias diárias [m/s] ao longo da coluna de água em 21,8959° S/ 39,8286° O: a) u_a ; b) v_a. Os dados são provenientes do sistema *Mercator Ocean*, obtidos a partir de Copernicus (2017a).

Fonte: Produção do autor.

Como o poço PFRBC está localizado nas proximidades do talude continental, a componente meridional apresentou-se bem estabelecida para Norte desde do fundo até ≈ -220 m no mês de Julho/2016 (Figura 5.6b), verificando-se a presença da Corrente de Contorno Oeste Intermediária. Acima dessa profundidade, a velocidade meridional seguiu majoritariamente para Sul, caracterizando a Corrente do Brasil. As maiores intensidades da CCOI foram observadas em torno de -750 m, alcançando valores acima de $0,25$ m/s. Em superfície, a CB apresentou valores de v_a entre $-0,41$ m/s e $0,08$ m/s. No intervalo entre os dias 17/07-21/07 e 29/07-31/07, a atuação de sistemas frontais na região provocou um inversão de sentido na CB, que passou a fluir para Norte.

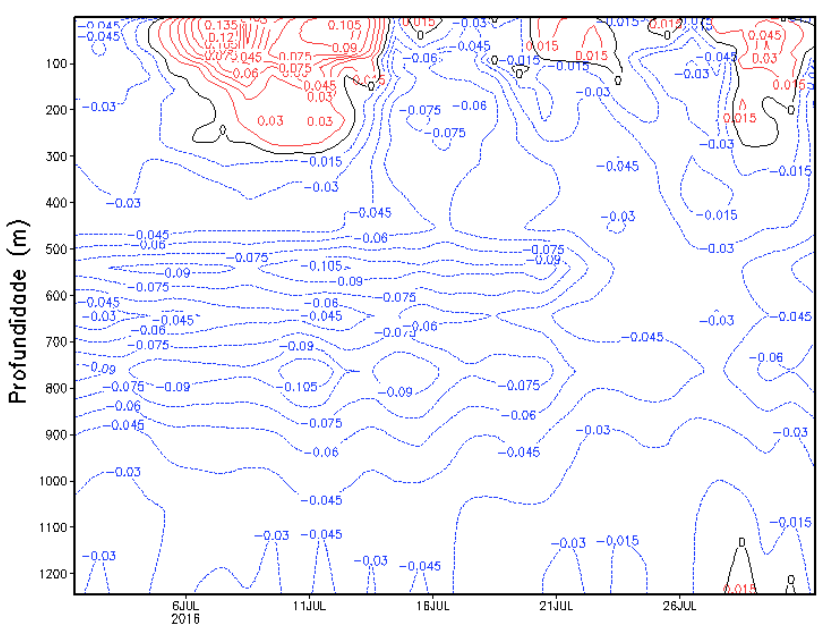
A estrutura vertical da velocidade meridional ao longo da latitude de 21,8959° S para os dias 01/01/2016 e 01/07/2016 está ilustrada, respectivamente, nas Figuras 5.7a e 5.7b. Em ambas as figuras, é possível observar a Corrente do Brasil bem definida nos primeiros 300 m da coluna de água e com as maiores magnitudes de v_a nas proximidades da quebra da plataforma continental ($\approx$ 40° O). Abaixo dessa profundidade, verificou-se a Corrente de Contorno Oeste Intermediária estabelecendo um escoamento totalmente para Norte nas proximidades do talude continental e com seu núcleo em torno de -750 m.

No mês de Janeiro/2016 (Figura 5.7a), a CB estendeu-se até aproximadamente 39,4° O com seu sentido para Sul. A partir dessa longitude em direção ao oceano, é possível notar um escoamento para Norte, que pode estar associado a uma estrutura anticiclônica formada a partir da CB devido a seu padrão de meandros na região. No mês de Julho/2016 (Figura 5.7b), sua presença foi observada a leste de 39,2° O.

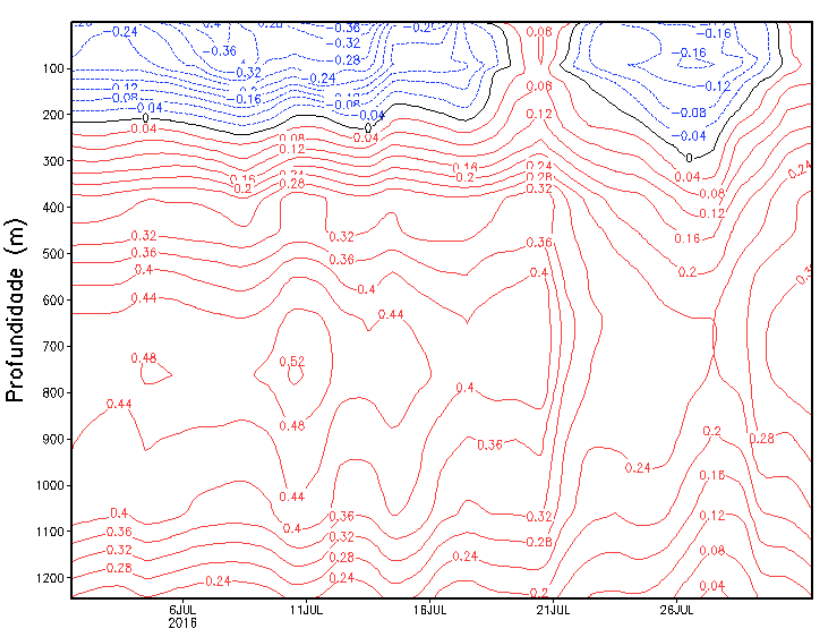
O escoamento para Norte característico da CCOI apresentou-se bem organizado até 39,4° O em ambos os dias. Em 01/01/2016 (Figura 5.7a), a velocidade meridional da CCOI mostrou-se intensa até ≈ -1400 m. Abaixo dessa profundidade, notou-se o enfraquecimento de v_a positivo quando a CCOI começou a misturar-se com a Corrente de Contorno Oeste Profunda, que segue para Sul. Na Figura 5.7b, a estrutura vertical do dia 01/07/2016 mostrou um escoamento com v_a negativo a leste da longitude de 39,4° O, o qual pode estar associado às células de recirculação existentes nos níveis intermediários (até ≈ -1400 m) e à presença da CCOP em níveis abaixo de -1400 m.

Figura 5.6 - Evolução temporal das velocidades zonal e meridional no Campo de Frade para Julho/2016.

a)



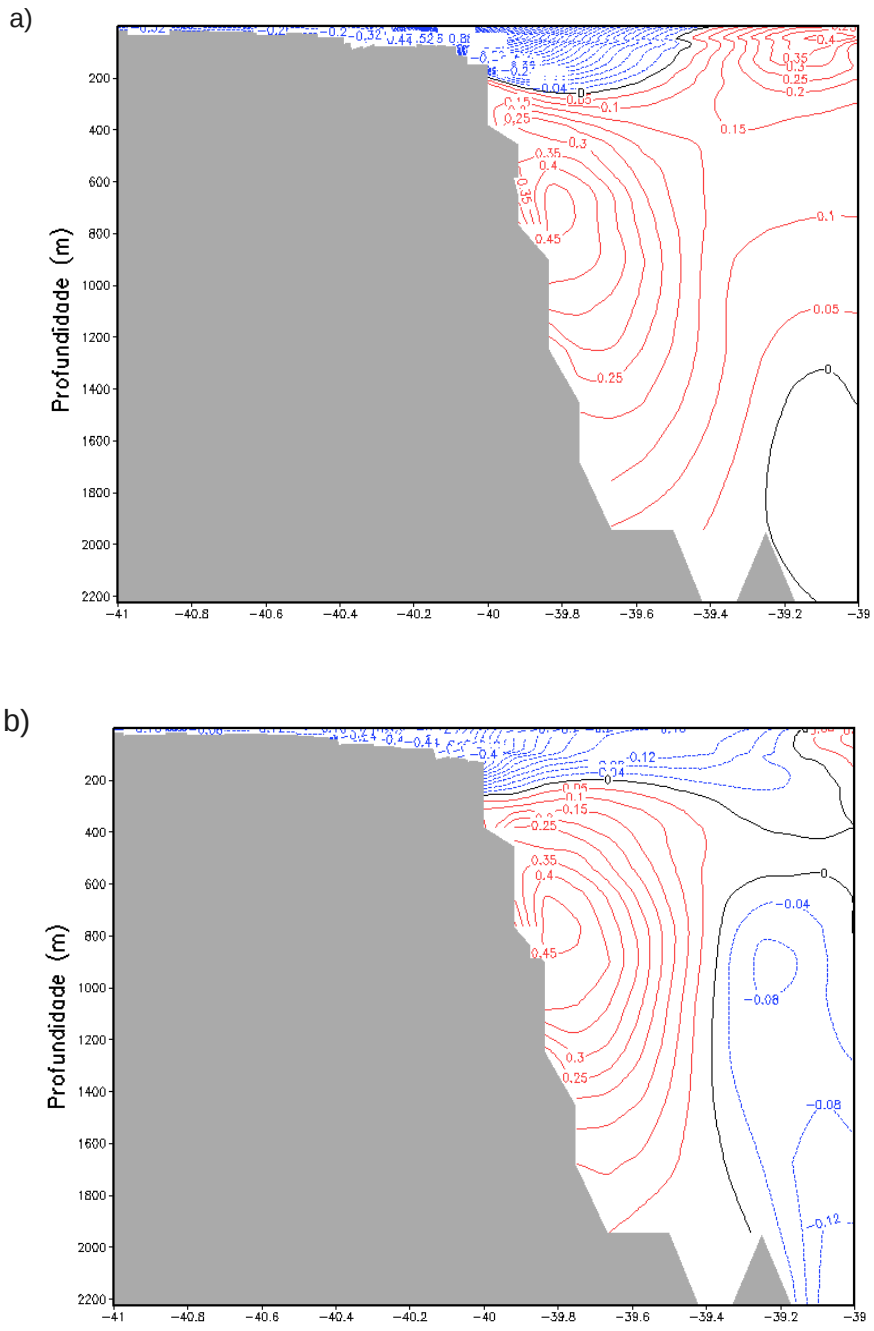
b)



Como na Figura 5.5.

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.7 - Seção vertical da velocidade meridional v_a para o Campo de Frade.



Médias diárias de v_a [m/s] ao longo da coluna de água, fixando-se a latitude de 21,8959° S e percorrendo a longitude entre 39° O - 41° O, para os dias: a) 01/01/2016 ; b) 01/07/2016. Os dados são provenientes do sistema *Mercator Ocean*, obtidos a partir de Copernicus (2017a).

Fonte: Produção do autor.

5.3.2 Campo de Frade - Casos CF-JAN e CF-JUL

O Exp. CF-JAN simulou a liberação de uma pluma contendo inicialmente $0,01$ m^3/s de óleo, $0,73$ m^3/s de gás e $2,95 \times 10^{-3}$ m^3/s de água, com início em 01/01/2016 às 12:00h. No Exp. CF-JUL, o vazamento teve início em 01/07/2016 às 12:00h e a pluma liberada continha inicialmente $0,009$ m^3/s de óleo, $0,70$ m^3/s de gás e $2,90 \times 10^{-3}$ m^3/s de água. O ponto de descarga de ambos os experimentos estava localizado na latitude de 21,8959° S e na longitude de 39,8286° O, em uma profundidade de $1181,85$ m.

Os resultados do modelo para ambos os experimentos mostraram que a formação de hidrato ao redor das bolhas de gás teve início imediatamente após sua liberação e que não houve separação de bolhas a partir da pluma. Para o Exp. CF-JAN, o nível de flutuabilidade neutra foi alcançado após a pluma deslocar-se verticalmente ≈ 149 m em 749 s. Já a pluma do Exp. CF-JUL atingiu o NFN após ascender $140,5$ m no intervalo de 773 s. Para os dois experimentos, os perfis x-z e y-z da pluma desde o instante em que é liberada até o nível NFN estão ilustrados na Figura 5.8 pelas linhas pretas contínuas (limites da pluma) e tracejadas (centro da pluma). Os eixos x e y representam, respectivamente, as direções Leste-Oeste e Norte-Sul. Pode-se observar que a pluma foi curvada para Noroeste em ambos os casos. Ao longo do caminho até o NFN, o processo de entranhamento de água levou ao aumento do diâmetro da pluma, chegando a 151 m (147 m) no Exp. CF-JAN (CF-JUL).

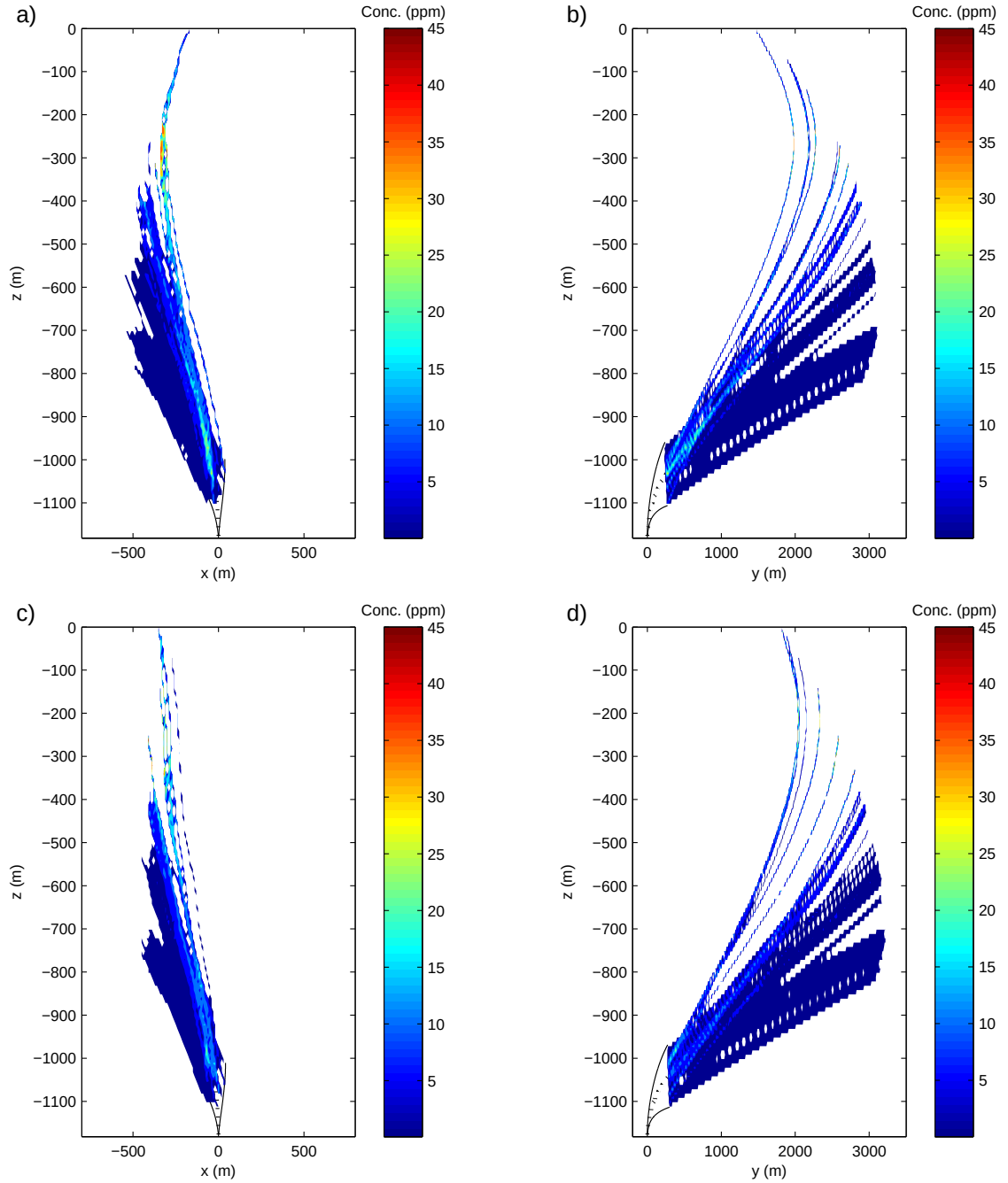
Na Figura 5.8, também estão ilustradas as concentrações máximas das gotículas de óleo após o NFN projetadas nas direções x-z e y-z no instante em que as primeiras partículas atingiram a superfície. No Exp. CF-JAN (Figuras 5.8a-b), o óleo começou a aflorar 2 h após o início da liberação. Localizadas nas regiões de maior concentração nas figuras, as gotículas maiores foram as primeiras a alcançarem a superfície, distantes do ponto de descarga ≈ 170 m para Oeste e ≈ 1500 m para o Norte. As partículas menores, que estão situadas nas regiões de menor concentração, continuaram seu deslocamento de forma mais lenta ao longo da coluna de água, sofrendo um efeito mais prolongado do meio.

No Exp. CF-JUL (Figuras 5.8c-d), as primeiras gotículas de óleo atingiram a superfície $2,15$ h após a descarga. O afloramento em superfície estava distante do ponto de descarga 343 m para Oeste e 1825 m para Norte. Comparando com os perfis observados no Exp. CF-JAN (Figuras 5.8a-b) para esse mesmo momento, já é possível observar algumas diferenças no comportamento do óleo devido à influência das correntes oceânicas. O ponto de liberação dos

experimentos no Campo de Frade estava localizado nas proximidades da plataforma continental em uma profundidade onde há atuação da Corrente de Contorno Oeste Intermediária. Na direção x (Figuras 5.8a-c), as gotículas de óleo adquiriram uma trajetória em direção à costa (x-negativo) até atingirem $z \approx -300$ m. Acima dessa profundidade, a velocidade horizontal u_a inverteu o sentido no dia 01/01/2016 (Figura 5.5a), passando a seguir para Leste e deslocando o óleo para regiões próximas ao local de descarga na direção x. No dia 01/07/2016 (Figura 5.6a), essa inversão não foi observada e a trajetória do óleo permaneceu em direção à costa ao longo de toda coluna de água. Na direção y, o comportamento da velocidade horizontal v_a em 01/01/2016 (Figura 5.5b) e 01/07/2016 (Figura 5.6b) ao longo da coluna de água foi semelhante. Assim, não foram observadas diferenças significativas entre os perfis de CF-JAN e CF-JUL (Figuras 5.8b-d): deslocamento na direção y-positiva, seguindo o ramo da CCOI com orientação para o Norte até o nível de ≈ -300 m, acima do qual é observada uma mudança para a direção y-negativa acompanhando a Corrente do Brasil.

Nos dois experimentos, as menores gotículas de óleo ($d_{go,0} = 1$ mm) alcançaram a superfície $6,7$ h após o início das simulações. Os perfis de concentração máxima projetada após o NFN nas direções x-z e y-z para o momento em que todas as gotículas liberadas pelo primeiro VC emergiram estão ilustrados na Figura 5.9. É possível verificar o comportamento de todas as partículas para Noroeste até $z \approx -300$ m nos dois casos. O distanciamento máximo em relação ao local de descarga também foi atingido nessa profundidade em ambas as direções x e y, acima da qual o óleo seguiu para Sudeste e Sudoeste, respectivamente, nos Exps. CF-JAN e CF-JUL.

Figura 5.8 - Perfis da pluma e das gotículas de óleo para os Exps. CF-JAN e CF-JUL em ≈ 2 h.



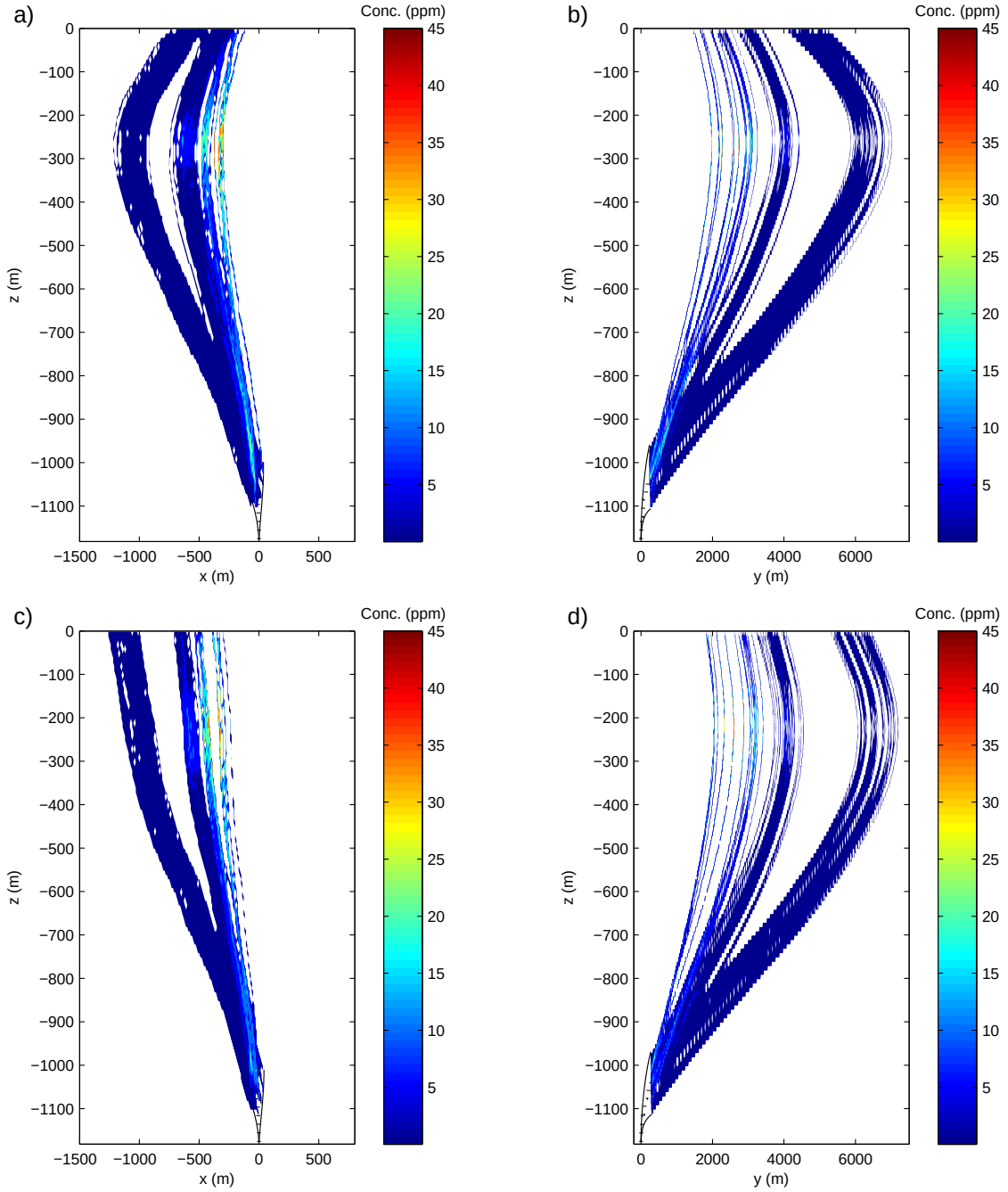
Esses perfis ilustram o instante em que as gotículas atingiram a superfície: o centro e os limites da pluma são representados, respectivamente, pelas linhas pretas contínuas e tracejadas; a concentração máxima de óleo após o NFN pelas isolinhas expressas em ppm. Direção x-z: a) Exp. CF-JAN; c) Exp. CF-JUL. Direção y-z: b) Exp. CF-JAN; d) Exp. CF-JUL. Os experimentos estão descritos na Tabela 5.1.

Fonte: Produção do autor.

As diferenças existentes nas trajetórias do óleo devem-se aos tamanhos das gotículas. Como visto na Seção 3.2, o deslocamento das partículas após o NFN é diretamente determinado por sua velocidade de ascensão individual e, consequentemente, por seu diâmetro. Assim, quanto menor o tamanho das gotículas, menor sua velocidade vertical e maior o tempo gasto para sua chegada em superfície, o que aumenta a possibilidade de serem deslocadas para regiões distantes da origem do vazamento. No Exp CF-JAN (Figura 5.9a-b), aquelas com diâmetro inicial entre 5-8 mm tiveram w_{go} variando entre $10,9$ - $13,7$ cm/s e apresentaram comportamentos semelhantes: ao longo da coluna de água, deslocamento máximo de 330 m (2200 m) para Oeste (Norte) do ponto de liberação, retornando para $x \approx -170$ m ($y \approx 1700$ m) ao atingir a superfície. Já as gotículas menores ($d_{go,0} = 1$ mm) apresentaram $w_{go} \approx 2,3$ cm/s e foram as últimas a emergir. Ao longo de sua trajetória, alcançaram até $x = -1200$ m ($y = 6500$ m), mas afloraram na superfície em torno de $x = -550$ m ($y = 4500$ m).

Entretanto, no Exp. CF-JUL, todas as gotículas seguiram para Oeste durante sua ascensão na direção x (Figura 5.9c), diferentemente do que aconteceu no Exp. CF-JAN (Figura 5.9a). Aquelas com $d_{go,0} = 5$-8 mm tiveram um comportamento semelhante, distanciando-se no máximo 377 m do local do vazamento. As partículas com $d_{go,0} = 1$ mm, como ascendem de forma lenta, sofreram uma maior influência do ambiente, atingindo a superfície entre -1200 m $< x < -1000$ m. Na direção y (Figura 5.9d), as gotículas desenvolveram uma trajetória semelhante àquela do Exp. CF-JAN (Figura 5.9b): deslocamento inicial para Norte, invertendo para Sul acima de $z \approx -300$ m. As partículas maiores ($d_{go,0} = 5$-8 m) atingiram $y = 2233$ m, mas afloraram em superfície entre 1800 m $< y < 2100$ m. Aquelas com menor diâmetro ($d_{go,0} = 1$ mm) foram mais afastadas do ponto de descarga: emergiram entre 5300 m $< y < 6400$ m, chegando a alcançar 7100 m em $z \approx -300$ m.

Figura 5.9 - Perfis da pluma e das gotículas de óleo para os Exps. CF-JAN e CF-JUL em $6,7$ h.



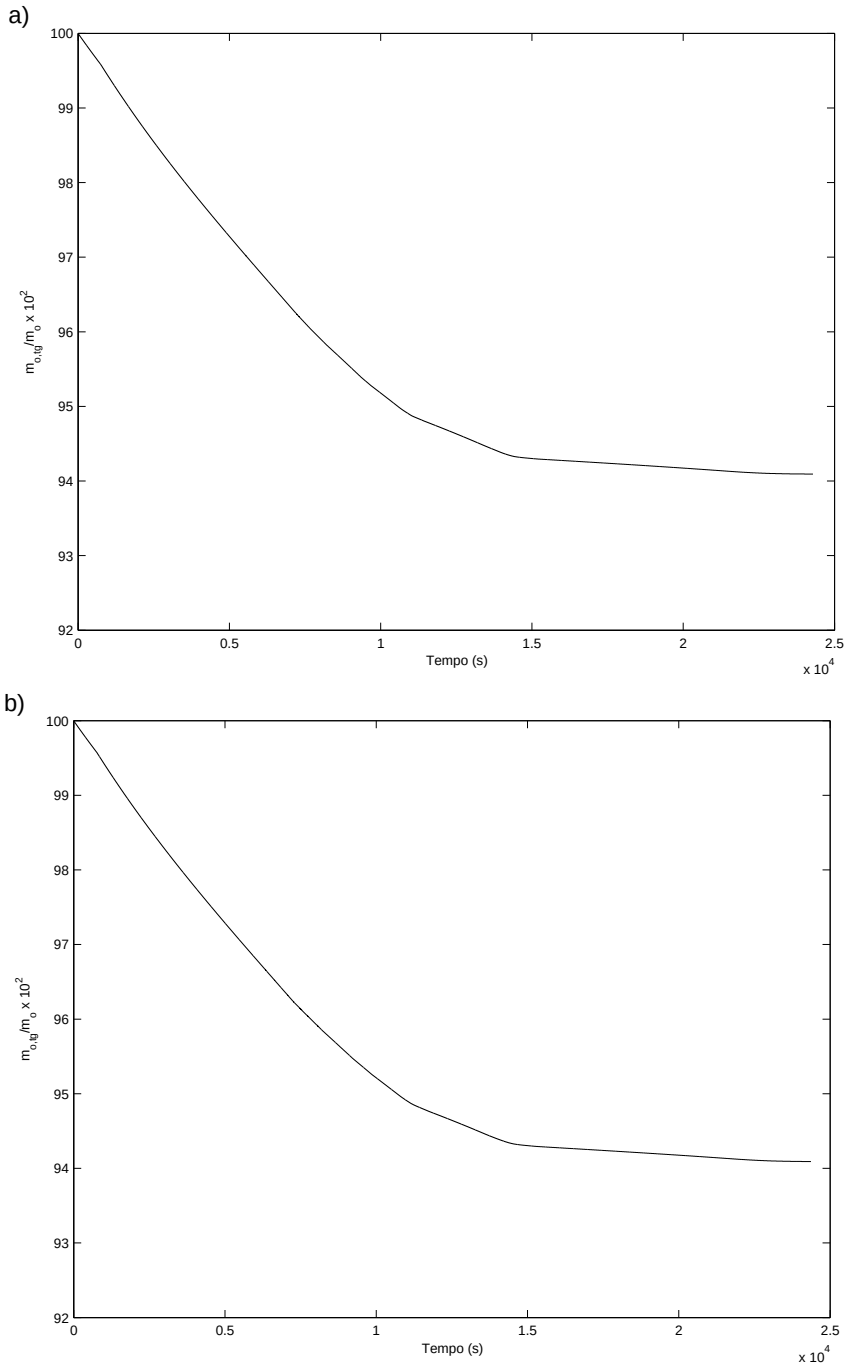
Como na Figura 5.8, porém para o instante em que todas as gotículas do primeiro VC atingiram a superfície.

Fonte: Produção do autor.

Ao longo de sua trajetória, parte do óleo é dissolvido, liberando no ambiente componentes que podem ser prejudiciais para a vida marinha. Na Figura 5.10, está ilustrada a dissolução do óleo correspondente ao primeiro VC durante sua jornada até a superfície para os Exps. CF-JAN (Figura 5.10a) e CF-JUL (Figura 5.10b). A razão entre a massa que permanece na forma de gotícula ao longo do tempo e a massa inicial foi computada para um intervalo de tempo de $6,7$ h, que corresponde ao tempo gasto para que todo o óleo liberado no primeiro VC alcance a superfície. Para esse período, nota-se que o perfil da dissolução foi praticamente igual para ambos os experimentos e ≈ 6% da massa inicial do óleo foram dissolvidas.

Ao longo das curvas mostradas nas Figuras 5.10a-b, podem ser encontrados dois momentos em que houve mudança abrupta na inclinação. Essas alterações estavam relacionadas com a chegada de gotículas em superfície: como o modelo numérico acompanhou as partículas apenas ao longo da coluna de água, a dissolução deixou de ser contabilizada para o montante de óleo que atingiu a superfície. Em $t \approx 11440$ s (11750 s), a taxa de dissolução sofreu uma primeira alteração no Exp. CF-JAN (CF-JUL) quando as gotículas com diâmetro inicial entre 3-8 mm emergiram e pararam de ser dissolvidas pelo modelo. Após esse tempo, permaneceram na coluna de água apenas as partículas com $d_{go,0} = 1$-2 mm, que correspondiam inicialmente a ≈ 34% da massa de óleo. A partir de $t \approx 14370$ s ($t = 14650$ s), observa-se a segunda alteração no perfil da Figura 5.10a (Figura 5.10b). A perda de massa de óleo para o meio tornou-se mínima quando a dissolução passou a ser contabilizada apenas para as gotículas com $d_{go,0} = 1$ mm (≈ 5% da massa inicial).

Figura 5.10 - Variação temporal da massa total de óleo durante os Exps. CF-JAN e CF-JUL devido ao processo de dissolução.



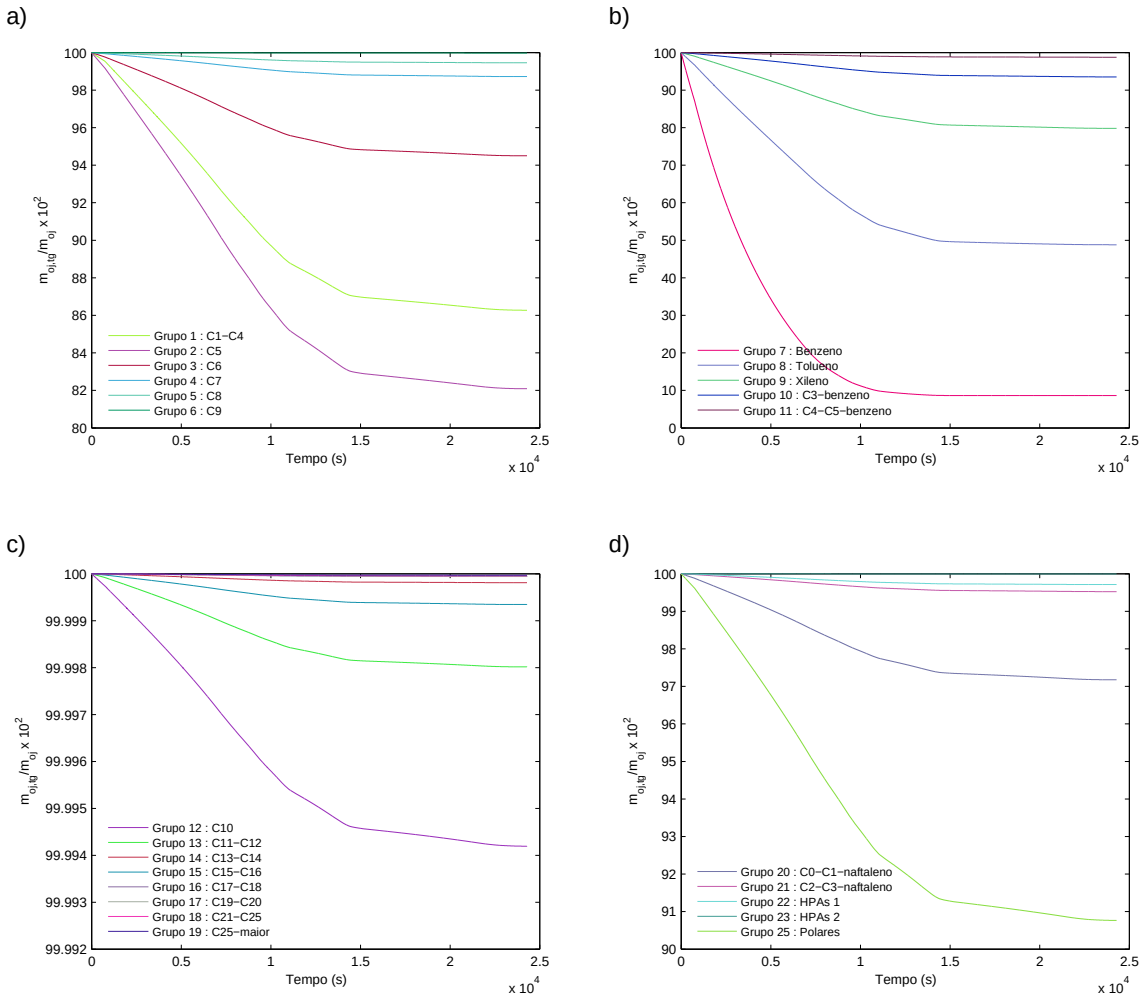
Razão entre a massa de óleo na forma de gotícula ($m_{o,tg}$) e a massa inicial (m_o) para as gotículas pertencentes ao primeiro VC ao longo de $6,7$ h: a) Exp. CF-JAN; b) Exp. CF-JUL.

Fonte: Produção do autor.

A fração mássica de cada pseudo-componente do óleo que permaneceu na gotícula também foi contabilizada e está ilustrada nas Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente, para os Exps. CF-JAN e CF-JUL. A redução de massa do pseudo-componente "j" em relação a sua massa inicial foi acompanhada ao longo de $6,7$ h, enquanto havia alguma gotícula do primeiro VC na coluna de água. É possível observar que os compostos mais solúveis em água vão sendo perdidos para o meio durante a ascensão das gotículas, tornando o óleo enriquecido com os compostos menos solúveis. Assim, o óleo vai alterando suas características ao longo de sua trajetória.

Para todos os grupos, a curva obtida para o Exp. CF-JAN foi aproximadamente a mesma encontrada no Exp. CF-JUL. Os hidrocarbonetos saturados com no máximo 9 átomos de carbono em sua estrutura molecular foram inseridos nos grupos 1-6. Em $6,7$ h, enquanto a perda de massa do grupo 2 foi de 18%, a do grupo 6 foi praticamente desprezível ($0,02$%) (Figuras 5.11a e 5.12a). As classes 7-11 representaram os hidrocarbonetos aromáticos mononucleares. São os pseudo-componentes com as maiores solubilidades em água, com destaque para o grupo do benzeno (grupo 7), que perdeu ≈ 91% de sua massa para o meio no intervalo de tempo analisado (Figuras 5.11b e 5.12b). Nas Figuras 5.11c e 5.12c, pode-se visualizar o perfil da dissolução dos hidrocarbonetos com 10 ou mais átomos de carbono (grupos 12-19), os quais são praticamente insolúveis em água. Nas Figuras 5.11d e 5.12d, são mostrados perfis de dissolução para as classes 20-25, com exceção do grupo 24 (fenóis) que não foi considerado da composição inicial do óleo. Nos grupos 20-23, foram inseridos os hidrocarbonetos poliaromáticos, cuja perda de massa para o meio não ultrapassou 3% em $6,7$ h. Os compostos polares foram representados no grupo 25 e apresentaram uma dissolução de $9,2$% nesse intervalo de tempo.

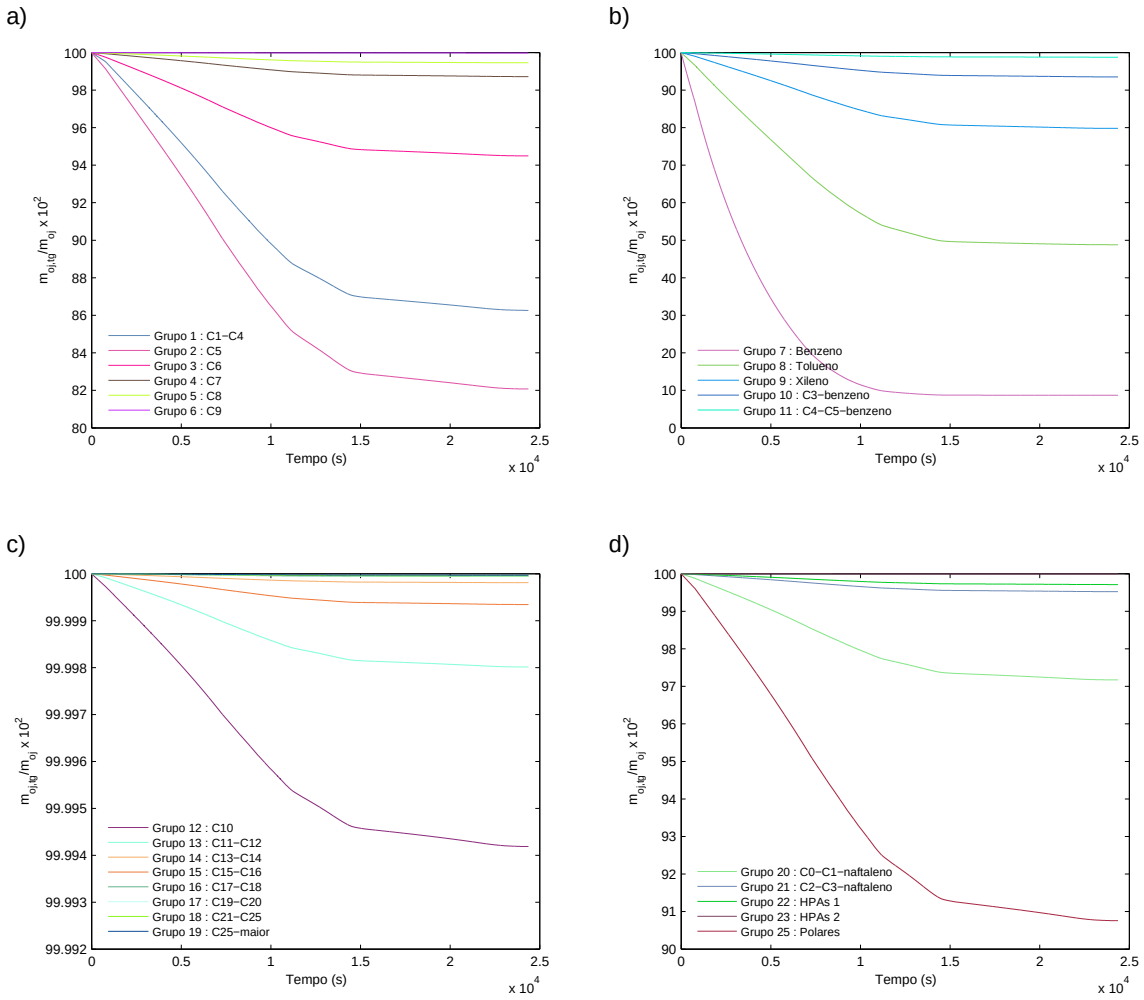
Figura 5.11 - Variação temporal da massa de óleo por componente durante o Exp. CF-JAN.



Razão entre a massa do componente "j" na forma de gotícula ($m_{oj,tg}$) e sua massa inicial (m_{oj}) para as gotículas pertencentes ao primeiro VC ao longo de $6,7$ h.

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.12 - Variação temporal da massa de óleo por componente durante o Exp. CF-JUL.



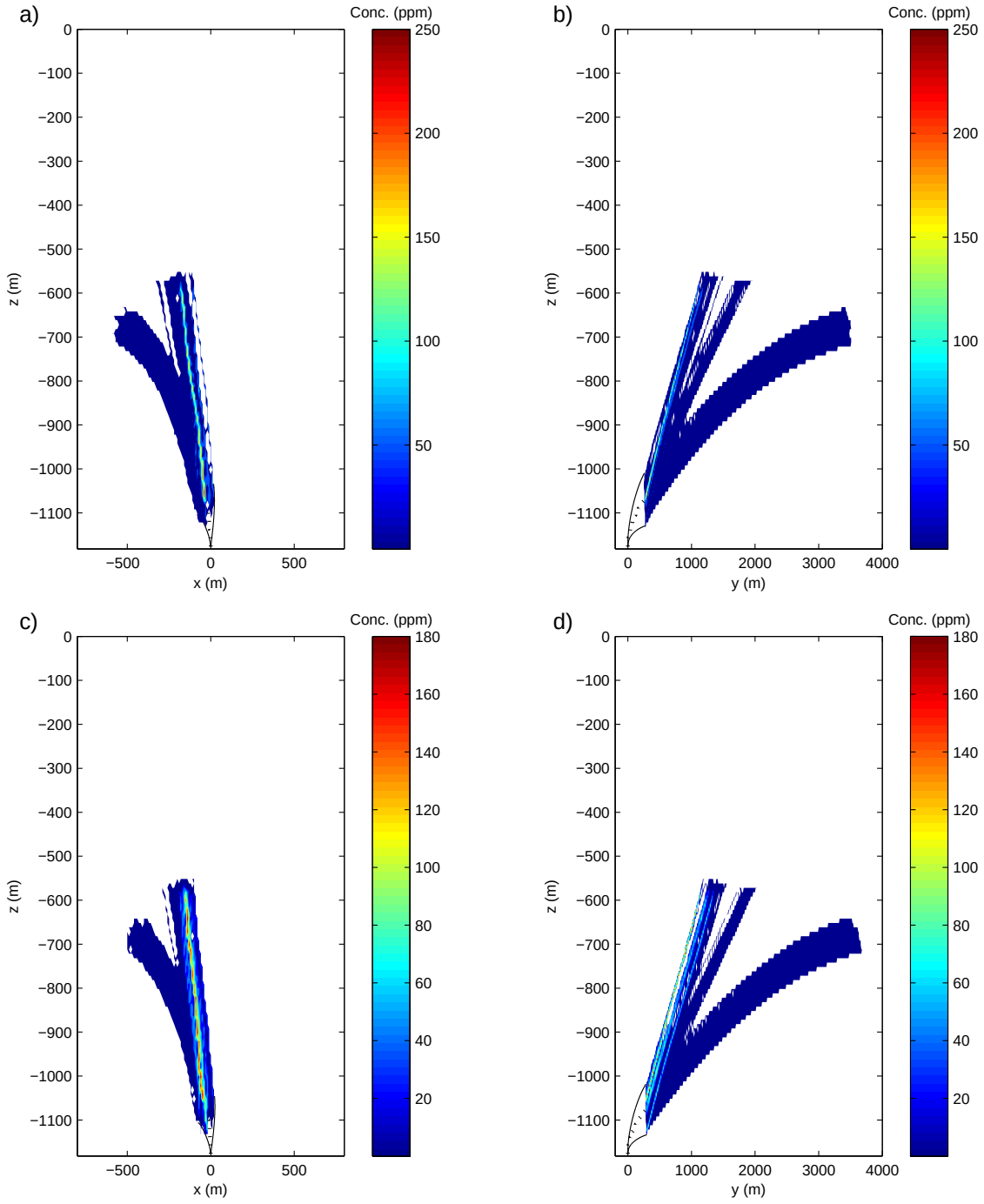
Como na Figura 5.11.

Fonte: Produção do autor.

Os perfis das concentrações máximas de gás, estando ou não na forma de hidrato, projetadas após o NFN nas direções x-z e y-z para os Exps. CF-JAN e CF-JUL estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 5.13a-b e 5.13c-d até instante em que todo o gás liberado no primeiro VC foi dissolvido no meio. Em ambos os experimentos, é possível observar que as bolhas seguiram a direção das correntes oceânicas, sendo deslocadas para Noroeste. Ao longo da coluna de água, o gás foi completamente dissolvido e as bolhas não atingiram a superfície, alcançando no máximo $z \approx -545$ m.

Apresentando maior velocidade de ascensão, as bolhas com diâmetro inicial entre 4-9 mm, que podem ser visualizadas nas regiões de maior concentração das figuras, rapidamente foram deslocadas para a região desfavorável à estabilidade de hidrato (acima de $z \approx -570$ m), dando início à decomposição dos cristais. As bolhas de menor tamanho ($d_{bg,0} = 1$ mm), localizadas nas regiões de menor concentração, ascenderam lentamente, sofrendo maior influência das correntes oceânicas. No Exp. CF-JAN (Figuras 5.13a-b), as maiores partículas deslocaram-se no máximo 212 m (1369 m) para Oeste (Norte) do ponto de liberação. Já as menores apresentaram deslocamento máximo na direção x-negativa (y-positiva) de ≈ 586 m (≈ 3520 m), sendo o gás completamente dissolvido em $z \approx -680$ m em um intervalo de $2,31$ h. Os resultados do Exp. CF-JUL (Figuras 5.13c-d) mostraram que as bolhas maiores também permaneceram próximas ao ponto de descarga, tendo um deslocamento máximo de 192 m (1444 m) para Oeste (Norte). Já as menores bolhas ($d_{bg,0} = 1$ mm) não ultrapassaram $z = -634$ m e a completa dissolução de seus cristais de hidrato ocorreu $2,33$ h após o início da liberação, distante no máximo 500 m (3689 m) para Oeste (Norte).

Figura 5.13 - Perfis da pluma e das bolhas de gás-hidrato para os Exps. CF-JAN e CF-JUL em $\approx 2,3$ h.



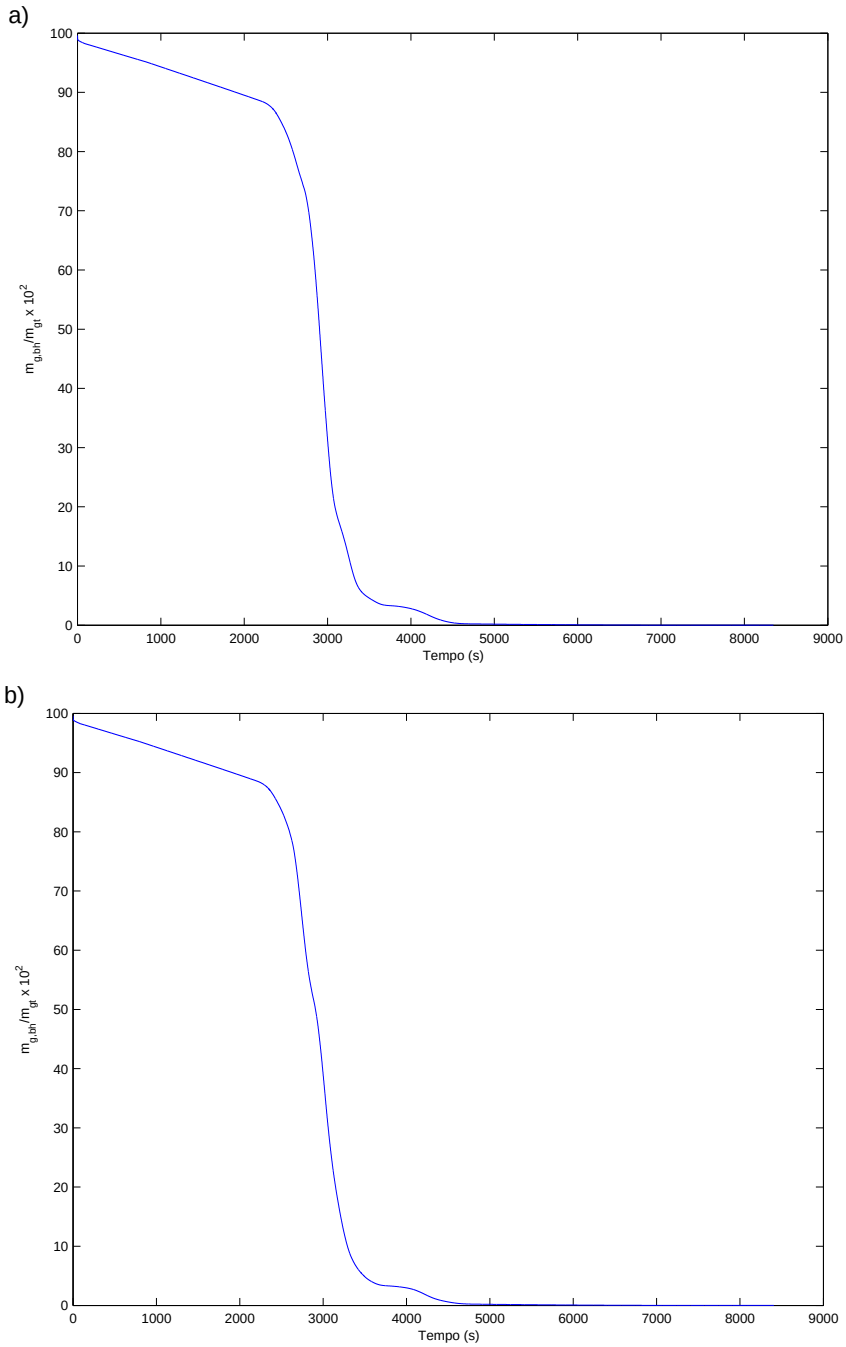
Esses perfis mostram o instante em que todo o gás liberado no primeiro VC foi dissolvido no meio: o centro e os limites da pluma são representados, respectivamente, pelas linhas pretas contínuas e tracejadas; a concentração máxima de gás, estando ou não na forma de hidrato, após o NFN pelas isolinhas expressas em ppm. Direção x-z: a) Exp. CF-JAN; c) Exp. CF-JUL. Direção y-z: b) Exp. CF-JAN; d) Exp. CF-JUL.

Fonte: Produção do autor.

A perda de massa de gás para o ambiente foi acompanhada até o instante em que todo gás pertencente ao primeiro VC foi totalmente dissolvido. A variação temporal da quantidade de massa de gás que permaneceu na bolha (estando ou não na forma de hidrato) em relação à massa inicial liberada no primeiro VC está ilustrada nas Figuras 5.14a e 5.14b, respectivamente, para os Exps. CF-JAN e CF-JUL. É possível observar que os dois perfis são semelhantes.

A partir de 2400 s (2330 s), a taxa de dissolução do gás do Exp. CF-JAN (CF-JUL) cresceu consideravelmente, como consequência da chegada de bolhas em níveis desfavoráveis à estabilidade do hidrato. Como visto na Seção 2.3.2, o processo de dissolução do hidrato possui a transferência de massa como mecanismo-chave e ocorre quando, apesar das condições de temperatura e pressão são favoráveis à presença de hidrato, o meio ainda não está saturado com gás dissolvido. Já a decomposição do hidrato tem início quando a temperatura e a pressão do meio são inadequadas à estabilidade do hidrato, sendo controlada pela transferência de calor. Como a taxa de transferência de calor é maior em relação à de massa, a taxa de hidrato decomposto acaba sendo maior que a de hidrato dissolvido. Dessa forma, quando as bolhas atingiram níveis acima de -570 m, iniciou-se o processo de decomposição de hidrato, aumentando rapidamente a quantidade de gás perdida para o meio. A partir de 3690 s ($t = 3770$ s), a taxa de dissolução de gás sofreu nova alteração quando os cristais de hidrato sobre as bolhas com $d_{bg,0} = 3$-9 mm, que representavam ≈ 93% da massa de gás inicial, foram completamente decompostos no meio. Uma nova mudança no perfil da curva é observada em $t \approx 3900$ s ($t \approx 3970$ s) quando as bolhas com $d_{bg,0} = 2$ mm alcançaram a região desfavorável à estabilidade do hidrato e seus cristais começaram a se decompor. A partir de 4700 s (4770 s), apenas as menores bolhas ($d_{bg,0} = 1$ mm) permaneceram ascendo na coluna de água, sendo dissolvidas por completo em $t = 8348$ s ($t = 8410$ s).

Figura 5.14 - Variação temporal da massa de gás durante os Exps. CF-JAN e CF-JUL devido ao processo de dissolução.



Razão entre massa de gás que permanece na bolha ($m_{g,bh}$), estando ou não na forma de hidrato, e a massa inicial (m_{gt}) para as bolhas pertencentes ao primeiro VC ao longo de $\approx 2,3$ h: a) Exp. CF-JAN; b) Exp. CF-JUL.

Fonte: Produção do autor.

5.3.3 Campo de Lula - Circulação Oceânica

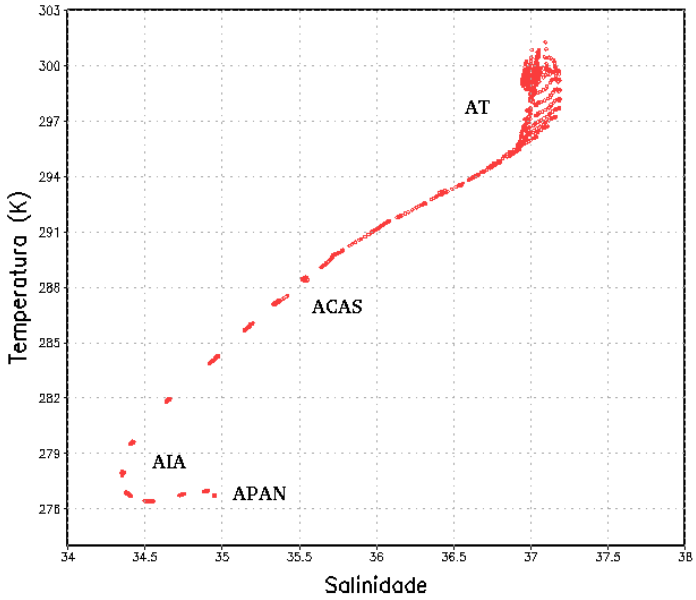
No Campo de Lula, as características da circulação oceânica foram analisadas para os meses de Janeiro/2016 e Julho/2016 nas proximidades do ponto de descarga dos Exps. CL-JAN e CL-JUL (Poço PLLBS), com localização 25,1872° S / 42,9208° O, na profundidade de $2213,0$ m.

O diagrama espalhado T_a-S_a para a coluna de água acima do poço PLLBS está ilustrado na Figura 5.15 para os meses de Janeiro/2016 e Julho/2016. Ao longo desses dois meses, foi possível verificar a presença de quatro massas de água: Água Tropical, Água Central do Atlântico Sul, Água Intermediária Antártica e Água Profunda do Atlântico Norte. O espalhamento acentuado da AT como resposta às variações atmosféricas na superfície do mar foi observado em Janeiro/2016 (Figura 5.3a), enquanto que em Julho/2016 (Figura 5.3b) o comportamento foi mais discreto. Na sequência, nota-se a ACAS em ambas as figuras, com sua grande amplitude de T_a e S_a na região da picnoclina. Subjacente à ACAS, os mínimos valores de salinidade mostraram a região ocupada pela AIA. Uma tendência de crescimento nos valores de T_a e S_a apresentada pela camada de água próxima ao fundo do mar nos dois meses analisados caracterizou a presença da APAN.

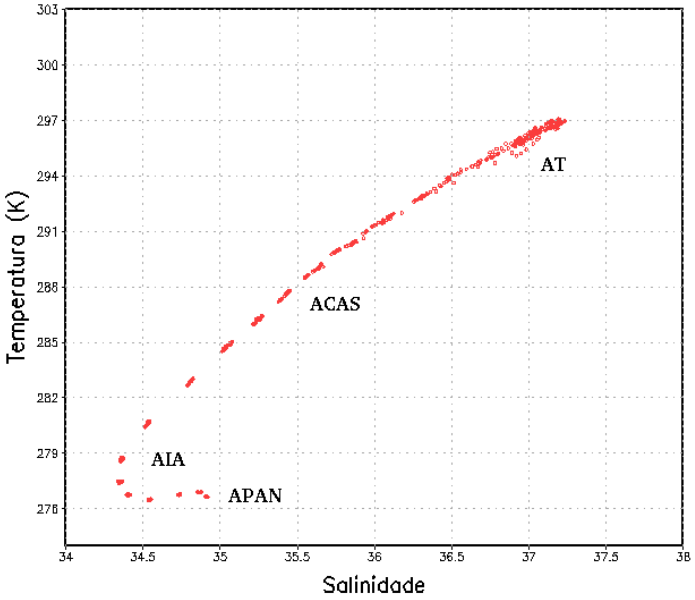
Na Figura 5.16, são mostrados os perfis verticais médios de temperatura, salinidade e densidade acima do poço PLLBS para os dias 01/01/2016 e 01/07/2016. O efeito da sazonalidade na região pode ser verificado nos primeiros 100 m da coluna de água ao comparar o comportamento apresentado pelas variáveis nos dois meses. Em superfície, os valores de temperatura (salinidade) em Janeiro/2016 (Figura 5.16a) atingiram $300,9$ K (37) e decaíram para $295,2$ K ($36,9$) na profundidade de $109,7$ m, o que levou a densidade a variar, respectivamente, entre 1024 kg/m^3 e $1025,6$ kg/m^3. No mês de Julho/2016 (Figura 5.16b), os perfis verticais de temperatura, salinidade e densidade permaneceram praticamente constantes nesse mesmo intervalo de profundidade, com valores, respectivamente, em torno de $296,8$ K, $37,2$ e $1025,4$ kg/m^3.

Figura 5.15 - Diagrama espalhado temperatura-salinidade para o Campo de Lula.

a)



b)



Médias diárias de temperatura e salinidade ao longo da coluna de água em 25,1872° S / 42,9208° O, referente aos meses de: a) Janeiro/2016 ; b) Julho/2016. Os dados são provenientes do sistema *Mercator Ocean*, obtidos a partir de Copernicus (2017a).

Fonte: Produção do autor.

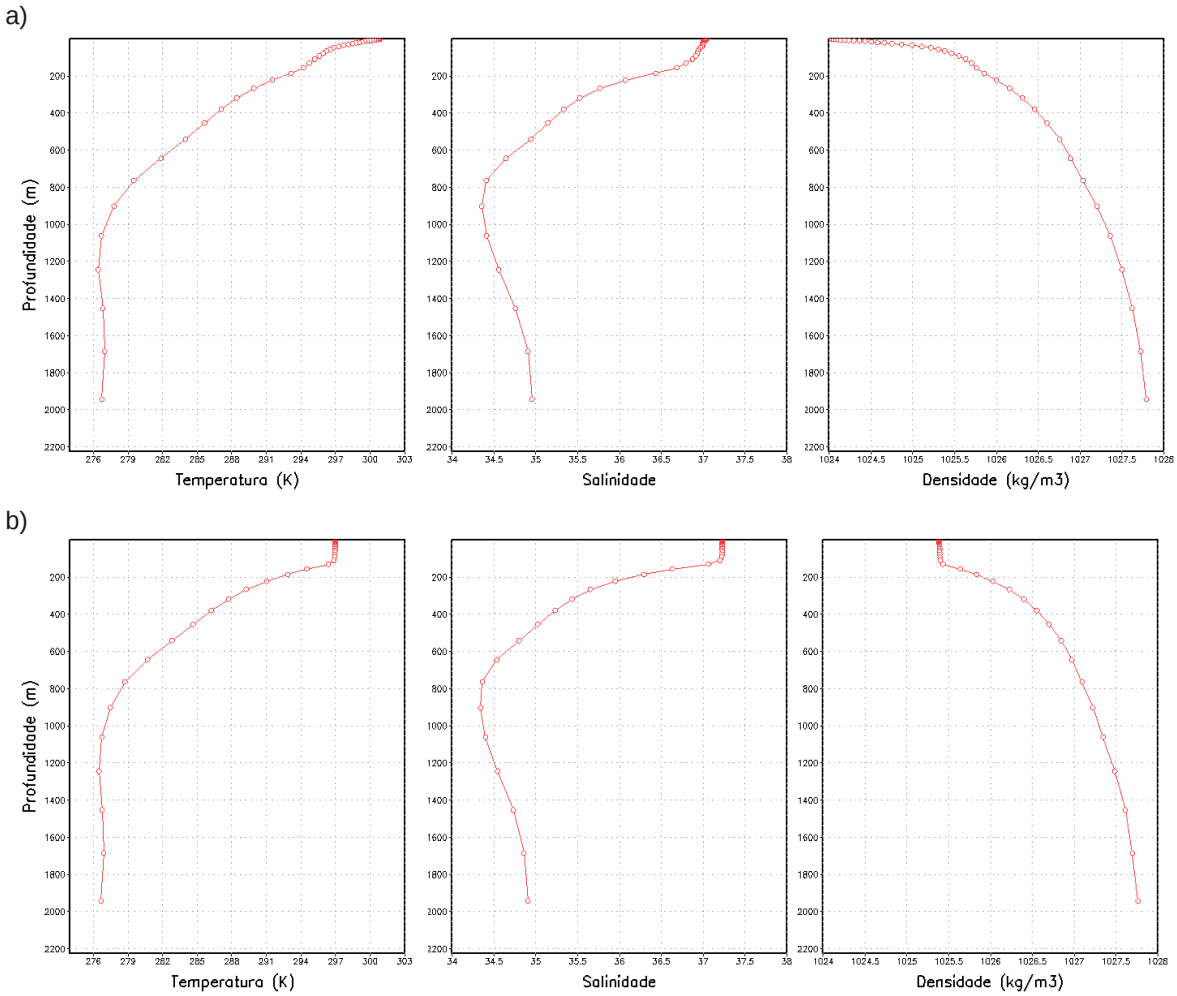
A presença da AT prevaleceu até a profundidade de -186 m no 01/01/2016 (Figura 5.16a), com temperaturas (salinidades) acima de 293 K $(36,4)$. Em Julho/2016 (Figura 5.16b), apresentou-se mais estreita, atingindo até -155 m com valores de $T_a > 294,5$ K e $S_a > 36,6$. A partir dessas profundidades, observou-se um aumento nos gradientes verticais de temperatura, salinidade e densidade, caracterizando uma interface AT-ACAS em torno de $\rho_a = 1025,8$ kg/m^3 ($\rho_a = 1025,6$ kg/m^3) no período de verão (inverno). Os altos gradientes verticais encontrados na região da ACAS foram decaindo a partir de -640 m (-540 m), evidenciando uma interface ACAS-AIA. Na camada ocupada pela AIA, foram observados os mínimos de salinidade ($\approx 36,3$) em -900 m nos dois dias. A partir de -1062 m, os valores de S_a apresentaram novamente um crescimento, sugerindo uma interface AIA-APAN em $\rho_a = 1027,35$ kg/m^3.

A estrutura vertical da circulação oceânica na região da Bacia de Santos também foi analisada nas proximidades do poço PLLBS para os períodos de verão e inverno, verificando-se o comportamento das velocidades zonal e meridional ao longo da coluna de água.

Na Figura 5.17, estão ilustradas as médias diárias de u_a e v_a na coluna vertical acima do poço PLLBS para o mês de Janeiro/2016. As direções Leste-Oeste e Norte-Sul correspondem, respectivamente, aos valores positivo-negativo de u_a e v_a. Durante a primeira quinzena de Janeiro/2016, a componente zonal apresentou um deslocamento na direção Leste nos primeiros 500 m, invertendo-se para Oeste no restante do mês devido ao corredor de vórtices existente na Bacia de Santos. As intensidades em superfície variaram entre $-0,26$ m/s $< u_a < 0,17$ m/s. Nos níveis intermediários e profundos, prevaleceu a direção Oeste, com magnitude máxima de $0,085$ m/s em -640 m, caindo para uma média de $v_a = -0,02$ m/s em -1600 m.

O padrão de vórtices encontrado na Bacia de Santos também resultou em mudanças na direção de v_a ao longo de Janeiro/2016. Nos primeiros 800 m, a corrente meridional deslocou-se inicialmente para Sul, modificando para Norte no decorrer do mês. Em superfície, os valores de v_a ficaram entre $-0,15$ m/s e $0,17$ m/s. Nos níveis intermediários, a amplitude máxima foi observada em -760 m ($-0,04$ m/s $< u_a < 0,08$ m/s). A presença de meandros também pôde ser percebida nos níveis profundos, provocando inversões Norte-Sul no sentido da componente meridional, sendo as maiores variações na intensidade de v_a (entre $-0,03$ m/s e $0,04$ m/s) encontradas na profundidade de -1250 m.

Figura 5.16 - Perfis verticais de temperatura, salinidade e densidade para o Campo de Lula.

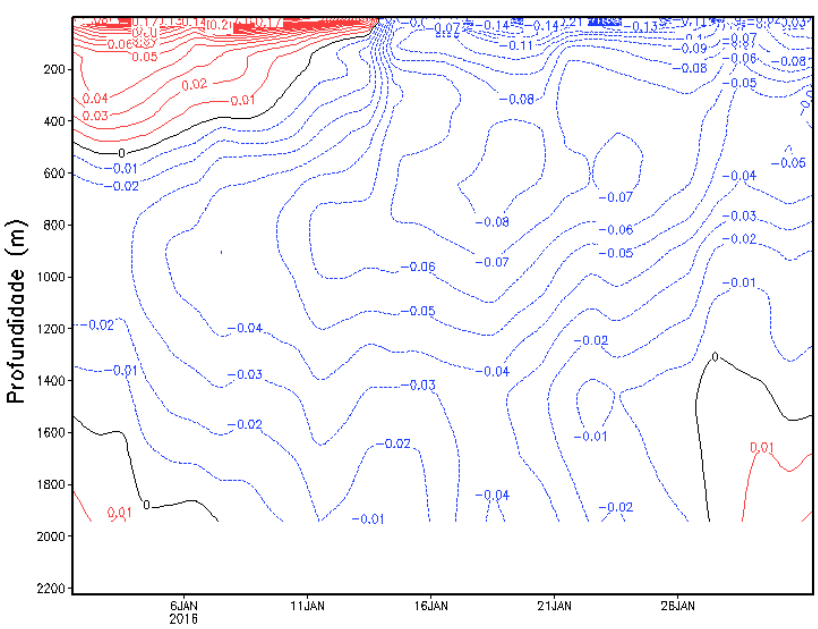


Médias diárias de temperatura (esquerda), salinidade (centro) e densidade (direita) ao longo da coluna de água em 25,1872° S / 42,9208° O nos dias: a) 01/01/2016 ; b) 01/07/2016. Os dados de T_a e S_a são provenientes do sistema *Mercator Ocean*, obtidos a partir de Copernicus (2017a), enquanto que os valores de ρ_a forma computados utilizando a Equação Internacional de Estado da Água do Mar (UNESCO, 1981).

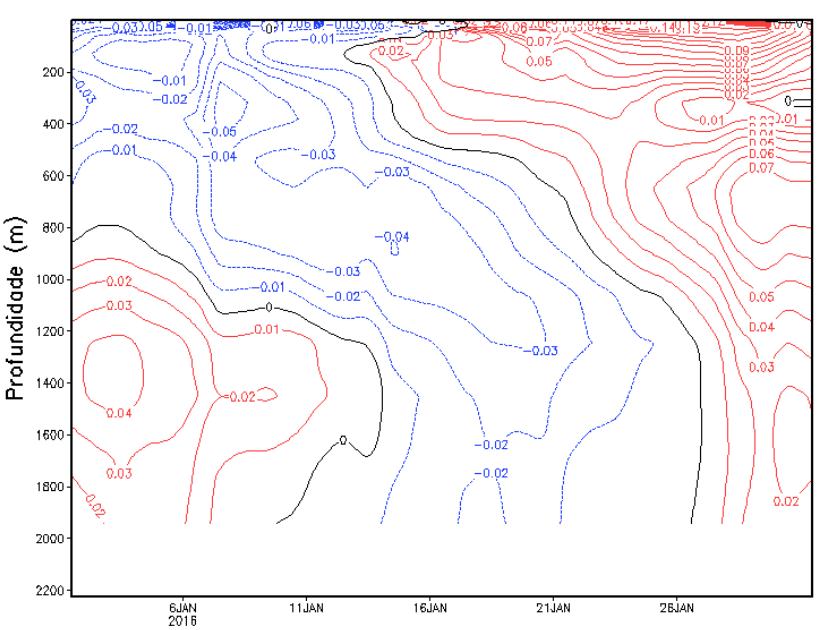
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.17 - Evolução temporal das velocidades zonal e meridional no Campo de Lula para Janeiro/2016.

a)



b)



Médias diárias [m/s] ao longo da coluna de água em 25,1872° S/ 42,9208° O: a) u_a ; b) v_a. Os dados são provenientes do sistema *Mercator Ocean*, obtidos a partir de Copernicus (2017a).

Fonte: Produção do autor.

As médias diárias de u_a e v_a na vertical acima do poço PLLBS são ilustradas na Figura 5.18 para o mês de Julho/2016. Diferente do comportamento apresentado no mês de Janeiro/2016 (Figura 5.17a), a componente zonal praticamente não sofreu mudança de sentido nos primeiros 1000 m da coluna de água em Julho/2016 (Figura 5.18a), seguindo para Oeste ao longo de todo o mês. Em superfície, u_a atingiu a magnitude máxima de $0,125$ m/s, enquanto que, em níveis intermediários, os valores não ultrapassaram a magnitude $0,075$ m/s. Abaixo de -1000 m, as inversões Leste-Oeste provocadas por variações no meandramento do escoamento profundo foram observadas, com $-0,02$ m/s $< u_a < 0,027$ m/s.

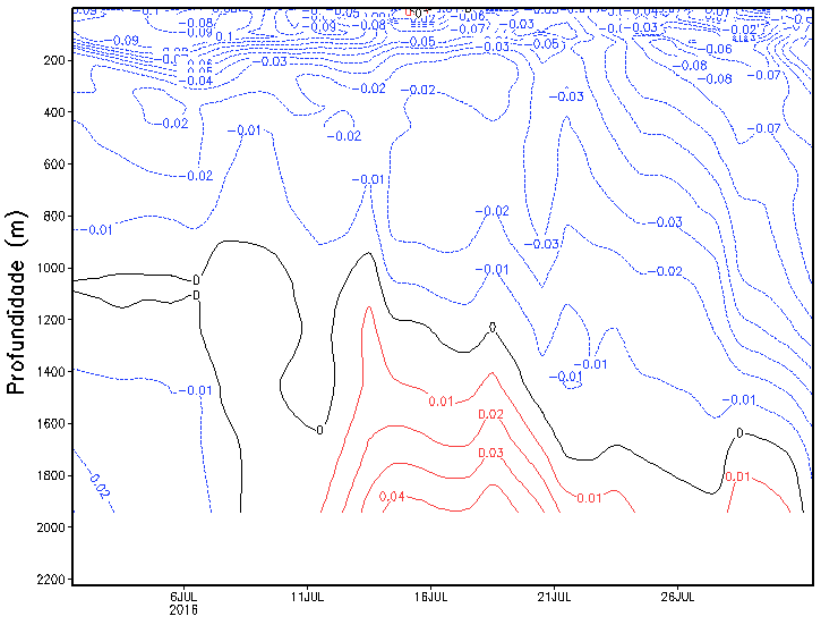
Semelhante ao ocorrido em Janeiro/2016 (Figura 5.17b), a velocidade meridional do mês de Julho/2016 (Figura 5.18b) apresentou inversões de sentido Norte-Sul ao longo de toda coluna de água devido à atividade meandrante das correntes na região da Bacia de Santos. Os valores de v_a em superfície variaram entre $-0,23$ m/s e $0,14$ m/s, diminuindo de intensidade em direção ao fundo do mar. Nos níveis intermediários, a componente meridional apresentou as maiores amplitudes ($-0,037$ m/s $< v_a < 0,061$ m/s) na profundidade de -900 m, enquanto que, nas regiões profundas, a máxima variação de v_a foi observada em -1940 m ($-0,038$ m/s $< v_a < 0,039$ m/s).

Ao longo da latitude de 25,1872° S, o comportamento vertical da velocidade meridional está ilustrado nas Figuras 5.19a e 5.19b , respectivamente, para os dias 01/01/2016 e 01/07/2016. Nas duas figuras, observou-se o sentido para Sul da Corrente do Brasil bem estabelecido até a longitude de 44,25° O, desde a superfície até ≈ -400 m, apresentando os maiores valores de v_a nas proximidades da quebra da plataforma continental ($\approx$ 44,7° O). Subjacente à CB, notou-se um escoamento totalmente para Norte fluindo próximo ao talude continental com núcleo em torno de -800 m, caracterizando a presença da CCOI.

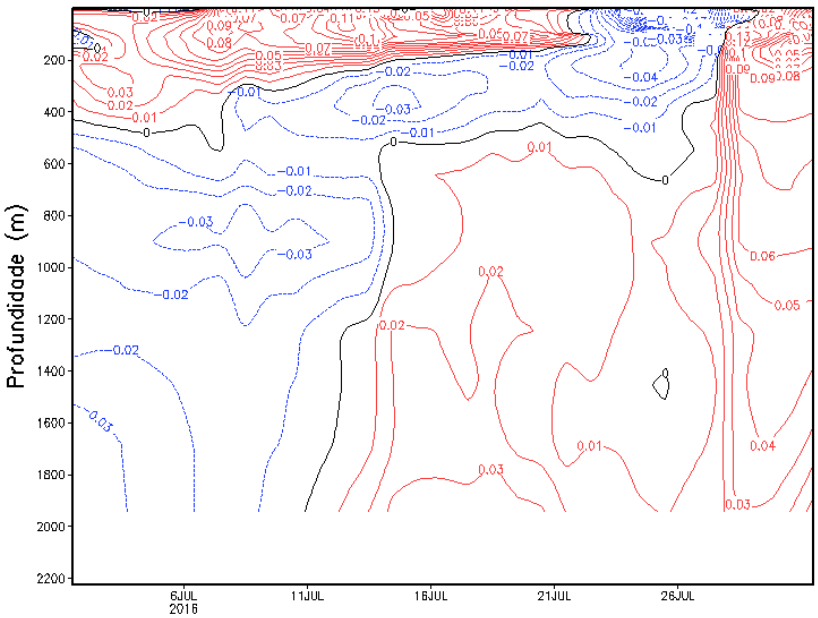
Nas Figuras 5.19a e 5.19b, verificou-se a presença do sistema CB-CCOI estendendo-se horizontalmente até 44,25° O. Seguindo em direção ao oceano, o comportamento da componente meridional tornou-se mais complexo, apresentando uma sucessão de mudanças em seu sentido ao longo de toda coluna de água. Essa sequência de inversões Norte-Sul da velocidade meridional observada nos dois dias ao longo da latitude de 25,1872° S evidenciou o escoamento da circulação oceânica na região da Bacia de Santos caracterizado pela presença de inúmeros vórtices. No dia 01/01/2016 (Figura 5.19a), o padrão de inversão não se mostrou bem definido verticalmente, quando comparado à estrutura obtida no dia 01/07/2016 (Figura 5.19b).

Figura 5.18 - Evolução temporal das velocidades zonal e meridional no Campo de Lula para Julho/2016.

a)



b)

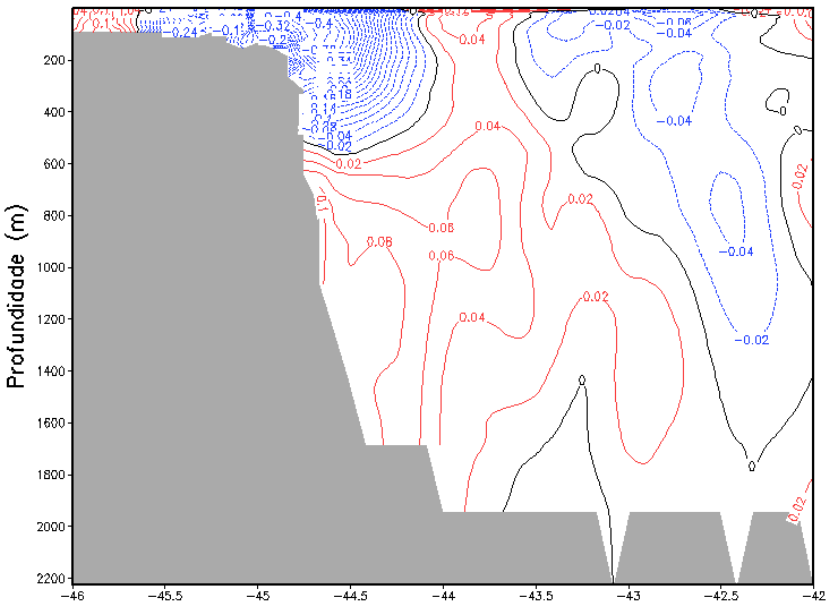


Como na Figura 5.17.

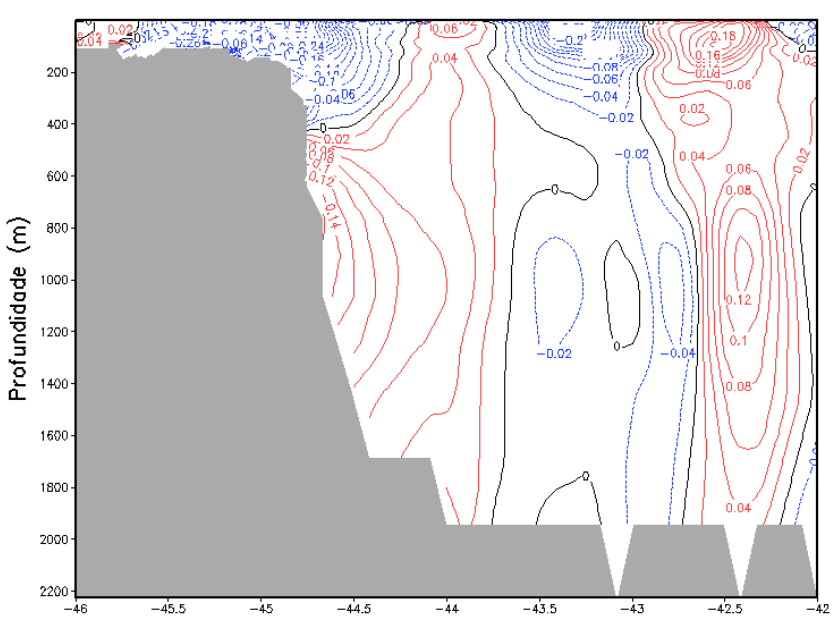
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.19 - Seção vertical da velocidade meridional v_a para o Campo de Lula.

a)



b)



Médias diárias de v_a [m/s] ao longo da coluna de água, fixando-se a latitude de 25,1872° S e percorrendo a longitude entre 42° O - 46° O, para os dias: a) 01/01/2016 ; b) 01/07/2016. Os dados são provenientes do sistema *Mercator Ocean*, obtidos a partir de Copernicus (2017a).

Fonte: Produção do autor.

5.3.4 Campo de Lula - Casos CL-JAN e CL-JUL

No Campo de Lula, foram simulados os experimentos CL-JAN e CL-JUL. A descarga do primeiro caso teve início em 01/01/2016 às 12:00h, sendo composta por $0,0519$ m^3/s de óleo e $17,07$ m^3/s de gás. No segundo caso, a liberação continha $0,0594$ m^3/s de óleo e $18,87$ m^3/s de gás, iniciando em 01/07/2016 às 12:00h. Em ambas as simulações, a pluma inicial não continha água e o ponto de descarga estava localizado em 25,1872° S / 42,9208° O, em um profundidade de $2213,0$ m.

O resultados dos dois experimentos mostraram que não houve escape de bolhas a partir da pluma e que os cristais de hidrato foram formados de imediato. Para o Exp. CL-JAN (CL-JUL), a pluma levou cerca de 891 s (943 s) para atingir o nível de flutuabilidade neutra ao ascender $\approx 640,6$ m ($\approx 646,5$ m). Na Figura 5.20, os perfis da pluma nas direções x-z e y-z, desde o ponto de descarga até o NFN ($z \approx -1600$ m), para os Exps. CL-JAN e CL-JUL são representados pelas linhas pretas contínuas (limites da pluma) e tracejadas (centro da pluma). É possível observar que a pluma ascendeu praticamente na vertical em ambos os casos, tendendo levemente para Nordeste no Exp. CL-JAN (Figuras 5.20a-b) e para Sudoeste no Exp. CL-JUL (Figuras 5.20c-d). O entranhamento de água foi aumentando o diâmetro da pluma ao longo do tempo, chegando a 240 m (260 m) no Exp. CL-JAN (CL-JUL).

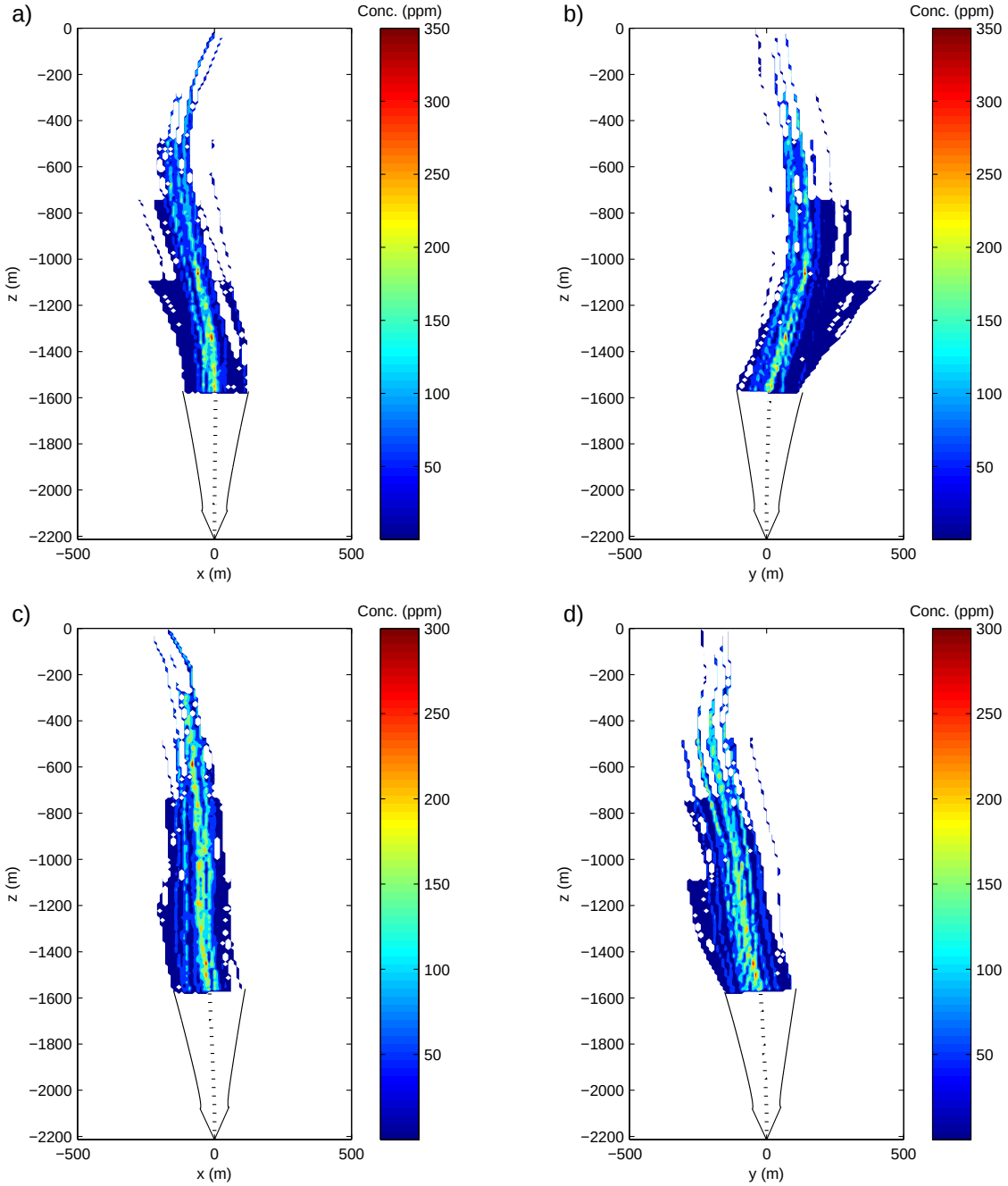
Na Figura 5.20, também estão ilustradas as concentrações máximas de óleo após o NFN projetadas nas direções x-z e y-z no momento em que as primeiras gotículas chegaram em superfície. Esse afloramento aconteceu cerca de $2,6$ h após o início da liberação em ambos os experimentos. Devido à influência das correntes oceânicas, observaram-se diferenças no deslocamento do óleo nos períodos de verão e inverno. Na direção x, as gotículas foram deslocadas para Oeste no Exp. CL-JAN (Figura 5.20a) até $z \approx -500$ m, seguindo a velocidade zonal negativa apresentada no dia 01/01/2016 (Figura 5.17a). Acima dessa profundidade, houve inversão no sentido de u_a e, por consequência, o óleo deslocou-se para Leste, alcançando a superfície em $x \approx 6,3$ m. Para o dia 01/07/2016 (Figura 5.18a), essa mudança de sentido da corrente não foi observada, o que levou o óleo a seguir em direção à costa (x-negativo) ao longo de toda coluna de água e aflorar em $x \approx -167,5$ m (Figura 5.20c). Na direção y, a corrente meridional apresentou valores positivos no dia 01/01/2016 (Figura 5.17b), invertendo o sentido acima de $z \approx -800$ m. Devido a esse perfil de v_a, as gotículas de óleo foram deslocadas inicialmente para Norte no Exp. CL-JAN,

mudando o sentido para Sul ao aproximarem-se da superfície, onde afloraram em $y \approx -32,3$ m (Figura 5.20b). No dia 01/07/2016, a velocidade v_a mudou de sentido (y-negativo para y-positivo) acima de $z \approx -400$ m (Figura 5.18b). Assim, as gotículas de óleo, que inicialmente seguiam para Sul, passaram a deslocar-se levemente para Norte (Figura 5.20d), atingindo a superfície em $y \approx -232,1$ m.

Nos Exps. CL-JAN e CL-JUL, enquanto as gotículas maiores levaram cerca de $\approx 2,6$ h para chegar em superfície, as de menor tamanho afloraram $\approx 7,6$ h após o início da liberação. As concentrações máximas de óleo projetadas nas direções x-z e y-z no instante em que todas as gotículas liberadas no primeiro VC atingiram a superfície estão ilustradas na Figura 5.21 para os dois casos. Nessa figura, é possível notar o deslocamento do óleo para Noroeste/Sudoeste (Sudoeste) até $z \approx -550$ m ($z \approx -400$ m) no Exp. CL-JAN (CL-JUL), mudando para Sudeste (levemente para Noroeste) acima dessa profundidade.

As diferenças nos perfis de concentração estão relacionadas ao tamanho das gotículas de óleo. Aquelas com diâmetro entre 4-8 mm podem ser visualizadas nas regiões de maior concentração das Figuras 5.21a-d. Apresentando w_{go} entre $12,7$ - $16,2$ cm/s, ascenderam de forma mais rápida e permaneceram próximas ao ponto de liberação ao longo de toda coluna de água. No Exp. CL-JAN, essas partículas alcançaram até $x \approx -147$ m ($y \approx 150$ m) durante sua ascensão, mas afloraram entre $x = -132,5$ m e $x = 33,5$ m ($y = -32,5$ m e $y = 142,5$ m), como mostrado na Figura 5.21a (Figura 5.21b). Durante o Exp. CL-JUL, mantiveram-se ao longo da coluna de água entre 40 m - 150 m a Oeste do ponto de descarga, afastando-se para a região entre $x = -234$ m e $x = -160$ m ao atingir a superfície (Figura 5.21c). Na direção y, chegam a desloca-se para regiões entre 140 m - 242 m a Sul do local de liberação, onde praticamente permanecem até emergirem (Figura 5.21d).

Figura 5.20 - Perfis da pluma e das gotículas de óleo para os Exps. CL-JAN e CL-JUL em $\approx 2,6$ h.



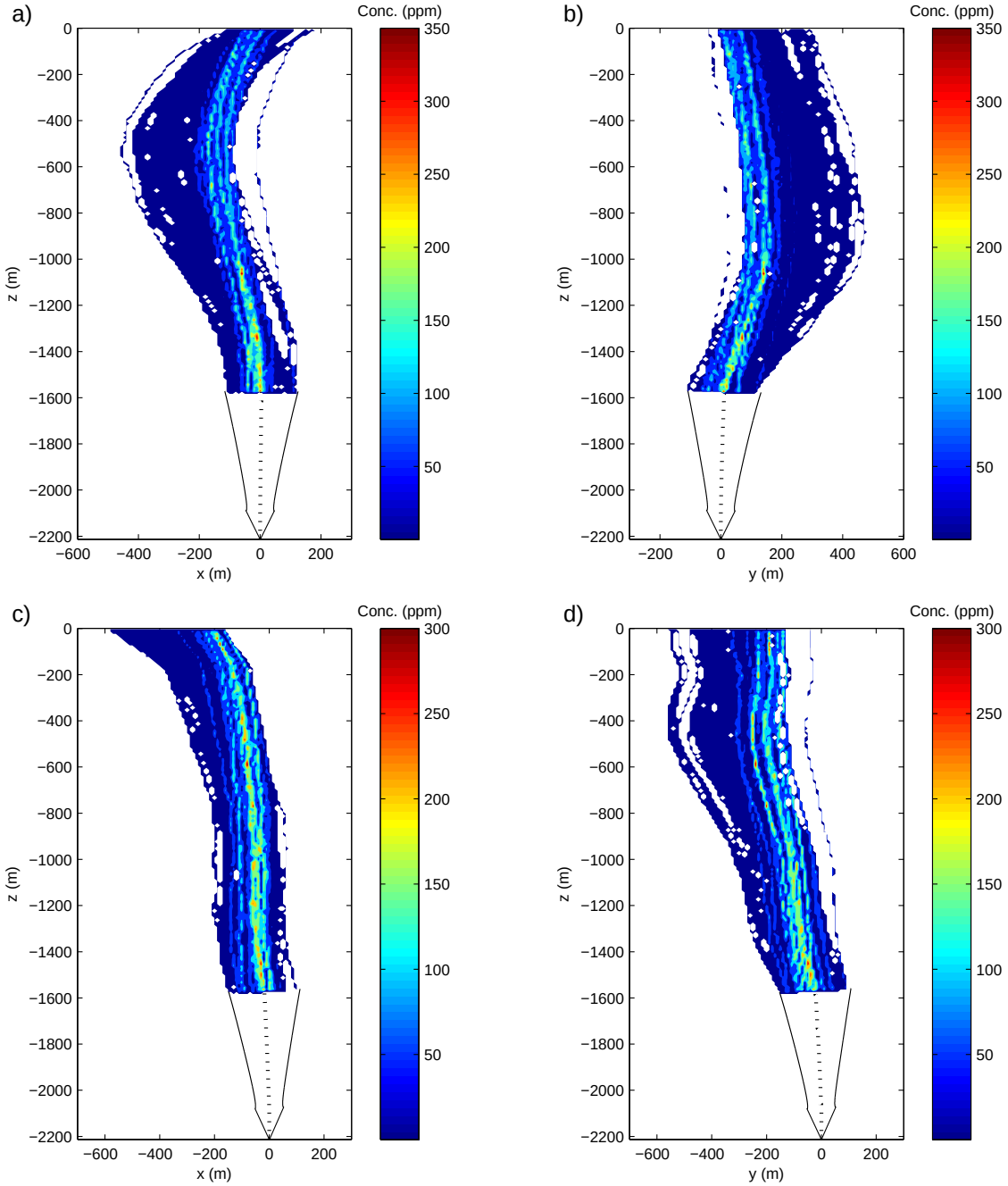
Esses perfis mostram o instante em que as gotículas atingiram a superfície: o centro e os limites da pluma são representados, respectivamente, pelas linhas pretas contínuas e tracejadas; a concentração máxima de óleo após o NFN pelas isolinhas expressas em ppm. Direção x-z: a) Exp. CL-JAN; c) Exp. CL-JUL. Direção y-z: b) Exp. CL-JAN; d) Exp. CL-JUL. Os experimentos estão descritos na Tabela 5.1.

Fonte: Produção do autor.

Com $w_{go} = 3,5$ cm/s, as gotículas com $d_{go,0} = 1$ mm foram as últimas a alcançarem a superfície, sofrendo um efeito maior das correntes oceânicas. Nas Figuras 5.21a-d, são representadas pelas regiões de menor concentração, onde pode-se verificar que essas partículas são capazes de atingir maiores distâncias em relação ao ponto de liberação. Na direção x, chegaram a alcançar $x = -450$ m em $z = -540$ m no Exp. CL-JAN, mas afloraram entre -107 m e 177 m (Figura 5.21a). No Exp. CL-JUL, essas gotículas ascenderam entre $x = -200$ m e $x = 62$ m até $z = -800$ m, emergindo na região entre $x = -577$ m e $x = -353$ m (Figura 5.21c). Na direção y, o perfil obtido no Exp. CL-JAN mostrou que essas partículas deslocaram-se no máximo 473 m para Norte em $z = -800$ m, aparecendo na superfície entre 24 m - 291 m (Figura 5.21b). Durante o Exp. CL-JUL, emergiram entre $y = -544$ m e $y = -263$ m, chegando a distanciar-se 550 m para Sul em $z = -400$ m.

A dissolução do óleo ascendendo na coluna de água foi acompanhada nos experimentos realizados no Campo de Lula. Na Figura 5.22, está ilustrada a fração da massa de óleo liberada pelo primeiro VC que permaneceu na forma de gotícula para os casos CL-JAN (Figura 5.22a) e CL-JUL(Figura 5.22b). Essa razão foi contabilizada ao longo do tempo gasto para que todas as gotículas pertencentes ao primeiro VC alcançassem a superfície ($7,6$ h). Comparando essas figuras, observa-se que os perfis de dissolução do óleo foram bastante semelhantes e que $\approx 9,3$ % da massa inicial foi perdida para o meio. Em ambos os experimentos, também é possível notar mudanças bruscas de inclinação nas curvas à medida que as gotículas chegavam em superfície e sua dissolução parava de ser contabilizada pelo modelo. A primeira alteração relevante na taxa de dissolução obtida para o Exp. CL-JAN (CL-JUL) aconteceu em $t = 12942$ s ($t = 13035$ s) quando as gotículas com $d_{go,0} = 3$-8 mm, que correspondiam inicialmente a cerca de 66% da massa de óleo, emergiram e tiveram sua dissolução interrompida. Em $t = 16541$ s ($t = 16564$ s), é observada a segunda mudança acentuada no perfil da Figura 5.22a (Figura 5.22b) quando todas as gotículas com $d_{go,0} = 2$ mm atingiram a superfície. A partir desse momento, apenas aquelas com $d_{go,0} = 1$ mm continuaram a ser dissolvidas, tornando mínima a quantidade de óleo perdida para o meio.

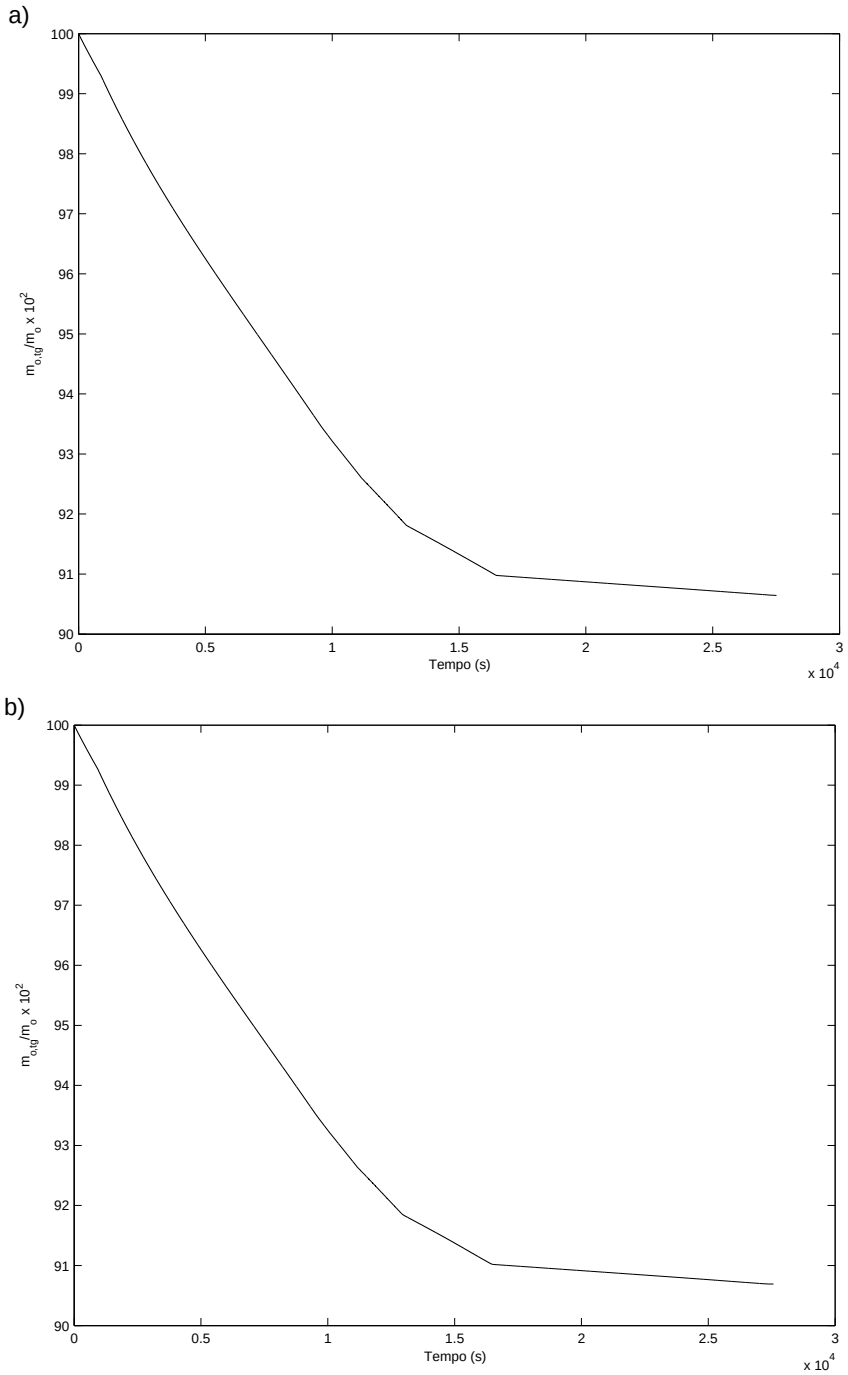
Figura 5.21 - Perfis da pluma e das gotículas de óleo para os Exps. CL-JAN e CL-JUL em $\approx 7,6$ h.



Como na Figura 5.20, porém para o instante em que todas as gotículas do primeiro VC atingiram a superfície.

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.22 - Variação temporal da massa total de óleo durante os Exps. CL-JAN e CL-JUL devido ao processo de dissolução.



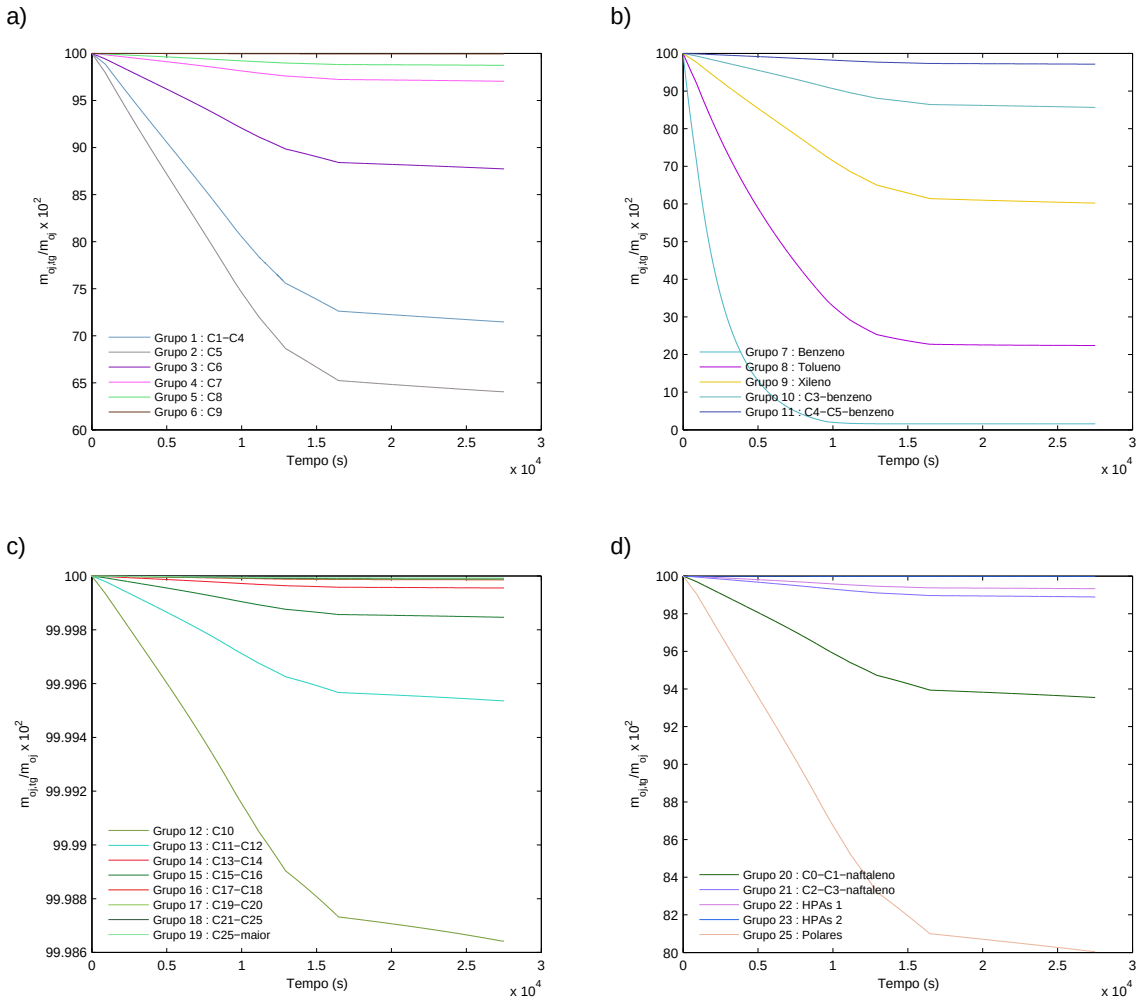
Razão entre a massa de óleo na forma de gotícula ($m_{o,tg}$) e a massa inicial (m_o) para as gotículas pertencentes ao primeiro VC ao longo de $7,6$ h: a) Exp. CL-JAN; b) Exp. CL-JUL.

Fonte: Produção do autor.

Para cada pseudo-componente do óleo, também foi computada a perda de massa por dissolução. A fração mássica do componente "j" que permaneceu na forma de gotícula foi acompanhada ao longo de $7,6$ h para aquelas descarregadas pelo primeiro VC. Os resultados dessa variação temporal da massa dos componentes são apresentados nas Figuras 5.23 e 5.24 para os Exps. CL-JAN e CL-JUL, respectivamente. É possível verificar que parte da massa dos componentes mais solúveis é perdida para o meio durante a ascensão das gotículas na coluna de água, modificando as características do óleo.

Para todos os grupos, as curvas obtidas nos dois experimentos foram praticamente iguais. Considerando as classes 1-6 (Figuras 5.23a e 5.24a), os hidrocarbonetos inseridos nos grupos 1, 2 e 3 apresentaram as maiores dissoluções ($\approx$ 36%, $\approx$ 28% e $\approx$ 12% da massa inicial, respectivamente) em $7,6$ h. Os hidrocarbonetos aromáticos mononucleares inseridos nos grupos 7-11 mostraram perdas de massa variando entre 3% (grupo 11) e 98% (grupo 7) nesse intervalo de tempo (Figuras 5.23b e 5.24b), enquanto aqueles com grande cadeia carbônica (grupos 12-19) apresentaram uma dissolução irrelevante (menor $\approx$ $0,02$%), como mostrado nas Figuras 5.23c e 5.24c. Nas Figuras 5.23d e 5.24d, é possível observar que a massa dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (grupos 20-23) dissolvida foi de no máximo $6,5$% e a dos compostos polares (grupo 25) chegou a $\approx$ 20% em $7,6$ h. O perfil do grupo 24 (fenóis) não foi apresentado, uma vez que esse pseudo-componente não foi considerado da composição inicial do óleo.

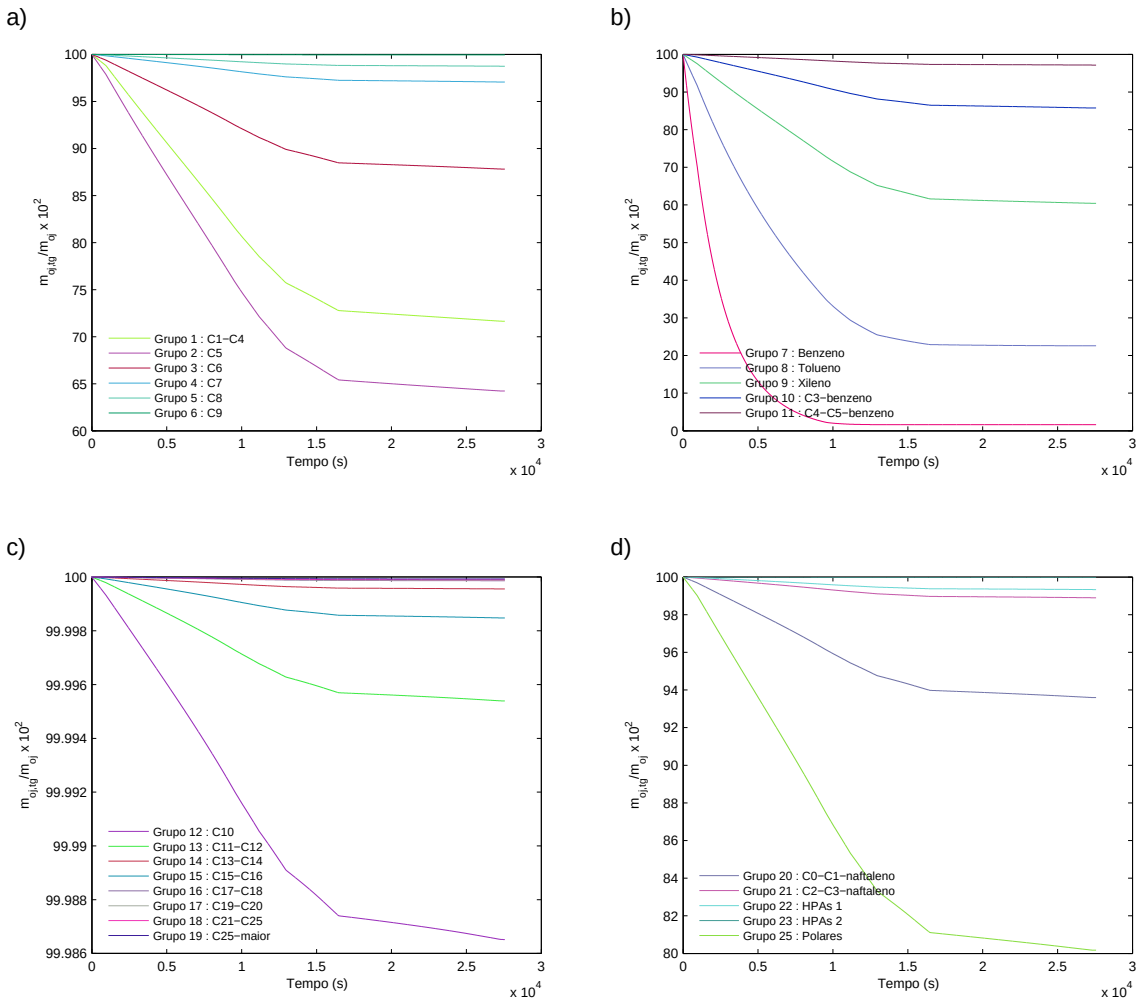
Figura 5.23 - Variação temporal da massa de óleo por componente durante o Exp. CL-JAN.



Razão entre a massa do componente "j" na forma de gotícula ($m_{oj,tg}$) e sua massa inicial (m_{oj}) para as gotículas pertencentes ao primeiro VC ao longo de $7,6$ h.

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.24 - Variação temporal da massa de óleo por componente durante o Exp. CL-JUL.



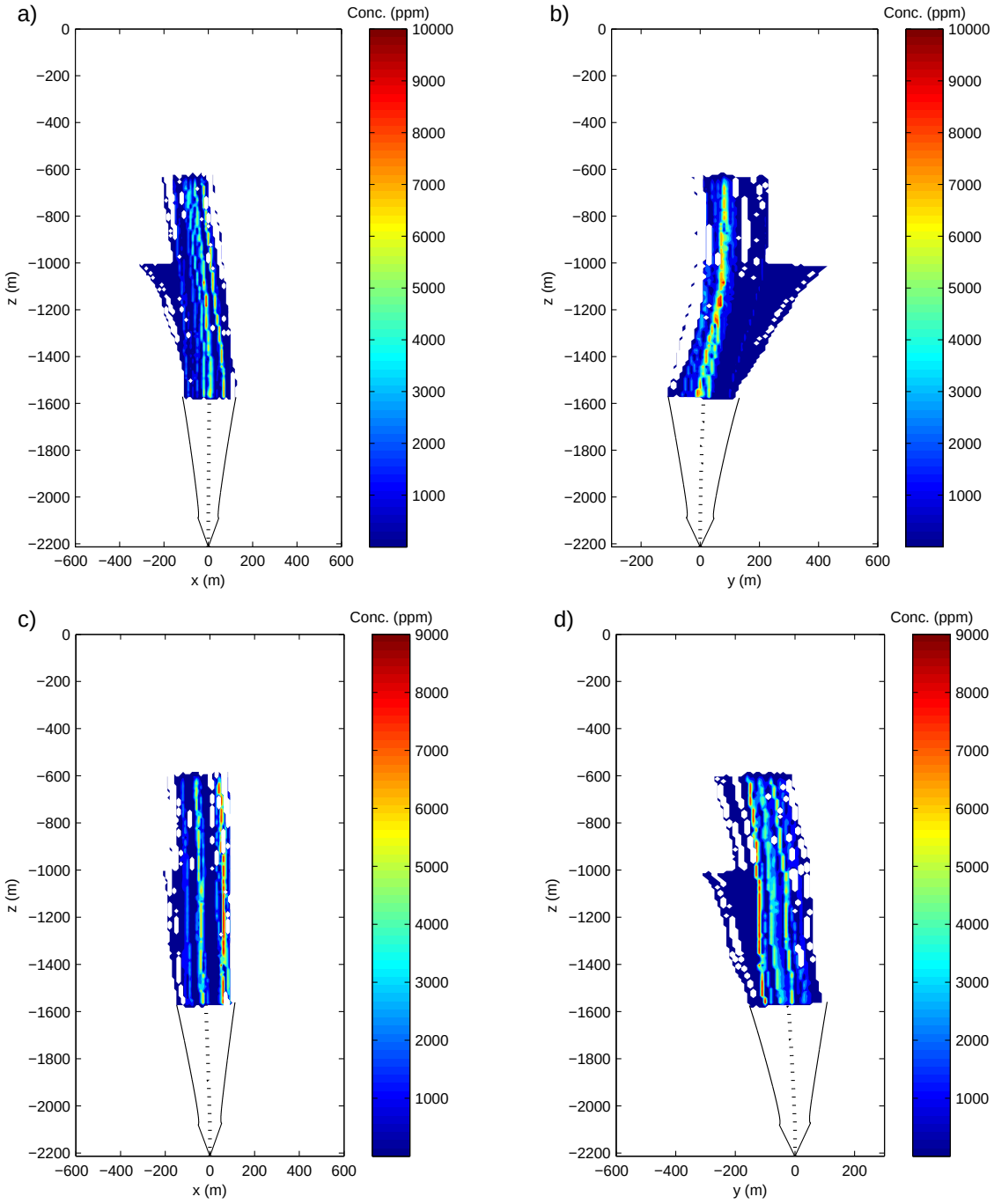
Como na Figura 5.23.

Fonte: Produção do autor.

Para as bolhas de gás-hidrato, os perfis da concentração de gás, estando ou não na forma de hidrato, projetada após o NFN nas direções x-z e y-z para o momento em que todo o gás descarregado pelo primeiro VC foi dissolvido no meio são apresentados na Figura 5.25 para os dois experimentos do Campo de Lula. No Exp. CL-JAN (CL-JUL), as bolhas não afloraram em superfície e alcançaram no máximo $z = -611$ m ($z = -576$ m), uma vez que o gás foi completamente dissolvido ao longo da coluna de água em $\approx 2,95$ h. Aquelas com diâmetro inicial entre 2 mm e 9 mm ultrapassaram a região desfavorável à estabilidade do hidrato, localizada acima de $z \approx -675$ m ($z \approx -640$ m), enquanto que as menores ($d_{bg,0} = 1$ mm) ascenderam apenas até $z = -998$ m ($z = -991$ m).

Os perfis obtidos pelo Exp. CL-JAN (Figuras 5.25a-b) mostraram as bolhas seguindo para Noroeste. Sendo visualizadas nas regiões de maior concentração, as partículas com $d_{bg,0} = 4$-9 mm apresentaram comportamento semelhante, seguindo para Oeste (Norte) e atingindo no máximo $x = -150$ m ($y = 110$ m). Apresentando a menor velocidade de ascensão e permanecendo por mais tempo na coluna de água, aquelas com $d_{bg,0} = 1$ mm sofreram maior efeito das correntes oceânicas e foram deslocadas até regiões mais distantes do ponto de liberação: 308 m para Oeste e 431 m para Norte. Nos perfis resultantes do Exp. CL-JUL (Figuras 5.25c-d), as bolhas deslocaram-se levemente para Sudoeste. Na direção x, a inclinação para Oeste foi pequena e as bolhas permaneceram entre $x = -203$ m e $x = 100$ m. Seguindo para Sul na direção y, aquelas com diâmetro inicial entre 4 mm e 9 mm distanciaram-se no máximo 150 m do ponto de descarga, enquanto que as menores ($d_{bg,0} = 1$ mm) chegaram a alcançar $y = -303$ m.

Figura 5.25 - Perfis da pluma e das bolhas de gás-hidrato para os Exps. CL-JAN e CL-JUL em $\approx 2,95$ h.



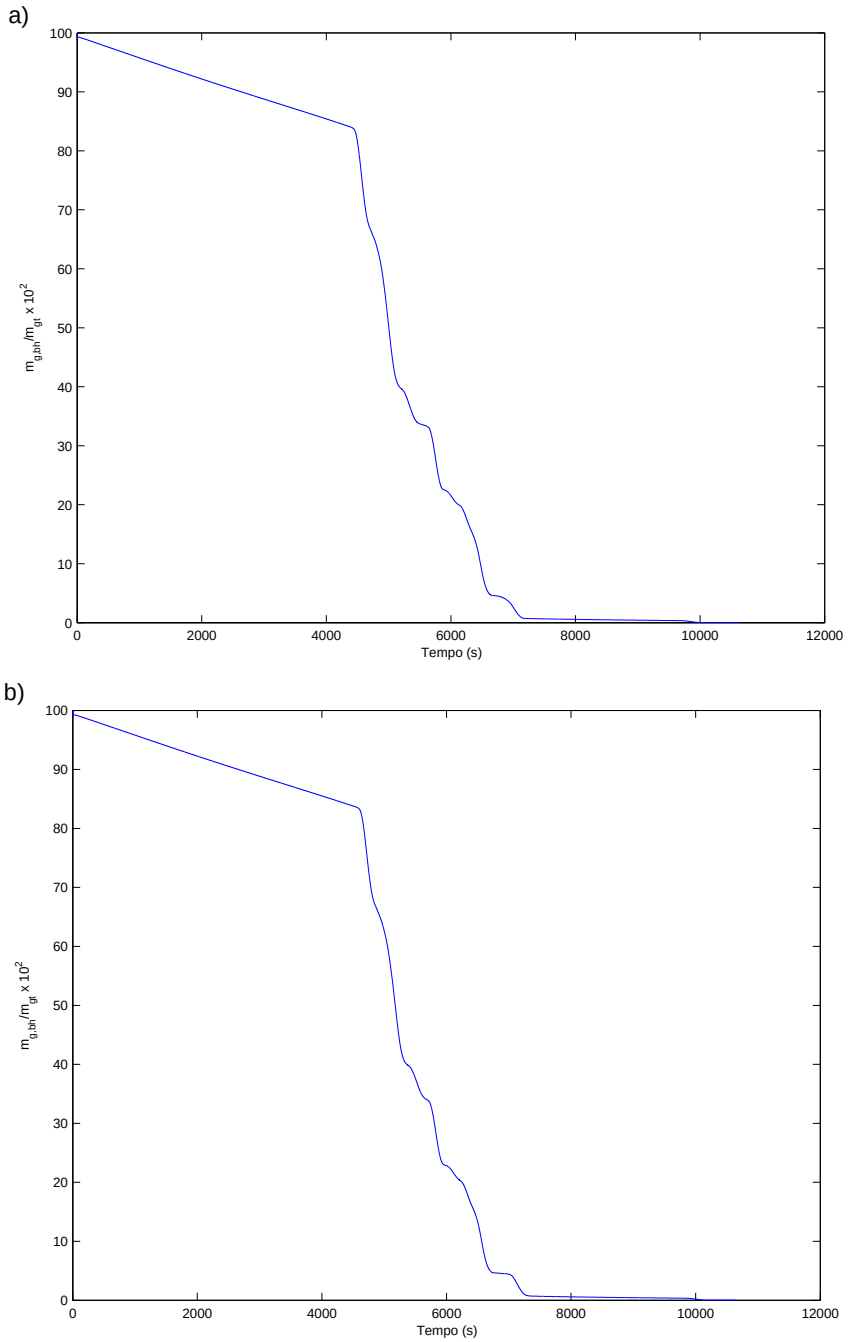
Esses perfis mostram o instante em que todo o gás liberado no primeiro VC foi dissolvido no meio: o centro e os limites da pluma são representados, respectivamente, pelas linhas pretas contínuas e tracejadas; a concentração máxima de gás, estando ou não na forma de hidrato, após o NFN pelas isolinhas expressas em ppm. Direção x-z: a) Exp. CL-JAN; c) Exp. CL-JUL. Direção y-z: b) Exp. CL-JAN; d) Exp. CL-JUL.

Fonte: Produção do autor.

A quantidade de gás dissolvida no meio ao longo do tempo também foi contabilizada nos Exps. CL-JAN e CL-JUL. Na Figura 5.26, é ilustrada a fração da massa de gás que permaneceu na bolha, estando ou não na forma de hidrato, em relação à massa inicial liberada no primeiro VC. É possível observar que não há diferenças significativas entre os perfis obtidos para os dias 01/01/2016 (Figura 5.26a) e 01/07/2016 (Figura 5.26b).

Nas duas curvas mostradas na Figura 5.26, pode-se visualizar vários momentos em que a taxa de dissolução de gás apresentou um crescimento considerável devido à chegada das bolhas nas regiões desfavoráveis à estabilidade do hidrato, intercalados por períodos de menor dissolução referentes ao momento em que os cristais de hidrato sobre as bolhas foram completamente dissolvidos/decompostos. No Exp. CL-JAN (CL-JUL), o primeiro aumento teve início a partir de 4439 s (4592 s) quando as bolhas maiores começaram a alcançar níveis acima de $z = -611$ m ($z = -576$ m), dando início do processo de decomposição de hidrato. Entre 4693 s e 4733 s (4852 s e 4894 s), surgiu a primeira queda na taxa de dissolução quando as bolhas com $d_{bg,0} = 7$-9 mm desapareceram por completo. O último crescimento na taxa de dissolução surgiu em $t = 6800$ s ($t = 7010$ s) com o início da decomposição da cobertura de hidrato ao redor das bolhas com $d_{bg,0} = 2$ mm. Após 7158 s (7438 s), apenas as menores bolhas ($d_{bg,0} = 1$ mm) permaneceram ascendendo na coluna de água, desaparecendo por completo em $t = 10626$ s ($t = 10650$ s).

Figura 5.26 - Variação temporal da massa de gás durante os Exps. CL-JAN e CL-JUL devido ao processo de dissolução.



Razão entre massa de gás que permanece na bolha ($m_{g,bh}$), estando ou não na forma de hidrato, e a massa inicial (m_{gt}) para as bolhas pertencentes ao primeiro VC ao longo de $\approx 2,95$ h: a) Exp. CL-JAN; b) Exp. CL-JUL.

Fonte: Produção do autor.

6 CONCLUSÃO

O crescimento das atividades relacionadas à indústria de petróleo e gás natural torna preocupante o risco relacionado à ocorrência de vazamentos, que podem causar uma série de danos sociais e ambientais. Logo, é de grande relevância o desenvolvimento de ferramentas que auxiliem na elaboração de planos de controle de emergência aplicado a acidentes reais. Baseando-se nessa importante questão, esse trabalho teve como objetivo construir um modelo numérico Lagrangiano para determinar o comportamento do óleo e do gás provenientes de liberações a partir de águas profundas, tendo como referência os trabalhos de Dasanayaka e Yapa (2009) e Johansen (2003a).

Nesse modelo, a trajetória da pluma e sua interação com o ambiente foram formuladas em dois estágios: dinâmico e advectivo-difusivo. No primeiro estágio, o transporte da pluma é governado pela dinâmica da mistura de óleo, gás, água e hidrato, sendo modelado pelo Método do Volume de Controle Lagrangiano. Através desse método, a pluma é representada por uma série de elementos definidos como um volume de controle, cujas propriedades variam ao longo de sua trajetória. As mudanças na composição e na massa dos elementos estão vinculadas à ocorrência dos seguintes processos: entranhamento de água do meio, perda de bolhas de gás a partir da pluma, dissolução de óleo e gás e formação/dissolução/decomposição de hidratos. Em cada passo de tempo, as equações de conservação de momentum, energia e massa dos componentes foram resolvidas para cada elemento de pluma, a fim de se determinar a evolução de propriedades, como velocidade, densidade e da concentração da pluma de óleo e gás.

No momento em que as densidades da pluma e do meio tornam-se semelhantes, cujo nível é denominado nível de flutuabilidade neutra (NFN), o movimento das gotículas de óleo e das bolhas de gás passa a ser baseado na velocidade de ascensão individual das partículas e nas condições do meio, caracterizando o início do estágio advectivo-difusivo. Nesse segundo estágio, os processos de dissolução do óleo e do gás e aqueles relacionados ao hidrato continuam alterando a massa e a concentração dos componentes e o transporte das partículas é dominado pelos processos de advecção e difusão. Para implementar essa fase no modelo, foi utilizado o Método das Parcelas Lagrangiana, através do qual os componentes são agrupados em parcelas compostas por milhares de bolhas ou gotículas. O deslocamento de cada parcela dependerá da velocidade das partículas, a qual consiste no somatório da velocidade do meio,

da velocidade de ascensão individual da partícula e de uma velocidade que contabiliza a difusão.

A validação do modelo foi realizada utilizando simulações numéricas de experimentos em laboratório e em ambiente natural. Primeiro, os processos de entranhamento de água, separação de bolhas a partir da pluma, dissolução de óleo e gás e formação/dissolução/decomposição de hidratos foram validados isoladamente para verificar a confiabilidade de cada parâmetro. Para todos os casos, as comparações entre os resultados fornecidos pelo modelo e as observações apresentaram boa concordância. Durante a validação, os efeitos dos processos físico-químicos sobre o comportamento da pluma também foram avaliados:

- O entranhamento de água é o processo responsável pelo aumento de massa do VC, fazendo com que as densidades da pluma e do meio tornem-se similares e a aceleração devido à flutuabilidade diminua ao longo do tempo. Esse processo também proporciona o entranhamento de momentum, que tende a igualar as velocidades da pluma e do meio. O modelo utilizou a formulação JETLAG (LEE; CHEUNG, 1990) para contabilizar o entranhamento de água para o interior de VC;
- Os hidratos são compostos sólidos formados sobre a superfície das bolhas pela combinação entre gás e água. Sua formação é favorecida pelo aumento da pressão e diminuição de temperatura, porém prejudicada pela presença de sal na água. A formação de hidrato sobre bolhas nuas e posterior crescimento foram computados, respectivamente, com base em Vysniauskas e Bishnoi (1983) e Englezos et al. (1987);
- Dois processos são responsáveis pelo sumidouro de hidrato: dissolução e decomposição, os quais liberam novamente água e gás. Quando a quantidade de gás dissolvida no meio não atingiu a saturação, os cristais de hidrato sofrem dissolução, mesmo que as condições do meio estejam favoráveis a sua estabilidade. O tempo gasto para total dissolução é proporcional a seu tamanho inicial e diminui com o aumento da temperatura. Esse processo foi computado pelo modelo seguindo Zhang e Xu (2003). O segundo sumidouro de hidrato ocorre quando as condições do meio são desfavoráveis a sua estabilidade. Isso acontece em regiões com altas temperaturas e baixas pressões. Para calcular a decomposição de hidrato, foram utilizadas as

formulações de Kim et al. (1987);

- Durante a ascensão das bolhas, grandes quantidades do gás presente em seu interior podem ser perdidas para o meio através do processo de dissolução, alterando a flutuabilidade da pluma. No modelo, a dissolução do gás presente no interior da bolha foi computado seguindo Zheng e Yapa (2002). A taxa de dissolução do gás é desfavorecida pela cobertura de hidrato. A presença dos cristais ao redor das bolhas inibe a transferência de massa, uma vez que cria uma espécie de "congelamento" na bolha, comprometendo severamente a dissolução do gás que está dentro da bolha;
- Ao longo do caminho, as gotículas de óleo também podem ser dissolvidas no ambiente. Como o óleo é composto por uma mistura de diferentes componentes, os compostos mais solúveis apresentam as maiores taxas de dissolução e são perdidos para o meio, enquanto que os de menor solubilidade permanecem na gotícula. Isso faz com que o óleo mude suas características ao longo do caminho até a superfície. O processo de dissolução do óleo foi parametrizado conforme Johansen (2003b).
- Após ser liberada no ambiente, a pluma pode sofrer inclinação devido ao entranhamento de momentum para seu interior, podendo levar ao escape do gás. A ocorrência desse processo diminui a flutuabilidade da pluma, podendo também modificar o caminho seguido pelo óleo e pelo gás. A separação do gás a partir da pluma foi computada utilizando as formulações de Chen e Yapa (2004).

Após avaliar os processos separadamente, foi realizada a validação do modelo considerando a ocorrência dos processos combinados. Para esse estudo, foi simulado numericamente o experimento *DeepSpill* (JOHANSEN et al., 2001), o qual realizou descargas reais no Mar da Noruega com o objetivo de determinar o destino final do óleo e do gás liberados a partir de águas profundas. Nas simulações, foram descarregadas plumas compostas por óleo-gás e gás-água do mar e os experimentos numéricos diferenciaram-se pela possibilidade de ocorrerem ou não processos relacionados ao hidrato. As trajetórias fornecidas pelo modelo foram comparadas com sinais de ecossonda obtidos durante o experimento real e os principais resultados são:

- Para os casos com óleo-gás, os perfis mostraram deslocamentos

horizontais semelhantes aos observados. O tempo gasto para o óleo atingir a superfície foi maior que o registrado no experimento real. Esse atraso nas simulações pode estar relacionado a diferenças entre a distribuição de diâmetro das gotículas real e aquela utilizada no modelo, uma vez que o deslocamento vertical das partículas após o NFN é fortemente dependente da velocidade de ascensão individual, a qual varia com o diâmetro. Nas simulações sem hidrato, as bolhas não ultrapassaram a altura de $z = 252$ m acima do ponto de descarga. Quando os processos de hidrato foram considerados, chegaram a alcançar $z = 512$ m antes do gás ser totalmente dissolvido no meio. Com esses comportamentos distintos, foi verificado que ocorrem uma diminuição da taxa de dissolução do gás no meio e um aumento do tempo de vida da bolha com a presença dos cristais de hidrato;

- Nos experimentos com gás-água, o gás foi totalmente dissolvido antes de atingir a superfície como observado no experimento real. No caso sem hidrato, as bolhas atingiram a altura máxima de $z = 194$ m. A presença de hidrato diminuiu a taxa de dissolução do gás, permitindo às bolhas ascenderem até $z = 491$ m acima do ponto de descarga. A simulação considerando os processos relacionados ao hidrato representou melhor os sinais observados.

Após as validações, o modelo numérico foi utilizado para simular vazamentos hipotéticos de óleo e gás a partir de poços atualmente em fase de produção no Brasil: o primeiro localizado no Campo de Frade - Bacia de Campos, e segundo no Campo de Lula - Bacia de Santos. Em cada local, foram realizados dois experimentos em épocas do ano distintas (01/01/2016 e 01/07/2016), a fim de se verificar o efeito da variação das condições oceânicas no comportamento dos componentes. Nas simulações, as plumas eram compostas inicialmente por óleo, gás e/ou água do mar. O óleo foi considerado ser composto por uma mistura de pseudo-componentes e o gás apenas por metano. Também foi realizada uma análise dos campos de corrente, temperatura e salinidade nas proximidades dos poços para cada período considerado nas simulações, utilizando os resultados do modelo de circulação oceânica do *Mercator Ocean*, para ajudar a compreender o comportamento da pluma e de seus componentes.

É importante ressaltar que, como foi realizada apenas uma simulação em cada poço para cada período, os resultados obtidos mostraram o efeito das condições no meio sobre o comportamento do óleo e do gás para aquele determinado dia.

- **Campo de Frade**

Para os meses de Janeiro/2016 e Julho/2016, a análise do diagrama espalhado temperatura-salinidade para a coluna de água acima do poço no Campo de Frade mostrou a presença de três massas de água distintas: Água Tropical, Água Central do Atlântico Sul e Água Intermediária Antártica. As médias diárias de u_a e v_a ao longo da vertical mostraram que a corrente seguiu para Noroeste desde o fundo do mar até 220-300 m abaixo da superfície. Aproximando-se da superfície, variações no meandramento da corrente provocaram mudanças de sentido, que variaram entre Sudeste e Sudoeste. Alterações meridionais para Norte foram observadas com a passagem de sistemas frontais no mês de Julho/2016.

No Campo de Frade, o experimento CF-JAN simulou a descarga de uma pluma contendo óleo, gás e água do mar, com início em 01/01/2016. Para o período de inverno, liberações de óleo, gás e água foram simuladas pelo experimento CF-JUL, iniciando em 01/07/2016. Para ambos os casos, a formação de hidrato ao redor das bolhas de gás teve início imediatamente após sua liberação e não houve separação de bolhas a partir da pluma. Os resultados mostraram que a pluma ascendeu 149 m (140 m) no Exp. CL-JAN (CL-JUL) até atingir o nível de flutuabilidade neutra, a partir do qual as gotículas de óleo e as bolhas de gás continuam seu deslocamento de forma individual em direção à superfície.

No Exp. CF-JAN, o óleo deslocou-se inicialmente para Noroeste, mas, seguindo a inversão de sentido da corrente oceânica, direcionou-se para Sudeste a partir de $z = -300$ m, tendendo a se afastar da costa. As maiores gotículas de óleo emergiram em 2 h, enquanto as menores demoraram cerca de $6,7$ h. No Exp. CL-JUL, o óleo também direcionou-se para Noroeste até $z = -300$ m, deslocando-se para Sudoeste acima dessa profundidade e seguindo em direção à costa, conforme a orientação da corrente no mês de Julho/2016. As maiores (menores) gotículas de óleo levaram cerca de $2,15$ h ($6,7$ h) para alcançar a superfície. Nos dois experimentos, 6% da massa inicial de óleo liberada no primeiro VC foram dissolvidas ao longo da coluna de água.

Os comportamentos apresentados pelas bolhas de gás-hidrato nos Exps. CF-JAN e CF-JUL foram muito semelhantes: ascenderam seguindo a direção Noroeste das correntes, mas não chegaram a alcançar a superfície. No intervalo de 1 h, as bolhas de maior diâmetro ascenderam até $z = -545$ m, quando foram totalmente dissolvidas. Já as menores bolhas desapareceram em $2,3$ h, mas não ultrapassaram $z = -634$ m.

- **Campo de Lula**

Ao longo da vertical acima do poço no Campo de Lula, o diagrama espalhado temperatura-salinidade ilustrou a presença de quatro massas de água: Água Tropical, Água Central do Atlântico Sul, Água Intermediária Antártica e Água Profunda do Atlântico Norte. O comportamento das velocidades zonal e meridional foi influenciado por variações na direção da corrente resultantes de seu padrão meandrante na região da Bacia de Santos. Em Janeiro/2016 (Julho/2016), o escoamento alternou entre Sudeste e Noroeste (Noroeste e Sudoeste) acima de -500 m. Entre -500 m e -900 m, as variações foram entre Sudoeste e Noroeste, enquanto que, nos níveis profundos, houve alternâncias entre Noroeste, Nordeste e Sudoeste (Sudoeste e Nordeste).

No Campo de Lula, foram simuladas descargas de plumas contendo inicialmente óleo e gás, com início em 01/01/2016 (Exp. CL-JAN) e em 01/07/2016 (Exp. CL-JUL). Em ambos os experimentos, não houve escape de bolhas a partir da pluma e os cristais de hidrato foram formados de imediato a seu redor. Os resultados do Exp. CL-JAN (CL-JUL) mostraram que a pluma ascendeu $640,6$ m ($646,5$ m) tendendo levemente para Nordeste (Sudoeste) até atingir o nível de flutuabilidade neutra.

Ao longo de sua ascensão, o óleo apresentou mudanças na direção de seu deslocamento, influenciadas pelas variações na direção das correntes oceânicas. No Exp. CL-JAN, as gotículas seguiram para Noroeste até $z = -900$ m, alterando para Sudoeste entre -900 m $< z < -550$ m. Acima dessa profundidade, foi observado um deslocamento para Sudeste até alcançar a superfície, seguindo em direção ao oceano. As maiores gotículas demoraram cerca de $2,6$ h para emergirem, enquanto que as menores ascenderam mais lentamente, levando aproximadamente $7,6$ h. No Exp. CL-JUL, as gotículas de óleo fluíram para Sudoeste até $z = -400$ m, direcionando-se para Noroeste até a superfície e seguindo em direção à costa. Assim como no Exp. CL-JAN, as maiores (menores) gotículas emergiram $2,6$ h ($7,6$ h) após o início da liberação. Para ambos os experimentos, cerca de $9,3$% da massa inicial de óleo descarregada pelo primeiro VC foi dissolvida no meio.

As bolhas de gás-hidrato não chegaram a atingir a superfície em ambos os experimentos devido à total dissolução do gás. No Exp. CL-JAN, seguiram para Noroeste após o NFN. Não ultrapassando $z = -611$ m ($z = -998$ m), as maiores (menores) desapareceram completamente no intervalo de $1,31$ h ($2,95$ h). Para o caso CL-JUL, todas as bolhas seguiram para Sudoeste. As maiores (menores)

levaram cerca de $1,36$ h ($2,95$ h) para desaparecer, ascendendo no máximo até $z = -576$ m ($z = -991$ m).

- **Sugestões para Trabalhos Futuros**

Como linhas de pesquisa para trabalhos futuros, sugere-se:

- inserir correlações para a distribuição do diâmetro das gotículas de óleo considerando os processos de quebra e coalescência em ambos os estágios do modelo;
- realizar simulações nos Campos de Frade e Lula com gotículas de óleo com diâmetros iniciais menores que 1 mm, a fim de verificar se essas partículas também alcançarão a superfície ou ficarão retidas na coluna de água;
- realizar simulações nos Campos de Frade e Lula utilizando condições oceânicas a partir de outros meses/anos, para averiguar possíveis mudanças no comportamento do óleo e do gás;
- realizar testes com diferentes quantidades de parcelas Lagrangianas no segundo estágio do modelo, verificando se haverá alterações significativas na trajetória das partículas;
- ajustar o modelo numérico para considerar bolhas compostas por uma mistura de gás;
- construir um terceiro estágio do modelo para acompanhar o deslocamento do óleo em superfície e suas modificações devido a processos intempéricos, os quais são muito importantes para estimar o tempo de deriva no mar de uma amostra de óleo, tendo em vista sua composição química;
- modelar um conjunto de fontes pontuais alinhadas ao longo de falhas geológicas (exsudações naturais e induzidas);
- implementar o efeito da adição de dispersante químico no momento da descarga e verificar sua influência no comportamento do óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/WWWANP/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>. Acesso em: 11 jul. 2017. 1, 4, 49, 138

____. **Banco de dados de exploração e produção (BDEP) webmaps**. 2017. Dados Técnicos. Disponível em: <http://app.anp.gov.br/webmaps/>. Acesso em: 19 jun. 2017. 136

____. **Boletim mensal da produção de petróleo e gás natural**. 2017. Ano 2016, Janeiro/2016 a Dezembro/2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp/2395-boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>. Acesso em: 03 maio 2017. 4, 49, 135

____. **Dados de poços**. 2017. Acesso aos Dados Técnicos. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/dados-tecnicos/acesso-aos-dados-tecnicos>. Acesso em: 03 maio 2017. 137, 138

____. **Dados de produção**. 2017. Acesso aos Dados Técnicos. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/dados-tecnicos/acesso-aos-dados-tecnicos>. Acesso em: 03 maio 2017. 137, 138

ANDRADE, K. M. **Climatologia e comportamento dos sistemas frontais sobre a América do Sul**. 185 p. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2005. Disponível em: <http://urlib.net/sid.inpe.br/jeferson/2005/06.15.17.12>. Acesso em: 25 jun. 2017. 54

ANDRIONI, M. **Influência de forçantes locais na camada de Ekman superficial do talude superior da Bacia de Santos**. 217 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) — Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. 52

ANWAR, H. O. Behavior of buoyant jet in calm fluid. **Journal of the Hydraulics Division**, v. 95, n. HY4, p. 1289–1304, 1969. 27, 91, 93

APRIN, L.; HEYMES, F.; LAURET, P.; SLANGEN, P.; Le Floch, S. Experimental characterization of the influence of dispersant addition on rising oil droplets in water column. **Chemical Engineering Transaction**, v. 43, p. 2287–2292, 2015. 112

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Physical chemistry**. 8. ed. Nova Iorque: Oxford University Press, 2006. 1085 p. 34, 35

AVEYARD, R. A surface tension approach to the salting-out of nonpolar nonelectrolytes. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 60, n. 11, p. 1317–1326, 1982. 41

AYOUB, G. M. Test results on buoyant jets injected horizontally in a cross flowing stream. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 2, n. 4, p. 1409–426, 1973. 91, 94

BANDARA, U. C.; YAPA, P. D. Bubble size, breakup, and coalescence in deepwater gas/oil plumes. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 137, n. 7, p. 729–738, 2011. 68

BELO, W. C. **A recirculação interna do Giro Subtropical do Atlântico Sul e a circulação oceânica na região do Pólo Pré-Sal na Bacia de Santos**. 382 p. Tese (Doutorado em Oceanografia Física) — Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. 58, 59, 61

BEMPORAD, G. A. Simulation of round buoyant jet in stratified flowing environment. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 120, n. 5, p. 529–543, 1994. 17, 27

BIGALKE, N. K.; ENSTAD, L. I.; REHDER, G.; ALENDAL, G. Terminal velocities of pure and hydrate coated co_2 droplets and ch_4 bubbles rising in a simulated oceanic environment. **Deep-Sea Research I**, v. 57, n. 9, p. 1102–1110, 2010. 45, 107, 109

BISHNOI, P. R.; NATARAJAN, V. Formation and decomposition of gas hydrates. **Fluid Phase Equilibrium**, v. 117, p. 168–177, 1996. 32

BOEBEL, O.; DAVIS, R. E.; OLLITRAULT, M.; PETERSON, R. G.; RICHARDSON, P. L.; SHIMDT, C.; ZENK, W. The intermediate depth circulation of the western south atlantic. **Geophysical Research Letters**, v. 26, n. 21, p. 3329–3332, 1999. 56, 57

BRANDVIK, P. J.; JOHANSEN, O.; LEIRVIK, L.; FAROOQ, U.; DALING, P. S. Droplet breakup in subsurface oil releases - part 1: Experimental study of droplet

breakup and effectiveness of dispersant injection. **Marine Pollution Bulletin**, v. 73, n. 1, p. 319–326, 2013. 68

BRASIL. **Lei n° 9.478, de 06 de agosto de 1997**. 1997. Dispõe sobre a política energítica nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9478compilado.htm>. Acesso em: 17 jun. 2017. 135

BREWER, P. G.; JR., F. M. O.; FRIEDERICH, G.; KVENVOLDEN, K. A.; ORANGE, D. L. Gas hydrate formation in the deep sea: in situ experiments with controlled release of methane, natural gas, and carbon dioxide. **Energy and Fuels**, v. 12, n. 1, p. 183–188, 1998. 32

BROWN, K. M.; BANGS, N. L. Thermal regime of the Chile Triple Junction: constraints provided by downhole temperature measurements and distribution of gas hydrate. In: LEWIS, S. D.; BEHRMANN, J. H.; MUSGRAVE, R. J.; CANDE, S. C. (Ed.). **Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results**. Texas: College Station, 1995. v. 141, p. 259–275. 33, 34, 102

CABRAL, C. A. O.; TEIXEIRA, L. S. P. **Investigação do incidente de vazamento de petróleo no Campo de Frade**: relatório final. Rio de Janeiro: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2012. 71 p. Disponível em: <www.anp.gov.br/SITE/acao/download/?id=61108>. Acesso em: 11 out. 2017. 2, 135

CALADO, L. **Dinâmica da formação dos meandros e vórtices da Corrente do Brasil ao largo do Sudeste Brasileiro**. 112 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física) — Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. 63

CALADO, L. **Dinâmica da interação da atividade de meso-escala da Corrente do Brasil com o fenômeno da ressurgência costeira ao largo de Cabo Frio e Cabo de São Tomé, RJ**. 184 p. Tese (Doutorado em Oceanografia Física) — Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. 63

CAMPOS, E. J. D.; GONçALVES, J. E.; IKEDA, Y. Water mass characteristics and geostrophic circulation in the South Brazil Bight: Summer of 1991. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, n. C9, p. 18537–18550, 1995. 64

CAMPOS, E. J. D.; VELHOTE, D.; SILVEIRA, I. C. A. da. Shelf break upwelling driven by Brazil Current cyclonic meanders. **Geophysical Research Letters**, v. 27, n. 6, p. 751–754, 2000. 64

CASTRO, B. M.; MIRANDA, L. B. de. Physical Oceanography of the Western Atlantic Continental Shelf located between 4°N and 34°S: Coastal segment (4,w). In: ROBINSON, A. R.; BRINK, K. H. (Ed.). **The sea**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1998. v. 11, p. 209–251. 52

CAVALCANTI, I. F. A.; KOUSKY, V. E. Climatology of South American cold fronts. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOUTHERN HEMISPHERE METEOROLOGY AND OCEANOGRAPHY, 7., 2003. **Proceedings...** Wellington, New Zealand, 2003. p. 121–122. 54

____. Frentes frias sobre o Brasil. In: CAVALCANTI, I. F. A.; FERREIRA, N. J.; JUSTI DA SILVA, M. G. A.; SILVA DIAS, M. A. F. (Ed.). **Tempo e clima no Brasil**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. p. 135–148. 54

CHEN, F.; YAPA, P. D. A model for simulating deepwater oil and gas blowouts - Part II: comparison of numerical simulations with "deespill"field experiments. **Journal of Hydraulic Research**, v. 41, n. 4, p. 353–365, 2002. 126, 129, 132, 133, 215, 216, 217, 218

____. Modeling gas separation from a bent deepwater oil and gas jet/plume. **Journal of Marine Systems**, v. 45, p. 189–203, 2004. 77, 78, 79, 187

____. Estimating the oil droplet size distributions in deepwater oil spills: . **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 133, n. 2, p. 197–207, 2007. 68

CHEUNG, V. **Mixing of a round buoyant jet in a current**. 218 p. Dissertação (Ph.D. Thesis) — Dep. of Civil and Struct. Eng., The Univ. of Hong Kong, Pokfulam, Hong Kong, 1991. 98

CHU, V. H.; GOLDBERG, M. B. Buoyant forced-plumes in cross flow. **Journal of the Hydraulics Division**, v. 100, n. HY9, p. 1203–1214, 1974. 25

CLIFT, R.; GRACE, J. R.; WEBER, M. E. **Bubbles, drops and particles**. Nova Iorque: Academic Press, Inc., 1978. 394 p. 40, 43, 44, 45

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SãO PAULO (CETESB). **Principais acidentes internacionais**. 2017. Emergências Químicas - Vazamento de Óleo. Disponível em: <http://emergenciasquimicas.cetesb.sp.gov.br/tipos-de-acidentes/vazamentos-de-oleo/panorama-geral/>. Acesso em: 05 jan. 2017. 1

____. **Principais acidentes no Brasil**. 2017. Emergências Químicas - Vazamento de Óleo. Disponível em: <http://emergenciasquimicas.cetesb.sp.gov.br/tipos-de-acidentes/vazamentos-de-oleo/panorama-geral/>. Acesso em: 05 jan. 2017. 2

COPERNICUS MARINE ENVIRONMENT MONITORING SERVICE. **Global ocean 1/12° physics analysis and forecast updated daily**. 2017. Services Portfolio - Access to Products. Disponível em: <http://marine.copernicus.eu/>. Acesso em: 29 abr. 2017. 140, 143, 144, 146, 149, 165, 167, 168, 171

____. **Quality information document for global sea physical analysis and forecasting product**. 2017. GLOBAL ANALYSIS FORECAST PHY 001 024. Disponível em: <http://marine.copernicus.eu/>. Acesso em: 29 abr. 2017. 140

DASANAYAKA, L. K.; YAPA, P. D. Role of plume dynamic phase in a deepwater oil and gas release model. **Journal of Hydro-environment Research**, v. 2, p. 243–253, 2009. 2, 65, 82, 185

DAVIDSON, M. J.; PUN, K. L. Weakly advected jets in cross-flow . **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 125, p. 47–58, 1999. 47

DAVIE, M. K.; ZATSEPINA, O. Y.; BUFFET, B. A. Methane solubility in marine hydrate environment. **Marine Geology**, v. 203, n. 1-2, p. 177–184, 2004. 38

DEGOLA, T. S. D. **Impactos e variabilidade do Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul sobre o Brasil no clima presente e em cenários futuros**. 112 p. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) — Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. 52, 53

DERECZYNSKI, C. P.; MENEZES, W. F. Meteorologia da Bacia de Campos. In: MARTINS, R. P.; GROSSMANN-MATHESON, G. S. (Ed.). **Meteorologia e Oceanografia**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2015. p. 1–54. 52, 54

DETSCH, R. M. Small air bubbles in reagent grade water and seawater : 1. rise velocities of 20- to 1000-μ m-diameter bubbles. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 96, n. C5, p. 8901–8906, 1991. 107, 108

DIAS, J. L. M.; QUAGLINO, M. A. **A questão do petróleo no Brasil**: uma história da Petrobrás. Rio de Janeiro: CPDOC: Petrobrás, 1993. 211 p. 48

DICKENS, G. R.; QUINBY-HUNT, M. S. Methane hydrate stability in seawater. **Geophysical Research Letters**, v. 21, n. 19, p. 2115–2118, 1994. 102, 103

DISSANAYAKE, A. L.; JUN, I.; SOCOLOFSKY, S. A. Numerical models to simulate oil and gas blowout plumes and associated chemical and physical processes of hydrocarbons. In: IAHR WORLD CONGRESS, 36., 2015, Haia, Países Baixos. **Proceedings...** Madri: International Association for Hydro-Environment Engineering and Research, 2015. p. 1–10. 4, 23

DITMARS, J. D.; CEDERWALL k. Analysis of air-bubble plumes. **Coastal Engineering Proceedings**, v. 1, n. 14, p. 2209–2226, 1974. 16, 69

DONEKER, R. L.; JIRKA, G. H. **Expert system for hydrodynamic mixing zone analysis of conventional and toxic submerged single port discharges (CORMIX1)**. Athens, Geórgia: [s.n.], 1990. 24

EMÍLSSON, I. The shelf and coastal waters off Southern Brazil. **Boletim do Instituto OceanogrÃ¡fico**, v. 11, n. 2, p. 101–112, 1961. 59

ENEH, O. C. A review on petroleum: sources, processing, products and the environment. **Journal of Applied Sciences**, v. 11, n. 12, p. 2084–2091, 2011. 12

ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, N.; DHOLABHAI, P. D.; BISHNOI, P. R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 11, p. 2647–2658, 1987. 30, 31, 33, 186, 222

EUROPEAN CENTRE FOR MEDIUM-RANGE WEATHER FORECASTS (ECMWF). **ERA-Interim**. 2017. Climate reanalysis. Disponível em: <https://www.ecmwf.int/en/research/climate-reanalysis/era-interim>. Acesso em: 29 abr. 2017. 52

____. **Medium-range datasets**. 2017. Forecasters. Disponível em: <http://www.ecmwf.int/>. Acesso em: 29 abr. 2017. 140

EVANS, D. L.; SIGNORINI, S. S. Vertical structure of Brazil Current. **Nature**, v. 315, p. 48–50, 1985. 58

FAN, L. N. **Turbulent buoyant jets into stratified or flowing ambient fluids**. Pasadena, Califórnia: [s.n.], 1967. 25, 27, 91, 93, 94

FAN, L.-S.; TSUCHIYA, K. **Bubble wake dynamics in liquids and liquid-solid suspensions**. Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann, 1990. 336 p. 108

FANNELØP, T. K.; SJØEN, K. Hydrodynamics of underwater blowouts. **Norwegian Maritime Research**, v. 4, p. 17–33, 1980. 17, 69

FANNELØP, T. K.; SJØEN, K. Hydrodynamics of underwater blowouts. **Norweg. Marit. Res.**, v. 4, p. 17–33, 1980. 92, 98

FINGAS, M. **The basics of oil spill cleanup**. 2. ed. Flórida: CRC Press, 2001. 245 p. 11

____. **Oil spill science and technology**: prevention, response and cleanup. 1. ed. Oxford: Elsevier Inc., 2011. 1189 p. 7, 8, 9, 12, 13, 14, 39

FINGAS, M. F. Macondo well blowout mass balance: a chemical view. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR ON ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND RESPONSE, 36., 2013. **Proceedings...** Ottawa: Environment Canada, 2013. p. 75–102. 2

FISCHER, H. B.; LIST, E. J.; KOH, R. C. Y.; IMBERGER, J.; BROOKS, N. H. **Mixing in inland and coastal waters**. San Diego: Academic Press, Inc., 1979. 487 p. 17, 24

FOLONI NETO, H. **Massas de água na Bacia de Campos**. 143 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física) — Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 62

FRAGOSO, M. R. **Um modelo numérico da circulação oceânica para as Bacias Leste e Sudeste do Brasil**. 191 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) — Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. 52

FRICK, W. E. Non-empirical closure of the plume equations. **Atmospheric Environment**, v. 18, n. 4, p. 653–662, 1984. 17, 27, 28, 74

GAN, M. A. **Ciclogêneses e ciclones sobre a América do Sul**. 224 p. Tese (Doutorado em Meteorologia) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 1992. 54

GAN, M. A.; RAO, V. B. Surface cyclogenesis over South America. **Monthly Weather Review**, v. 119, n. 5, p. 1293–1302, 1991. 54

GARNER, F. H.; FOORD, A.; TAYEBAN, M. Mass transfer from circulating liquid drops. **Journal of Applied Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 315–323, 1959. 119, 121

GENERAL BATHYMETRIC CHART OF THE OCEANS (GEBCO). **Gridded bathymetry data**. 2017. Data and Products. Disponível em: <http://www.

gebco.net/data_and_products/gridded_bathymetry_data/>. Acesso em: 29 abr. 2017. 140

GODOI, S. S. de. **Dinâmica quase-geostrófica do Sistema de Corrente do Brasil no Embaiamento de São Paulo (23,5°- 25°S)**. 157 p. Tese (Doutorado em Oceanografia Física) — Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. 58, 61, 62

GOLD, G.; RODRIGUEZ, S. The effect of temperature and salinity on the setschenow parameters of naphthalene in seawater. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 67, n. 5, p. 822–826, 1989. 41

GOODSON, S. **API Gravity description**. 2009. Disponível em: <http://mycommittees.api.org/standards/copm/Shared%20Documents/Miscellaneous/>. Acesso em: 06 jan. 2017. 10

GU, R.; STEFAN, H. G. Analysis of turbulent buoyant jet in density-stratified water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 114, p. 878–897, 1988. 17

GUBBINS, K. E.; BHATIA, K. K.; WALKER, R. D. Diffusion of gases in electrolytic solutions. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 12, n. 3, p. 548–552, 1966. 113, 115

HABERMAN, W. L.; MORTON, R. K. **An experimental investigation of the drag and shape of air bubbles rising in various liquids**. Washington D.C., 1953. 68 p. Report 802, NS 715-102. Acesso em: 27 abr. 2014. 107, 108

HEERTJES, P. M.; HOLVE, W. A.; TALMAS, H. Mass transfer between isobutanol and water in a spray-column. **Chemical Engineering Science**, v. 3, n. 3, p. 122–142, 1954. 119, 121

HEEZEN, B. C.; THARP, M.; EWING, M. The floors of the oceans: I. The North Atlantic. **Geological Society of America Special Papers**, v. 65, p. 1–126, 1959. 51

HIRST, E. Buoyant jets discharged to quiescent stratified ambient. **Journal of Geophysical Research**, v. 76, n. 30, p. 7375–7384, 1971. 25

____. Buoyant jets with three-dimensional trajectories. **Journal of the Hydraulics Division**, v. 98, n. 11, p. 1999–2014, 1972. 17, 27

HOUGHTON, G.; RITCHIE, P. D.; THOMSON, J. A. Velocity of rise of air bubbles in sea-water, and their types of motion. **Chemical Engineering Science**, v. 7, n. 1-2, p. 111–112, 1957. 107, 108

HOULT, D. P.; FAY, J. A.; FORNEY, L. J. A theory of plume rise compared with field observations. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 19, n. 8, p. 585–590, 1969. 25, 26, 27, 75

HU, S.; KITNEI, R. C. The fall of single liquid droplets through water. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 1, n. 1, p. 42–48, 1955. 112

HUGHMARK, G. A. Liquid-liquid spray column drop size, holdup, and continuous phase mass transfer. **I & EC Fundamentals**, v. 6, n. 3, p. 408–413, 1967. 40

IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP JOINT GROUP OF EXPERTS ON THE SCIENTIFIC ASPECTS OF MARINE ENVIRONMENTAL PROTECTION (GESAMP). **Estimates of oil entering the marine environment from sea-based activities**. Londres, 2007. 96 p. Relatórios e Estudos GESAMP n. 75. Disponível em: <http://www.gesamp.org/publications/publicationdisplaypages/rs75>. Acesso em: 20 mar. 2013. 14

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Modelagem de derramamento de óleo no mar**. [S.l.], 2002. 9 p. Acordo de Cooperação e Apoio Técnico-Científico ANP/IBAMA, Informação Técnica ELPN/IBAMA N°023/02. 2

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. DIVIÃO DE SATÉLITES E SISTEMAS AMBIENTAIS (INPE-DSA). **Banco de dados de imagens**. 2016. Imagem de satélite. Fonte: GOES-13 / Projeção: Retangular / Setor: América do Sul / Data: 28/10/2016. Disponível em: <http://satelite.cptec.inpe.br/acervo/goes.formulario.logic>. Acesso em: 24 jan. 2017. 55

INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF). **Effects of oil pollution on the marine environment**. Londres, 2011. 12 p. Technical Information Paper 13. Disponível em: <http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/document/tip-13-effects-of-oil-pollution-on-the-marine-environment/>. Acesso em: 05 jan. 2017. 1

_____. **ITOPF handbook 2017/2018**. Londres, 2017. 55 p. Disponível em: <http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/document/itopf-handbook/>. Acesso em: 20 jul. 2017. 1

_____. **Oil tanker spill statistics 2016**. Londres, 2017. Disponível em: <http://www.itopf.com/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>. Acesso em: 20 jul. 2017. 2, 14

JAHN, F.; COOK, M.; GRAHAM, M. **Hydrocarbon exploration and production** . 7. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. 397 p. 138

JÄHNE, B.; HEINZ, G.; DIETRICH, W. Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 92, n. C10, p. 10767–10776, 1987. 113, 115

JÄHNE, B.; MÜNNICH, K. O.; BÖSINGER, R.; DUTZI, A.; HUBER, W.; LIBNER, P. On the parameters influencing air-water gas exchange. **Journal of Geophysical Research**, v. 92, n. C2, p. 1937–1949, 1987. 43

JAMALUDDIN, A. K. M.; KALOGERAKIS, N.; BISHNOI, P. R. Hydrate plugging problems in undersea natural gas pipelines under shutdown conditions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 5, p. 323–355, 1991. 32, 36, 102, 222

JIRKA, G. H. Integral model for turbulent buoyant jets in unbounded stratified flows. Part 1: the single round jet. **Environmental Fluid Mechanics**, v. 4, p. 1–56, 2004. xxiv, 26, 75

JOHANSEN, Ø. DeepBlow - a Lagrangian plume model for deep water blowouts. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 6, n. 2, p. 103–111, 2000. 4, 16, 20, 24, 41, 65, 66, 69

____. Development and verification of deep-water blowout models. **Marine Pollution Bulletin**, n. 47, p. 360–368, 2003. 65, 185

____. **Dissolution of oil components from dispersed oil droplets**. Noruega, 2003. 34 p. SINTEF Applied Chemistry, SINTEF Report STF66 F03048. 39, 68, 119, 187, 219, 220

JOHANSEN, Ø.; RYE, H.; COOPER, C. DeepSpill - field study of a simulated oil and gas blowout in deep water. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 5-6, p. 433–443, 2003. 20

JOHANSEN, Ø.; RYE, H.; MELBYE, A. G.; JENSEN, H. V.; SERIGSTAD, B.; KNUTSEN, T. **DeepSpill JIP - experimental discharge of gas and oil at Helland Hansen - June 2000, Technical Report**. Noruega, 2001. 159 p. SINTEF Applied Chemistry, SINTEF Report STF66 F01082. 21, 68, 69, 88, 126, 127, 128, 129, 138, 187, 215, 216, 217, 218, 221, 222

JOHNSON, A. L.; BESIK, F.; HAMIELEC, A. E. Mass transfer from a single rising bubbles. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 47, n. 6, p. 559–564, 1969. 42, 114

KERR, R. C. Dissolving driven by vigorous compositional convection. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 280, p. 287–302, 1994. 37

____. Convective crystal dissolution. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 121, p. 237–246, 1995. 37

____. Mass transfer. In: MARSHALL, C. P.; FAIRBRIDGE, R. W. (Ed.). **Encyclopedia of geochemistry**. Londres: Kluwer Academic, 1999. p. 384–387. 37

KIM, H. C.; BISHNOI, P. R.; HEIDEMANN, R. A.; RIZVI, S. S. H. Kinetics of methane hydrate decomposition. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 7, p. 1645–1653, 1987. 39, 105, 187

KING, M. B. **Phase equilibrium in mixtures**. 1. ed. Hungria: Pergamon Press, 1969. 595 p. 34, 42

KOBUS, H. Analysis of the flow induced by air-bubble systems. **Coastal Engineering Proceedings**, v. 1, n. 11, p. 1016–1031, 1968. 16, 17

KRICHEVSKY, I. R.; KASARNOVSKY, J. S. Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, p. 2168–2171, 1935. 42

KUMAR, A.; HARTLAND, S. Correlation for prediction of mass transfer coefficient in single drops systems and liquid-liquid extraction columns. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 77, n. 5, p. 372–384, 1999. 40

KUMAR, N.; GAMBÔA, L. A. P.; SCHREIBER, B. C.; MASCLE, J. **Geologic history and origin of São Paulo Plateau (Southeastern Brazilian Margin), comparison with Angolan Margin, and the early evolution of the Northern South Atlantic**. Texas: Texas A & M University, Ocean Drilling Program, College Station, 1977. v. 39, 927-945 p. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. 52

KVENVOLDEN, K. A.; COOPER, C. K. Natural seepage of crude oil into the marine environment. **Geo-Marine Letters**, v. 23, n. 3-4, p. 140–146, 2003. 13

LEE, J. H.; CHEUNG, V. Generalized Lagrangian model for buoyant jets in current. **Journal of Environmental Engineering**, v. 116, n. 6, p. 1085–1106, 1990. 17, 23, 28, 66, 67, 75, 186

LEE, J. H. W.; CHU, V. H. **Turbulent jets and plumes**: a lagrangian approach. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic, 2003. 405 p. 23, 24, 27, 28, 29, 66

LEHR, W. J. Review of modeling procedures for oil spill weathering behavior. In: BREBBIA, C. A. (Ed.). **Oil spill modeling and processes**. Southampton, Reino Unido: Wit Press, 2002. p. 161. 3

LEIFER, I.; PATRO, R. K. The bubble mechanism for methane transport from the shallow sea bed to the surface: A review and sensitive study. **Continental Shelf Research**, v. 22, n. 16, p. 2409–2428, 2002. 43

LEKVAM, K.; BISHNOI, P. R. Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 131, n. 1-2, p. 297–309, 1997. 114

LIMA, N. D. **A estrutura vertical do sistema Corrente do Brasil-Corrente de Contorno Intermediária ao largo do Cabo de São Tomé**. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) — Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. 58

LONIN, S. A. Lagrangian Model for oil spill diffusion at sea. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 5, n. 5-6, p. 331–336, 1999. 84

LOUVAIN-LA-NEUVE SEA ICE MODEL (LIM). **LIM : The Louvain-la-Neuve Sea Ice Model**. 2017. Disponível em: <http://www.elic.ucl.ac.be/repomodx/lim/>. Acesso em: 29 abr. 2017. 140

LUBIS, M. Z.; WULANDARI, P. D.; MUJAHID, M.; HARGREAVES, J.; PANT, V. Echo processing and identifying surface and bottom layer with simrad ek/ey 500. **Journal of Biosensors & Bioelectronics**, v. 7, n. 3, p. 1–5, 2016. 127

MACKAY, D.; MCAULIFFE, C. D. Fate of hydrocarbons discharged at sea. **Oil & Chemical Pollution**, v. 5, p. 1–20, 1988. 1

MAHAJAN, D.; TAYLOR, C. E.; MANSOORI, G. A. An introduction to natural gas hydrate /clathrate: the major organic carbon reserve of the Earth. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v. 56, p. 1–8, 2007. 30

MAINI, B. B.; BISHNOI, P. R. Experimental investigation of hydrate formation behavior of a natural gas bubble in a simulated deep sea environment. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 183–189, 1981. 31

MANO, M. F.; BEISL, C. H.; LANDAU, L. Identifying oil seep areas at seafloor using inverse modeling. In: AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2011. **Proceedings...** Milão, Itália, 2011. p. 1–3. 4

MASTERTON, W. L. Salting coefficients for gases in seawater from scaled-particle theory. **Journal of Solution Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 523–534, 1975. 42

MASTERTON, W. L.; LEE, T. P. Salting coefficients from scaled particle theory. **The Journal of Physical and Chemistry**, v. 74, n. 8, p. 1776–1782, 1970. 42

MATTOS, R. A. **Feições de meso e grande escalas da Corrente do Brasil ao largo do Sudeste Brasileiro**. 146 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física) — Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. 61, 62

MCCAIN, W. D. **The properties of petroleum fluids**. 2. ed. Oklahoma: PennWell Books, 1990. 584 p. 15

MCDOUGALL, T. J. Bubble plumes in stratified environments. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 85, n. 4, p. 655–672, 1978. 16, 21, 32

MCGINNIS, D. F.; GREINERT, J.; ARTEMOV, Y.; BEAUBIEN, S. E.; WÜEST, A. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: how much methane reaches the atmosphere? **Jour of Geophysical Research: Oceans**, v. 111, n. C9, p. n/a–n/a, 2006. C09007. 117

MERCATOR OCEAN. **Ocean monitoring and forecasting**. 2017. Science. Disponível em: <http://www.mercator-ocean.fr/eng>. Acesso em: 29 abr. 2017. 140

MILGRAM, J. H. Mean flow in round bubble plumes. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 133, p. 345–376, 1983. 17, 91, 98

MILGRAM, J. H.; VAN-HOUTEN, R. J. Plumes from subsea well blowouts. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BEHAVIOR OF OFFSHORE STRUCTURES, 3., 1982, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA. **Proceedings...** Washington: McGraw-Hill International Book Company, 1982. p. 659–684. 92, 98

MOORE, J. C.; BATTINO, R.; RETTICH, T. R.; HANDA, Y. P.; WILHEIM, E. Partial molar volumes of gases at infinite dilution in water at 298.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 27, n. 27, p. 22–24, 1982. 42

MORAIS, J. M. de. **Petróleo em águas profundas**: uma história tecnológica da Petrobrás na exploração e produção *offshore*. Brasília: Ipea: Petrobrás, 2013. 424 p. 3, 4, 49, 58

MORTON, B. R.; TAYLOR, G.; TURNER, J. S. Turbulent gravitational convection from maintained and instantaneous sources. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 234, n. 1196, p. 1–23, 1956. 25, 26, 27

NASCIMENTO, M. X. do. **Análise das condições meteo-oceanográficas na região da Bacia de Santos**. 126 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) — Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. 52

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION/NATIONAL GEOPHYSICAL DATA CENTER (NOAA/NGDC). **ETOPO1 global relief model**. 2017. Marine Geology & Geophysics - Bathymetry & Relief. Disponível em: <http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/global/global.html>. Acesso em: 29 abr. 2017. 140

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). **Oil in the sea**: inputs, fates and effects. Washington, DC: The National Academies Press, 1985. 620 p. Committee on Oil in the Sea: Inputs, Fates and Effects, Ocean Studies Board and Marine Board, Divisions of Earth and Life Studies and Transportation Research. 13

____. **Oil in the sea III**: inputs, fates and effects. Washington, DC: The National Academies Press, 2003. 278 p. Committee on Oil in the Sea: Inputs, Fates and Effects, Ocean Studies Board and Marine Board, Divisions of Earth and Life Studies and Transportation Research. 1, 3, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 68, 70

NISSANKA, I. D.; YAPA, P. D. Oil slicks on water surface: Breakup, coalescence, and droplet formation under breaking waves. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 480–493, 2017. 68

NOAA'S NATIONAL CENTERS FOR ENVIRONMENTAL INFORMATION (NCEI). **Global Forecast System (GFS)**. 2016. Datasets - GFS 003 (1°). Disponível em: <https://www.ncdc.noaa.gov/data-access/model-data/model-datasets/global-forcast-system-gfs>. Acesso em: 24 jan. 2017. 55

NUCLEUS FOR EUROPEAN MODELLING OF THE OCEAN (NEMO). **What is NEMO?** 2017. Disponível em: <http://www.nemo-ocean.eu/>. Acesso em: 29 abr. 2017. 140

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976. 34, 39

PETERSON, R. G.; STRAMMA, L. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. **Progress In Oceanography**, v. 26, n. 1, p. 1–73, 1991. 52

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. (PETROBRAS). **Declaração de comercialidade das áreas de Tupi e Iracema**. 2010. Comunicados e Fatos Relevantes. Disponível em: <http://investidorpetrobras.com.br>. Acesso em: 10 jan. 2017. 49

____. **Série relatório de sustentabilidade: conheça as reservas de petróleo e gás da PETROBRAS**. 2010. Fatos e Dados. Disponível em: <http://fatosedados.blogspetrobras.com.br/>. Acesso em: 05 jan. 2017. 4

____. **Projeto de caracterização regional da Bacia de Campos (PCR-BC)**. 2013. Sistema de Informações Geográficas, Dicionário de Dados. Disponível em: <http://licenciamento.ibama.gov.br/Petroleo/TemasEspeciais/PCR-BC/SIG-Parte1/HAB_MAPA_BASE/DICIONARIO_DADOS_HAB_MAPA_BASE.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2017. 60

____. **A descoberta de um campo de petróleo e gás natural em 5 passos**. 2015. Fatos e Dados. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/>. Acesso em: 10 jan. 2017. 49

____. **Bacias**. 2017. Principais Operações. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt>. Acesso em: 10 jan. 2017. 50

____. **Pré-Sal**. 2017. Áreas de Atuação. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt>. Acesso em: 05 jan. 2017. 4

PETTERSSEN, S. **Weather analysis and forecasting**. 2. ed. Nova Iorque: McGraw Hill Book Company, 1956. 428 p. 54

PIEROTTI, R. A. The solubility of gases in liquids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, n. 9, p. 1840–1845, 1963. 42

____. A scaled particle theory of aqueous and nonaqueous solutions. **Chemical Reviews**, v. 76, n. 6, p. 717–726, 1976. 41

PILLON, L. Z. **Interfacial properties of petroleum products**. Flórida: CRC Press, 2008. 386 p. 9

QUIGLEY, D. C.; HORNAFIUS, J. C.; LUYENDYK, B. P.; FRANCIS, R. D.; CLARK, J.; WASHBURN, L. Decrease in natural marine hydrocarbon seepage near Coal Oil Point, California, associated with offshore production. **Geology**, v. 27, n. 11, p. 1047–1050, 1999. 13

REBOITA, M. S. **Ciclones extratropicais na América do Sul: simulação climática e experimentos de sensibilidade**. 316 p. Tese (Doutorado em Meteorologia) — Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. 54

REDHER, G.; BREWER, P. W.; PELTZER, E. T.; FRIEDERICH, G. Enhanced lifetime of methane bubbles streams within the deep ocean. **Geophysical Research Letters**, v. 29, n. 15, p. 21.1–21.4, 2002. 115, 117

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**: . 4. ed. México: McGraw-Hill Inc., 1987. 753 p. 40

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. Filadélfia: American Society for Testing and Materials, 2005. 421 p. 7

RODRIGUES, R. R.; LORENZZETTI, J. A. A numerical study of the effects of bottom topography and coastline geometry on teh Southeast Brazilian coastal upwelling. **Continental Shelf Research**, v. 21, p. 371–394, 2001. 64

RPS ASA. **OILMAP**. 2017. Oil Spill Model and Response System. Disponível em: <http://asascience.com/software/oilmap/>. Acesso em: 25 jan. 2017. 21

RYE, H. Model for calculation of underwater blowout plume. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM (AMOP) TECHNICAL SEMINAR, 17., 1994, Vancouver. **Proceedings...** Ottawa: Environment Canada, 1994. p. 849–865. 39

RYE, H.; BRANDVIK, P. J. Verification of subsurface oil spill models. **International Oil Spill Conference Proceedings**, v. 1997, n. 1, p. 551–557, 1997. 15

SANDER, R. **Compilation of Henry's Law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry**. Alemanha, 1999. 107 p. Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry, 3ª versão. 34

SCHATZMAN, M. The integral equations for round buoyant jets in stratified flows. **Journal of Applied Mathematics and Physics**, v. 29, p. 608–630, 1978. 27

SHARQAWY, M. H.; V, J. H. L.; ZUBAIR, S. M. Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data. **Desalination and Water Treatment**, v. 16, p. 354–380, 2010. 141

SHOOR, S. K.; GUBBINS, K. E. Solubility of nonpolar gases in concentrated electrolyte solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 73, n. 3, p. 498–505, 1969. 42

SILVEIRA, I. C. A. da. **O Sistema Corrente do Brasil na Bacia de Campos, RJ**. 181 p. Tese de Livre Docência — Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. 62

SILVEIRA, I. C. A. da; FOLONI NETO, H.; COSTA, T. P.; SCHMIDT, A. C. K.; P., A. F.; CASTRO FILHO, B. M. de; SOUTELINO, R. G.; GROSSMANN-MATHESON, G. S. Caracterização da oceanografia física do talude continental e região oceânica da Bacia de Campos. In: MARTINS, R. P.; GROSSMANN-MATHESON, G. S. (Ed.). **Meteorologia e oceanografia**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda., 2015. p. 135–189. 56, 60, 62, 63

SILVEIRA, I. C. A. da; LIMA, J. A. M.; SCHMIDT, A. C. K.; CECCOPIERI, W.; SARTORI, A.; FRANSCISCO, C. P. F.; FONTES, R. F. C. Is the meander growth in the Brazil Current system off Southeast Brazil due to baroclinic instability? **Dynamics of Atmospheres and Oceans**, v. 48, n. 3-4, p. 187–207, 2008. 58

SILVEIRA, I. C. A. da; SCHMIDT, A. C. K.; CAMPOS, E. J. D.; GODOI, S. de; IKEDA, Y. A Corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 48, n. 2, p. 171–183, 2000. 56, 59, 62

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate hydrates of natural gas**. 3. ed. Flórida: CRC Press, 2008. 761 p. 30, 31, 39, 102, 103, 222

SOARES, F. L. M. **Estudo da circulação oceânica superficial na costa sudeste do Brasil através de modelagem hidrodinâmica**. 74 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) — Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. 51

SOCOLOFSKY, S. A. **Laboratory experiments of multiphase plumes in stratification and cross-flow**. 233 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) — Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2001. 21, 22, 46, 47, 48, 91, 92, 99, 122, 123

SOCOLOFSKY, S. A.; BHAUMIK, T.; SEOL, D. G. Double-plume integral models for near-field mixing in multiphase plumes. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 134, n. 6, p. 772–783, 2008. 23

SOUZA, M. C. A. **A Corrente do Brasil ao largo de Santos: medições diretas**. 178 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física) — Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. 52, 58

SPAULDING, M. L.; BISHNOI, P. R.; ANDERSON, E.; ISAJI, T. An integrated model for prediction of oil transport from a deep water blowout. In: ARCTIC AND MARINE OIL SPILL PROGRAM TECHNICAL SEMINAR, 23., 2000, Vancouver. **Proceedings...** Ottawa: Environment Canada, 2000. p. 611–635. 4, 15, 21

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. 4. ed. Flórida: CRC Press, 2007. 955 p. 7, 8, 9, 10, 12

STRAMMA, L.; ENGLAND, M. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, n. C9, p. 20863–20883, 1999. 56, 57

SU, J. T.; NEEDHAM, D. Mass transfer in the dissolution of a multicomponent liquid droplet in an immiscible liquid environment. **Langmuir**, v. 29, n. 44, p. 13339–13345, 2013. 119

TALAIA, M. A. R. Terminal velocity of a bubble rise in a liquid column. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 28, p. 264–268, 2007. 107, 108

TALLEY, L. D.; PICKARD, G. L.; EMERY, W. J.; SWIFT, J. H. **Physical Oceanography**: an introduction. 6. ed. San Diego: Elsevier Ltd., 2011. 555 p. 56, 59, 60

TESSAROLO, L. F.; INNOCENTINI, V. Evaluation of entrainment formulations for liquid/gas plumes from underwater blowouts. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 121, n. 7, p. 5350–5366, 2016. 75

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurence**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 720 p. 7

TOPHAM, D. R. **Hydrodynamics of an oilwell blowout**. Victoria, B. C., 1975. 55 p. Beaufort Sea Technical Report n. 33. 16, 17, 91, 98

____. **Observation of the formation of hydrocarbon gas hydrates at depth in seawater**. Unpublished manuscript. Sidney, B.C.: Institute of Ocean Sciences, 1978. 16, 18, 31

____. The formation of gas hydrates on bubbles of hydrocarbons gases rising in seawater. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 5, p. 821–828, 1984. 31

____. The modeling of hydrocarbon bubble plumes to include gas hydrate formation. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 11, p. 1613–1622, 1984. 31

UNESCO/ICES/SCOR/IAPSO. **Tenth report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards**. Sidnei, 1981. 28 p. UNESCO Technical Papers in Marine Science n. 36. 141, 144, 167

VASCONCELOS, J. M. T.; ORVALHO, S. P.; ALVES, S. S. Gas-liquid mass transfer to single bubbles: effect of surface contamination. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 48, n. 6, p. 1145–1154, 2002. 43

VIANA, A. R.; FAUGÈ, J. C.; KOWSMANN, R. O.; LIMA, J. A. M.; CADDAH, L. G.; RIZZO, J. G. Hydrology, morphology and sedimentology of the Campos continental margin, offshore Brazil. **Sedimentary Geology**, v. 15, p. 133–157, 1998. 51

VIOLANTE-CARVALHO, N.; NUNES, L. M. P.; JR, W. T. O clima de ventos na Bacia de Campos, Rio de Janeiro. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 7., 1997, Vitória. **Anais...** [S.l.], 1997. v. 4, p. 413–422. 52

VYSNIAUSKAS, A.; BISHNOI, P. R. A kinetic studyof methane hydrate formation. **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 7, p. 1061–1072, 1983. xxiii, xxviii, 30, 31, 32, 33, 102, 186

WALKER, D.; KIEFER, W. S. Xenolith digestion in large magma bodies. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 90, n. S02, p. C585–C590, 1985. ISSN 2156-2202. 104

WANG, L.-K.; CHEN, G.-J.; HAN, G.-H.; GUO, X.-G.; GUO, T.-M. Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor. **Fluid Phase Equilibria**, v. 207, n. 1-2, p. 143–154, 2003. 114

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficient in dilute solutions. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 1, n. 2, p. 264–270, 1955. 40

WINIARSKI, L. D.; FRICK, W. F. **Cooling tower plume model**. Corvallis, Oregon: [s.n.], 1976. 27

WITHERSPOON, P. A.; BONOLI, L. Correlation of diffusion coefficients for paraffin, aromatic, and cycloparaffin hydrocarbons in water. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 8, n. 3, p. 589–591, 1969. 119

WITHERSPOON, P. A.; SARAF, D. N. Diffusion of methane, ethane, propane, and n-butane in water from 25 to 43°. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 11, p. 3752–3755, 1965. 113, 115

WRIGHT, S. J. **Ambient crossflows and density stratification on the characteristic behavior of round turbulent buoyant jets**. [S.l.: s.n.], 1977. 91, 96

XIE, W. H.; SHIU, W. Y.; MACKAY, D. A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. **Marine Environmental Research**, v. 44, n. 4, p. 429–444, 1997. 41

YAPA, P. D. Modeling oil spills to mitigate coastal pollution. In: FERNANDO, H. J. S. (Ed.). **Handbook of environmental fluid dynamics**: systems, pollution, modeling, and measurements. 2. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. p. 243–256. 2, 82, 84

YAPA, P. D.; CHEN, F. Behavior of oil and gas from deepwater blowouts. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 130, n. 6, p. 540–553, 2004. 129

YAPA, P. D.; DASANAYAKA, L. K.; BANDARA, U. C.; NAKATA, K. A model to simulate the transport and fate of gas and hydrates released in deepwater. **Journal of Hydraulic Research**, v. 48, n. 5, p. 559–572, 2010. 4, 22, 38

YAPA, P. D.; WIMALARATNE, M. R.; DISSANAYAKE, A. L.; JR., J. A. D. How does oil and gas behave when released in deepwater. **Journal of Hydro-environment Research**, v. 6, p. 275–285, 2012. 69

YAPA, P. D.; ZHENG, L. Simulation of oil spills from underwater accidents I: model development. **Journal of Hydraulic Research**, v. 35, n. 5, p. 673–688, 1997. 17, 21, 24, 28, 29, 69

____. Modelling oil and gas releases from deep water: a review. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 4, n. 4, p. 189–198, 1998. 17

YAPA, P. D.; ZHENG, L.; CHEN, F. A model for deepwater oil/gas blowouts. **Marine Pollution Bulletin**, v. 43, n. 7-12, p. 234–241, 2001. 3, 19, 20, 21, 32, 33, 35, 36

ZHANG, Y.; XU, Z. Kinetics of convective crystal dissolution and melting, with applications to methane hydrate dissolution and dissociation in seawater. **Earth. Planet. Sc. Lett.**, v. 213, p. 133–148, 2003. 37, 38, 104, 186

ZHAO, L.; TORLAPATI, J.; BOUFADEL, M. C.; KING, T.; ROBINSON, B.; LEE, K. Vdrop: comprehensive model for droplet formation of oils and gases in liquids - incorporation of the interfacial tension and droplet viscosity. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 93–106, 2014. 68

ZHENG, L.; YAPA, P. D. Simulation of oil spills from underwater accidents II: model verification. **Journal of Hydraulic Research**, v. 36, n. 1, p. 117–134, 1998. 17, 28

____. Buoyant velocity of spherical and non-spherical bubbles/droplets. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 126, n. 11, p. 852–854, 2000. 45

____. Modeling gas dissolution in deepwater oil/gas spills. **Journal of Marine Systems**, v. 31, p. 299–309, 2002. 41, 187

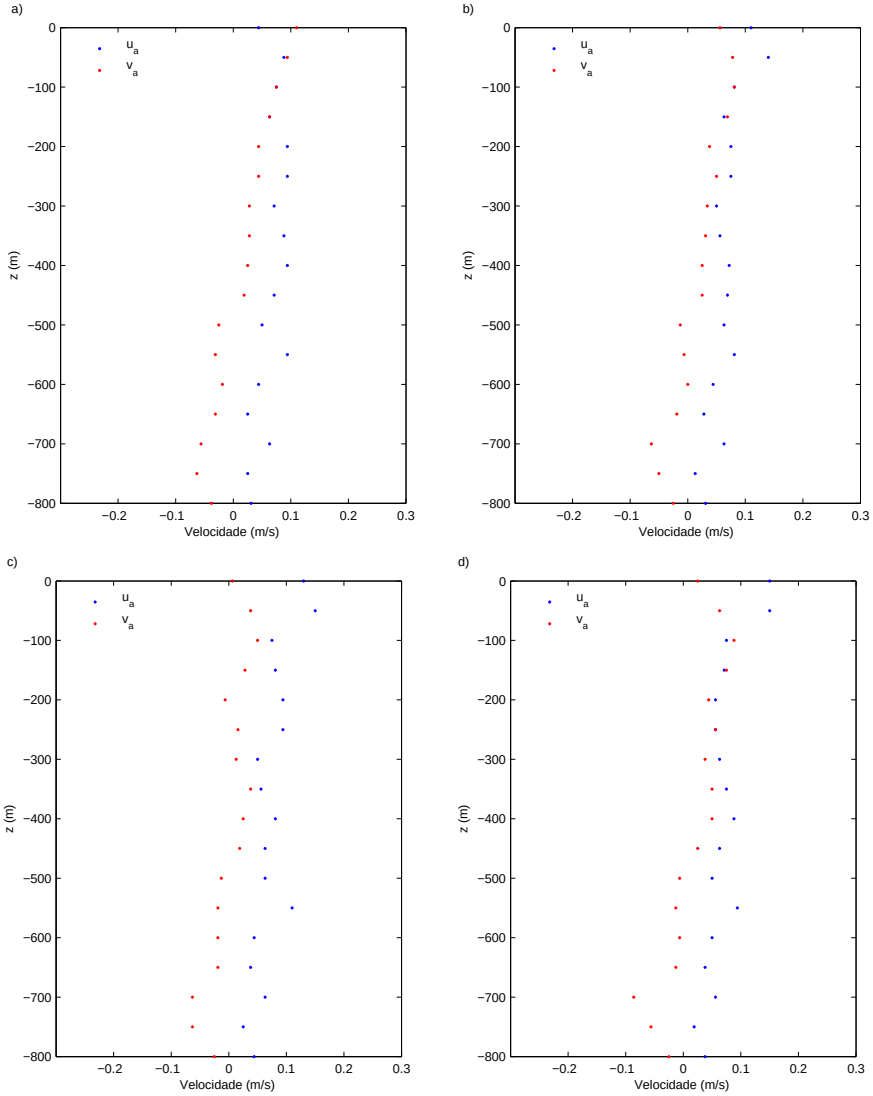
ZHENG, L.; YAPA, P. D.; CHEN, F. A model for simulating deepwater oil and gas blowouts - Part I: theory and model formulation. **Journal of Hydraulic Research**, v. 41, n. 4, p. 339–351, 2002. 3, 4, 18, 21, 22, 34, 66, 77

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. **Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros**: . Rio de Janeiro: Boletim Técnico PETROBRAS, 2002. v. 45, n. 1, 21-25 p. 220

APÊNDICE A - CONDIÇÕES DO MEIO DURANTE O EXPERIMENTO *DeepSpill*

Os perfis de velocidade zonal e meridional, temperatura e salinidade obtidos durante o experimento *DeepSpill* e utilizados nas simulações para a validação dos processos combinados (Seção 4.2) são provenientes de Johansen et al. (2001) e Chen e Yapa (2002) e estão ilustrados nas Figuras A.1-A.4.

Figura A.1 - Condições do meio obtidas durante a descarga de óleo e gás no experimento *DeepSpill*.

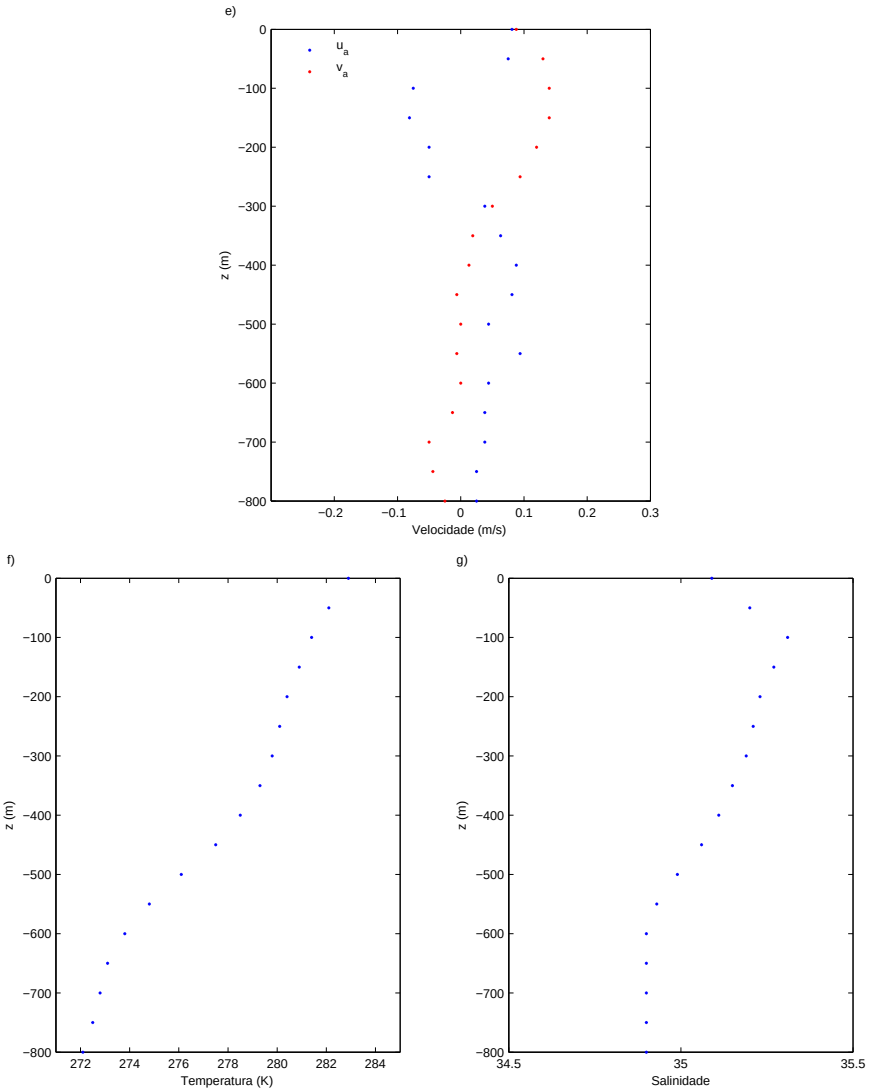


Perfis de velocidade zonal e meridional ao longo da coluna de água para o dia 29/06/2000 nos seguintes horários UTC: a) 05:06; b) 05:26; c) 05:36; d) 05:56.

Fonte: Adaptada de Johansen et al. (2001) e Chen e Yapa (2002).

(Continua)

Figura A.2 - Conclusão.

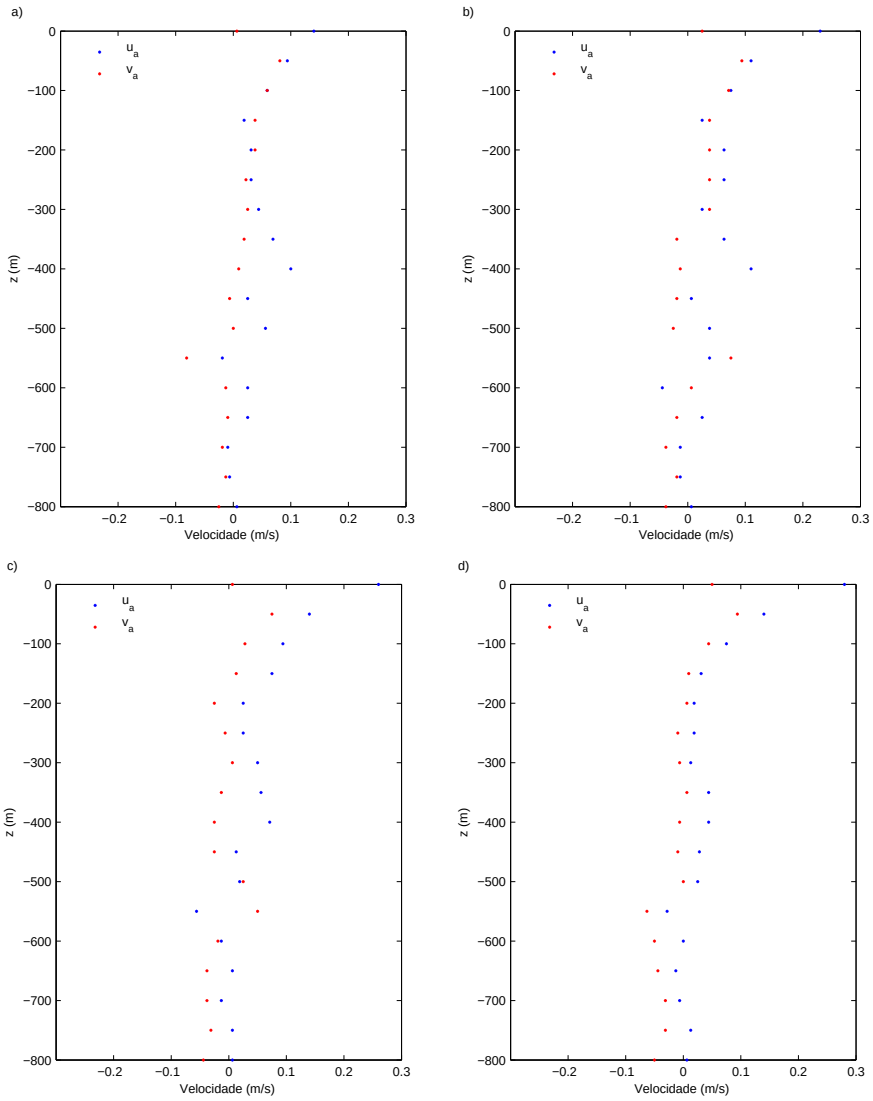


Perfis ao longo da coluna de água para o dia 29/06/2000: e) velocidade zonal e meridional às 06:26 UTC; f) temperatura média[1]; g) salinidade média[1].

Fonte: Adaptada de Johansen et al. (2001) e Chen e Yapa (2002).

[1]Esses perfis de temperatura e salinidade também foram utilizados nas simulações das descargas de gás e água do mar.

Figura A.3 - Condições do meio obtidas durante a descarga de gás e água do mar no experimento *DeepSpill*.

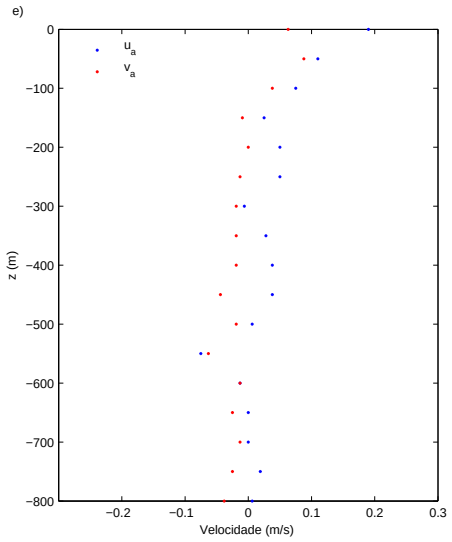


Perfis de velocidade zonal e meridional ao longo da coluna de água para o dia 29/06/2000 nos seguintes horários UTC: a) 09:06; b) 09:26; c) 09:56; d) 10:26.

Fonte: Adaptada de Johansen et al. (2001) e Chen e Yapa (2002).

(Continua)

Figura A.4 - Conclusão.



Perfil ao longo da coluna de água para o dia 29/06/2000: e) velocidade zonal e meridional às 10:56 UTC.

Fonte: Adaptada de Johansen et al. (2001) e Chen e Yapa (2002).

APÊNDICE B - CARACTERÍSTICAS DOS COMPONENTES UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES

B.1 Composição do Óleo

O óleo utilizado nas simulações foi considerado composto por uma mistura de pseudo-componentes, agrupados em 25 classes, conforme proposto por Johansen (2003b). As propriedades médias de cada grupo são apresentadas na Tabela B.1.

Tabela B.1 - Propriedades médias dos pseudo-componentes utilizadas para especificar a composição do óleo no modelo numérico.

Grupo	Descrição	Massa molar (kg/kmol)	Solubilidade (10^{-3} kg/m^3)	Densidade (kg/m^3)
1	C1-C4 (gases dissolvidos no óleo)	37,0	40,0	615,0
2	C5-saturado	66,0	95,0	673,0
3	C6-saturado	80,5	32,5	697,0
4	C7-saturado	99,0	9,0	712,0
5	C8-saturado	113,0	4,35	753,0
6	C9-saturado	127,0	0,205	764,0
7	Benzeno	78,0	1780,0	884,0
8	Tolueno	92,0	515,0	880,0
9	Xileno	106,0	175,0	875,0
10	C3-benzeno	120,0	57,5	875,0
11	C4 e C5-benzeno	141,5	12,5	880,0
12	C10-saturado	140,5	0,0575	773,0
13	C11-C12 (saturado + aromático)	156,5	0,022	810,0
14	C13-C14 (saturado + aromático)	185,5	0,0025	816,0
15	C15-C16 (saturado + aromático)	215,5	0,01	823,0
16	C17-C18 (saturado + aromático)	238,0	0,001	828,0
17	C19-C20 (saturado + aromático)	273,0	0,001	818,0
18	C21-C25 (saturado + aromático)	317,5	0,001	823,0
19	C25-maior (saturado + aromático)	465,0	0,001	950,0
20	Naftalenos (C0-C1 alquilados)	135,0	27,5	1015,0

(Continua)

Tabela B.1 - Conclusão

Grupo	Descrição	Massa molar (kg/kmol)	Solubilidade (10^{-3} kg/m^3)	Densidade (kg/m^3)
21	Naftalenos (C2-C3 alquilados)	163,0	5,5	1016,0
22	HPAs 1[a]	177,0	3,65	980,0
23	HPAs 2[b]	222,5	0,1005	980,0
24	Fenóis (C0-C4 alquilados)	130,0	51000,0	986,0
25	Polares (C10-C36)	215,0	150,0	1015,0

[a] Hidrocarbonetos poliaromáticos de solubilidade mediana, com 3 anéis não-alquilados.

[b] Hidrocarbonetos poliaromáticos pouco solúveis, contendo acima de 4 anéis, sendo 3 alquilados.

Fonte: Adaptada de Johansen (2003b).

Baseando-se na composição do óleo com grau API 36,6 fornecido por Johansen (2003b) e nos resultados da determinação da composição química de alguns petróleos brasileiros apresentados por ZÍlio e Pinto (2002), as frações mássicas dos pseudo-componentes dos óleos utilizados nas simulações dos vazamentos nos Campos de Frade e Lula foram determinadas e são mostradas na Tabela B.2.

Tabela B.2 - Composição do óleo utilizada nas simulações de vazamento no Campo de Frade e de Lula.

Grupo	Descrição	Fração mássica (% do total)	
		Campo de Frade (API 19,6)	Campo de Lula (API 31,0)
1	C1-C4 (gases dissolvidos no óleo)	1,02	2,79
2	C5-saturado	1,20	2,71
3	C6-saturado	1,36	2,22
4	C7-saturado	1,28	2,21
5	C8-saturado	1,34	3,90
6	C9-saturado	1,24	1,58
7	Benzeno	1,36	0,78
8	Tolueno	1,21	1,53
9	Xileno	1,33	1,75
10	C3-benzeno	1,32	1,86
11	C4 e C5-benzeno	0,56	0,12
12	C10-saturado	1,32	1,84
13	C11-C12 (saturado + aromático)	1,22	4,14

(Continua)

Tabela B.2 - Conclusão

Grupo	Descrição	Fração mássica (% do total)	
		Campo de Frade (API 19,6)	Campo de Lula (API 31,0)
14	C13-C14 (saturado + aromático)	1,29	5,33
15	C15-C16 (saturado + aromático)	1,37	4,76
16	C17-C18 (saturado + aromático)	1,29	3,74
17	C19-C20 (saturado + aromático)	1,18	4,39
18	C21-C25 (saturado + aromático)	1,01	4,06
19	C25-maior (saturado + aromático)	30,20	26,54
20	Naftalenos (C0-C1 alquilados)	8,70	1,09
21	Naftalenos (C2-C3 alquilados)	8,80	1,18
22	HPAs 1	1,80	0,24
23	HPAs 2	2,00	0,24
24	Fenóis (C0-C4 alquilados)	-	-
25	Polares (C10-C36)	26,60	21,00

B.2 Distribuição do Diâmetro das Partículas

O óleo e o gás utilizados nas simulações foram representados por partículas de tamanhos variados: diâmetro inicial de 1 mm a 8 mm para as gotícula de óleo e de 1 mm a 9 mm para as bolhas de gás. Na Tabela B.3, estão mostradas a distribuição de diâmetros e suas respectivas porcentagens volumétricas seguindo Johansen et al. (2001).

Tabela B.3 - Distribuição do diâmetro das partículas e suas respectivas porcentagens volumétricas.

Classe	Diâmetro[a] (mm)	Fração volumétrica[a] (% do total)	
		Gotículas de óleo	Bolhas de gás
1	1,00	5,00	2,00
2	2,00	29,00	5,00

(Continua)

Tabela B.3 - Conclusão

Classe	Diâmetro[a] (mm)	Fração volumétrica[a] (% do total)	
		Gotículas de óleo	Bolhas de gás
3	3,00	31,00	12,00
4	4,00	15,00	16,00
5	5,00	6,00	18,00
6	6,00	2,00	13,00
7	7,00	7,00	6,00
8	8,00	5,00	16,00
9	9,00	-	12,00

[a] Johansen et al. (2001).

B.3 Propriedades do Hidrato de Metano

As propriedades do hidrato de metano utilizadas no modelo numérico estão descritas na Tabela B.4.

Tabela B.4 - Parâmetros utilizados nas simulações para hidrato de metano.

Parâmetro	Unidade	Valor
Densidade[a]	kg/m^3	900
Massa molar	kg/kmol	119,5
Calor latente de formulação/decomposição[b]	J/mol	62800
Constante de taxa de formação[c]	mol/m^2·MPa·s	6,5$\times 10^{-6}$
Calor específico à pressão constante	J/kg·K	2010

[a] Sloan e Koh (2008).

[b] Jamaluddin et al. (1991).

[c] Englezos et al. (1987).