

CENTRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO LEOPOLDO A. MIGUEZ DE MELLO
PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E ENGENHARIA BÁSICA.

Métodos Científicos

Projeto 600625 – Parâmetros Meteo-Oceanográficos para Projetos de Engenharia

**CONSIDERAÇÕES SOBRE A CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NO MAR
PARA MODELOS DE SIMULAÇÃO DE DERRAMES**

RT/MC -154/2002

Autores:

Luis Manoel Paiva Nunes
José Antonio Moreira Lima
Letícia Falcão Veiga

CENPES/PDEP/MC
CENPES/PDEP/MC
CENPES/PDEP/BIO

Colaboradores:

Irene Terezinha Gabardo
Maria de Fátima Guadalupe Meniconi
Angelo Sartori Neto

CENPES/PDEAB/QM
CENPES/PDEAB/QM
CENPES/PDEP/MC

Rio de Janeiro, Setembro de 2002

CONTEÚDO

1. INTRODUÇÃO
2. PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DO ÓLEO NA ÁGUA
3. CONSIDERAÇÕES SOBRE A QUÍMICA DOS HIDROCARBONETOS
 - 3.1. SOLUBILIDADE DOS HIDROCARBONETOS EM ÁGUA
4. ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO LETAL DE ÓLEO PARA ORGANISMOS MARINHOS
5. MODELOS DE DERIVA DE ÓLEO
 - 5.1 RESULTADOS PARA COMPARAÇÃO COM LC50 PELO MÉTODO PLP
 - 5.2 RESULTADOS PARA COMPARAÇÃO COM LC50 PELO MÉTODO PLA
6. CONCLUSÕES

BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUÇÃO

A investigação quanto aos destinos e efeitos potenciais do petróleo no mar, decorrentes de acidentes com vazamentos, pode ser simulada por modelagem matemática, sendo esta uma importante ferramenta nos estudos de avaliação de risco, na definição da área de influência nos projetos de monitoramento ambiental, e no dimensionamento e posicionamento de barreiras e outros sistemas de contenção e dispersão do óleo na água.

Nos últimos anos, diversas pesquisas têm sido realizadas para gerar novos modelos e implementar os já existentes. O número de programas disponíveis, a variedade de parâmetros considerados nos mesmos e a diversidade de dados para entrada e metodologias para obtenção dos mesmos podem gerar informações por vezes conflitantes, caso estas diferenças não sejam devidamente identificadas e compreendidas.

O fato deste tipo de problema ser altamente dependente das características oceânicas regionais, dos diversos métodos de parametrização de processos físico-químico nos modelos, e de ser relativamente recente a experiência das firmas nacionais neste tipo de estudo aumenta a dispersão dos resultados, gerando por vezes questionamentos dos órgãos ambientais com relação aos estudos encaminhados.

Dentro desta ótica, o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. M. de Mello (CENPES) visa, através do presente relatório, tecer considerações sobre alguns conceitos e valores de concentração utilizados nas simulações de derrames, bem como apresentar os motivos técnicos para o uso da pseudoconcentração de 20 ppm como critério de interrupção da modelagem da dispersão de óleo no mar, no âmbito dos estudos realizados pela PETROBRAS para licenciamento de seus empreendimentos.

Participaram da elaboração deste documento profissionais de três áreas especializadas do CENPES: Gerência de Métodos Científicos (MC), Gerência de Biotecnologia e Ecossistemas (BIO) e Gerência de Química (QM).

2. PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DO ÓLEO NA ÁGUA

Segue uma breve descrição dos processos do óleo no mar com a finalidade de apresentar conceitos que serão abordados nos próximos capítulos. Quando uma mancha de óleo entra em contato com a água do mar, iniciam-se uma série de processos físico-químicos e biológicos acelerados pela mudança do meio onde o óleo se encontrava antes do vazamento e pela presença de agentes externos atmosféricos, oceânicos e de seres vivos. As características e o comportamento do óleo no mar são determinadas principalmente pelos processos (French, 1999):

- ADVECÇÃO
- ESPALHAMENTO (“SPREADING”)
- EVAPORAÇÃO (VOLATIZAÇÃO)
- DISSOLUÇÃO
- EMULSIFICAÇÃO
- DISPERSÃO (ENTRANHAMENTO)
- BIODEGRADAÇÃO
- OXIDAÇÃO
- SEDIMENTAÇÃO

A atuação de cada processo se dá de forma diferenciada, começando em instantes diferentes a partir do início do vazamento e com distintas durações. A figura 1 mostra de forma esquemática estes principais processos.

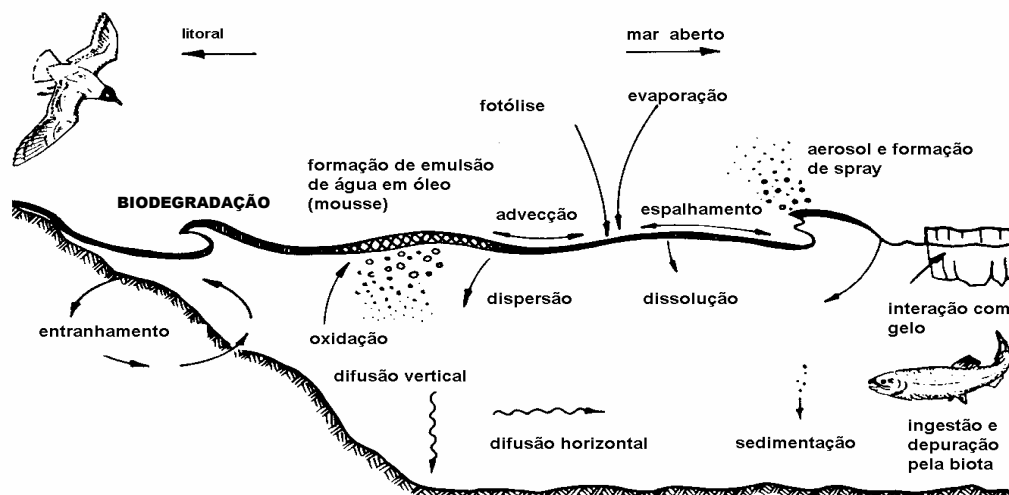


Figura 1 – Processos físico-químicos do óleo na água

As características de cada um dos processos (French, 1999) que agem sobre um vazamento de óleo são:

ADVECÇÃO: É o movimento da mancha de óleo como um todo, sem perda de matéria (a quantidade de óleo continua a mesma), solidária ao campo de correntes superficiais, sem considerar nenhum tipo de interação química/biológica da mancha com o meio.

ESPALHAMENTO (SPREADING): O espalhamento é a alteração da forma da mancha de óleo após iniciado o vazamento, em função do efeito combinado da energia potencial da massa de óleo, da viscosidade e de sua tensão superficial. Fay (1971) divide o espalhamento em 3 fases distintas, em função da predominância das forças que agem sobre a mancha de óleo. Assim, na primeira fase (inercial), a energia potencial da massa de óleo flutuante é convertida em energia cinética de espalhamento. Já na segunda fase, a influência da inércia diminui, e a energia potencial é dissipada em forças de viscosidade. Na terceira, e última fase, a mancha encontra-se já tão espalhada que a ação da gravidade torna-se pouco influente, dando-se o espalhamento pela ação das forças da tensão superficial da película de óleo. Embora o espalhamento, como a advecção, não altere a quantidade de óleo contida na superfície da água, este mecanismo é importante na estimativa das perdas de óleo por outros processos, como a evaporação, onde o volume perdido de óleo é função direta da superfície exposta (área) do vazamento.

EVAPORAÇÃO: É na maioria dos casos o processo mais importante na diminuição da quantidade de óleo após um vazamento, principalmente para óleos mais leves ou componentes de petróleo como a gasolina, onde mais de 90 % de todo o combustível se evapora antes da 1ª hora, segundo o software ADIOS (Lehr et al, 1992), com as condições ambientais médias da Bacia de Campos. O mecanismo de evaporação é influenciado principalmente por: composição do óleo, temperatura do ar e da água, área do vazamento, velocidade do vento, radiação solar e espessura da mancha de óleo, atuando rapidamente nas primeiras horas até cerca de 1 semana, quando as frações mais leves e voláteis já se evaporaram. Duas principais maneiras de estimar as perdas por evaporação são encontradas na literatura: a abordagem por pseudo-componentes usada por Audunson (1980), e a abordagem analítica usada por Mackay (1980). Na abordagem pelos pseudocomponentes o óleo é dividido num número de pseudo (ou reais) componentes, sendo a

evaporação calculada para cada um dos componentes e combinados para encontrar a evaporação total. No *approach* analítico os componentes são “promediados” sobre todo o espectro de hidrocarbonetos do óleo e tratados como uma substância simples (única).

DISSOLUÇÃO: É em geral um processo que não remove quantidades significativas de óleo da superfície do mar devido à baixa solubilidade dos hidrocarbonetos em água, iniciando-se com maior intensidade logo após o vazamento e prolongando-se à medida que os processos de biodegradação e foto-oxidação passam a produzir elementos solúveis na água. A dissolução é função principalmente da temperatura da água, da turbulência e da superfície de contato entre o óleo e a água, proporcional à área da mancha e da dispersão vertical do petróleo na coluna d’água. O processo de dissolução do óleo na água é muito importante para avaliação da toxicidade dos componentes solúveis sobre organismos vivos e será discutido de forma mais detalhada no Ítem 3.

EMULSIFICAÇÃO: É o processo pelo qual a água se incorpora ao óleo livre, formando uma emulsão de água em óleo, ou seja, é a absorção da água pelo óleo que podem formar emulsões de longa duração, chamadas de “mousse de chocolate” devido ao aspecto desta mistura. A emulsificação, ao contrário dos outros processos que retiram óleo da água, aumenta o volume da mistura (pode chegar a um acréscimo de até 80 %), dificultando a limpeza (retirada) do óleo da água e fazendo aumentar a velocidade de outros processos como a foto-oxidação e a biodegradação. Por estas características, a emulsificação é um dos principais processos que ocorrem após um vazamento, sendo sua ocorrência função do tipo de óleo e da agitação marinha (alturas de onda), que provocam a turbulência da água e a consequente emulsificação. O processo é modelado apenas por ajuste experimental sobre dados de campo ou laboratório, sendo seu uso ainda bastante restrito em modelos matemáticos. O modelo ADIOS incorpora este processo, mas alerta sobre a grande variância do mesmo, em função de uma variável chamada de constante de emulsificação (k), e da simplicidade da modelagem adotada, baseada num decaimento de primeira ordem na taxa de emulsificação.

DISPERSÃO (ENTRANHAMENTO): É o processo que distribui o óleo da superfície do mar verticalmente, pela ação das ondas que rompem a película de óleo formando gotículas que se distribuem verticalmente abaixo da superfície. As ondas de gravidade ao se moverem na superfície do mar geram um movimento orbital, que diminui exponencialmente com a profundidade, abaixo

das mesmas. Este movimento mistura as partículas de óleo na água do mar de forma mecânica, retirando parte do óleo que estava na superfície, sem no entanto alterar a quantidade de óleo contida em toda a massa d'água. Não existe solução analítica para estimativa da dispersão, sendo usadas formulações empíricas em função de uma altura e período característicos do estado de mar existente durante o vazamento. Na falta de melhores informações, o estado de mar pode ser estimado apenas em função do vento, como sugerido no *Shore Protection Manual* (U.S. Army Corps of Engineers, 1984)

BIODEGRADAÇÃO: A biodegradação atua sobre a fração de petróleo que não foi removida da coluna d'água pelos outros processos físico-químicos, e que permaneceu em *solução*. Praticamente todos os tipos de petróleo e derivados, sob condições favoráveis, sofrem algum grau de degradação biológica. Na figura 2, são apresentadas, esquematicamente, as transformações metabólicas de compostos orgânicos pela atuação de enzimas no meio marinho. Muitos organismos superiores também são capazes de metabolizar hidrocarbonetos. Neste caso, a oxidação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos ocorre através da ação de um mecanismo denominado MFO (Mixed Function Oxidase), que acontece no interior do retículo endoplasmático, onde a ação de uma enzima age no sentido de tornar estes compostos mais hidrofílicos e portanto, mais facilmente excretáveis.

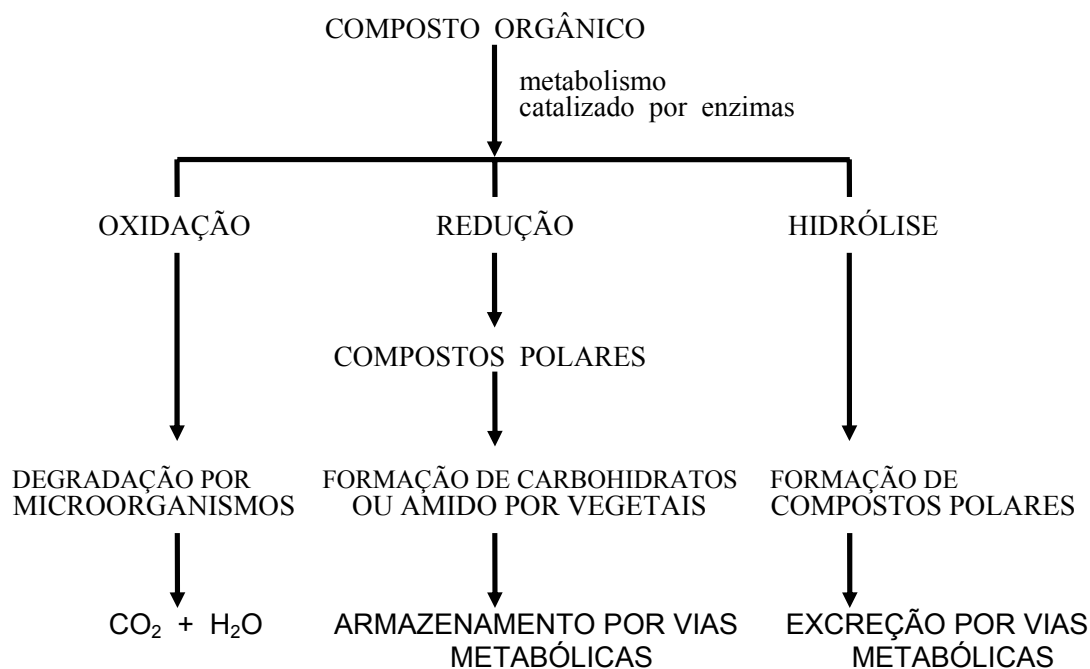


Figura 2 - Transformações metabólicas dos compostos orgânicos pela atuação de enzimas

OXIDAÇÃO: Neste processo as moléculas de hidrocarbonetos reagem com o oxigênio do ambiente formando outros compostos solúveis que irão se dissolver na água, ou ainda outras substâncias mais persistentes e resistentes às alterações. O processo acontece preferencialmente na superfície, sendo relativamente lento, condicionado à quantidade de oxigênio que pode penetrar na película. A presença de certos sais na água do mar e de metais, como o vanádio no óleo, pode acelerar o processo, funcionando como um catalizador nas reações de oxidação. Os raios ultravioleta também têm a capacidade de catalização, na chamada foto-oxidação.

SEDIMENTAÇÃO: Para que ocorra a sedimentação, é necessário que o peso específico ou densidade do óleo ou produto derramado seja maior que o da água do mar (aproximadamente 1,025), o que não é comum para o petróleo. Entretanto, a adsorção de pequena quantidade de matéria em suspensão (sais, areia, etc), é suficiente para que se atinja um peso específico superior ao da água, fazendo com que parte do óleo fique sedimentado no fundo do mar.

3. CONSIDERAÇÕES SOBRE A QUÍMICA DOS HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos são os componentes majoritários do petróleo e, como tal, podem ser esperados como contaminantes próximos aos locais onde ocorre um derrame. Os hidrocarbonetos do petróleo compreendem os n-alcenos, isoalcenos, cicloalcenos e aromáticos, e em média, os óleos crus apresentam cerca de 30% de alcenos, 50% de cicloalcenos e 15% de aromáticos. Dentre os compostos aromáticos, a maioria é formada por monoaromáticos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (denominados BTEX), além de outros alquilbenzenos (UNEP, 1991). Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (denominados HPA) têm em geral características tóxicas, e estão presentes nos óleos em concentrações muito baixas, próximas de 1 % (um por cento).

Os HPA são compostos por dois ou mais anéis aromáticos e com base nas propriedades e peso molecular podem ser divididos em dois grupos: os com baixo peso molecular que possuem dois ou três anéis aromáticos, como os naftalenos, fenantrenos e antracenos, e os com alto peso molecular, compostos por quatro a seis anéis aromáticos, como os fluorantenos, pirenos, criseno, entre outros.

A tabela 1 apresenta os 16 HPA prioritários, definidos pela EPA (*Environmental Protection Agency*) e outros órgãos legisladores, bem como algumas propriedades físicas destes compostos. A solubilidade dos HPA na água é baixa e diminui com o aumento do peso molecular. Suas fórmulas estruturais são apresentadas na figura 3. Os números de cada composto da figura 3 se relacionam com aqueles da Tabela 1.

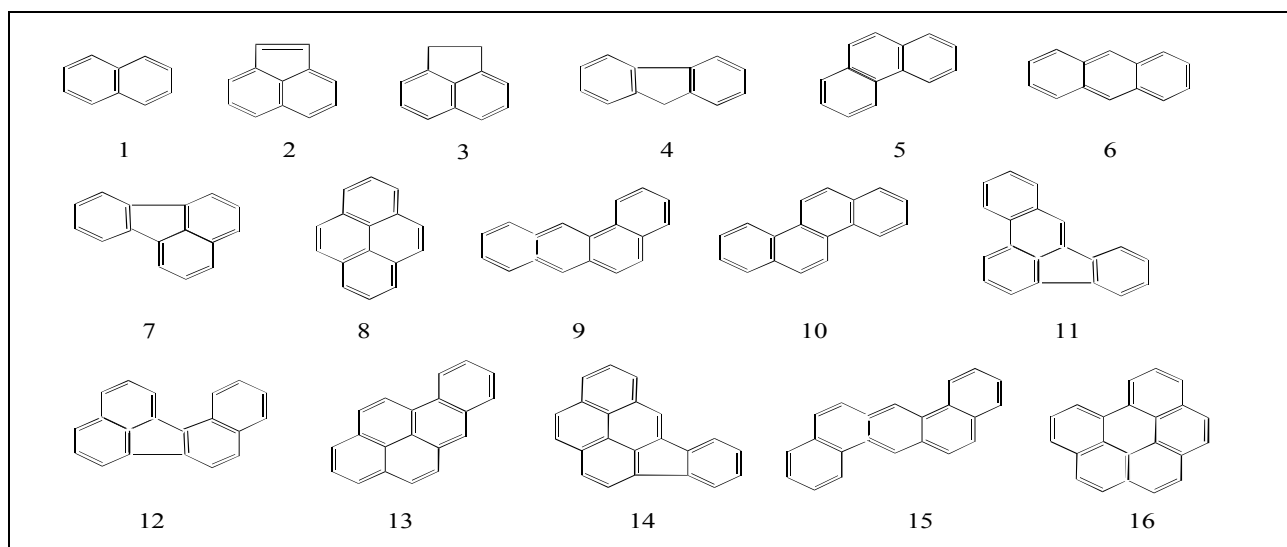


Figura 3 – Fórmulas estruturais dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos HPA

HPA		Nº de Anéis	PF (°C)	PE (°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Log K _p	Pressão de vapor (torr a 20°C)
1	Naftaleno	2	80	218	30	3,37	4,92x10 ⁻²
2	Acenaftileno	3	92	265	3,93	4,07	2,9x10 ⁻²
3	Acenafteno	3	96	279	3,47	4,33	2,0x10 ⁻²
4	Fluoreno	3	116	293	1,98	4,18	1,3x10 ⁻²
5	Fenantreno	3	101	340	1,29	4,46	6,8x10 ⁻⁴
6	Antraceno	3	216	340	7x10 ⁻²	4,45	1,96x10 ⁻⁴
7	Fluoranteno	4	111	-	2,6x10 ⁻¹	5,33	6,0x10 ⁻⁶
8	Pireno	4	149	360	1,4x10 ⁻¹	5,32	6,85x10 ⁻⁷
9	Benzo (a) antraceno	4	158	400	1,4x10 ⁻²	5,61	5,0x10 ⁻⁹
10	Criseno	4	255	-	2x10 ⁻³	5,61	6,3x10 ⁻⁷
11	Benzo (b) fluoranteno	5	167	-	1,2x10 ⁻³	6,57	5,0x10 ⁻⁷
12	Benzo (k) fluoranteno	5	217	480	5,5x10 ⁻⁴	6,84	5,0x10 ⁻⁷
13	Benzo (a) pireno	5	179	496	3,8x10 ⁻³	6,04	5,0x10 ⁻⁷
14	Indeno (1,2,3-cd) pireno	6	163	-	6,2x10 ⁻²	7,66	1,0x10 ⁻¹⁰
15	Dibenzo (a,h) antraceno	5	262	-	5,0x10 ⁻³	5,97	1,0x10 ⁻¹⁰
16	Benzo (g,h,i) perileno.	6	222	-	2,6x10 ⁻⁴	7,23	1,0x10 ⁻¹⁰

Tabela 1- Algumas propriedades físicas dos HPA prioritários

Conforme apresentado em French et all (1999), os componentes de maior toxicidade do petróleo para a vida marinha na coluna d'água e organismos bentônicos são os componentes de baixo peso molecular, que são mais facilmente solúveis na água, em particular os componentes aromáticos.

3.1. SOLUBILIDADE DOS HIDROCARBONETOS EM ÁGUA

Dissolução é a estabilização dos componentes do óleo em água. O processo de dissolução somente ocorre para uma pequena porção do óleo, mas é ainda assim um parâmetro muito importante a ser considerado. Isto porque os componentes solúveis do óleo, particularmente os aromáticos de menor peso molecular, são os mais tóxicos para as espécies aquáticas do que os alifáticos. A modelagem da dissolução é dirigida para prever as concentrações de compostos dissolvidos na coluna d'água. A maioria dos modelos de deriva de óleo existentes no mercado não separa os componentes dissolvidos dos dispersos.

Brookman e colaboradores (1985) reviram a solubilidade do óleo e seus componentes em água. Foi observado que a maior solubilidade foi obtida em água destilada a 25 °C. Muitos dos dados foram estimados usando vários esquemas. A solubilidade dos componentes do óleo varia largamente dependendo da composição do óleo. A tabela 2 contém exemplos de solubilidade de óleos em água e a tabela 3 apresenta a solubilidade em água de alguns compostos aromáticos mais comuns em vários tipos de óleo. Estes dados foram retirados de um conjunto compilado por Mackey et al. (1992). A tabela 3 mostra que a solubilidade decresce muito rapidamente com o aumento do tamanho da molécula e com o aumento das substituições. A solubilidade dos componentes alifáticos é muito baixa e pode ser considerada desprezível, sendo de forma geral a solubilidade de óleo em água do mar também baixa.

Tipo de óleo	Solubilidade mg/L	Temperatura °C	Salinidade
Petróleo Prudhoe Bay	29	22	Água destilada
Petróleo Lago Médio	24	22	Água destilada
Petróleo Lago Médio	16.5	22	33
Óleo Combustível C	6	22	Água destilada
Gasolina	98	22	Água destilada

Tabela 2 - Dados de solubilidade de petróleos e derivados

Compostos	Solubilidade (mg/L)
BTEX: Benzeno	1700
Tolueno	530
Etilbenzeno	170
para-Xileno	150
HPA: Naftaleno	30
1-Metil naftaleno	28
1,3-Dimetil naftaleno	8
1,3,6-Trimetil naftaleno	2
Fenantreno	1
Fluoreno	2
Dibenzotiofeno	1.1
Criseno	0,002

Tabela 3 - Dados de solubilidade em água de alguns componentes aromáticos de petróleos

4. ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO LETAL DE ÓLEO PARA ORGANISMOS MARINHOS

A toxicidade é a propriedade inerente dos agentes químicos ou materiais de causarem efeitos adversos aos organismos vivos em caso de exposição (Reed, 1995).

Em casos de vazamento de petróleo e derivados, os testes de toxicidade em laboratório representam uma ferramenta importante na estimativa dos possíveis efeitos dos mesmos para a comunidade do local atingido, indicando as concentrações críticas e/ou tempo crítico de exposição, fornecendo suporte para os dados e as observações de campo.

A LC50 (concentração letal média) é a concentração de uma amostra na qual 50% dos organismos expostos em teste de toxicidade, sob condições rigorosamente controladas, são afetados de modo letal pela mesma. A LC50 representa, portanto, um parâmetro final de avaliação e expressão da toxicidade.

A extensa literatura sobre a toxicidade do petróleo aos organismos marinhos revela uma ampla resposta quanto ao grau de perigo da poluição por óleo, apresentando resultados desde efeitos adversos não observados até evidências de alterações metabólicas nos organismos aquáticos pela presença de hidrocarbonetos mesmo em concentrações-traço. Segundo Patin (1999), estas conclusões não devem causar surpresas uma vez que diversos fatores devem ser considerados na avaliação dos resultados dos testes de toxicidade:

- diversidade das metodologias de ensaios e outros procedimentos de avaliação de toxicidade;
- ampla variedade de resposta dos diferentes grupos e espécies de organismos marinhos à exposição ao óleo;
- variação de temperatura, tempo de exposição, estágio de desenvolvimento do organismo, etc; e
- variação nas propriedades e composição de diferentes óleos.

A avaliação da toxicidade de petróleos e seus derivados a organismos aquáticos impõe ainda, uma complexidade no preparo das amostras e interpretação dos resultados devido à baixa solubilidade deste tipo de amostra em água.

As diferenças das propriedades dos componentes do petróleo levam ao fracionamento do mesmo na água implicando na distribuição dos seus compostos em vários estados físicos (como um filme

na superfície da água, dissolvido, emulsionado, suspenso em agregados e aderido a partículas na coluna d'água, etc).

Markarian *et al.* (1995) em um estudo elaborado para o American Petroleum Institute (API 4594) definiram dois tipos de regime de exposição em testes de toxicidade, onde os organismos podem estar em contato direto ou indireto com o óleo:

- No sistema de contato direto, o óleo pode ser física ou quimicamente disperso para formar a FDA (fração dispersa de óleo em água), neste caso, considera-se que o **Produto Livre está Presente (PLP)**;
- No sistema de contato indireto, apenas a FSA (fração solúvel do óleo em água) é avaliada, e neste caso, considera-se que o **Produto Livre está Ausente (PLA)**. Neste método, o óleo é misturado com a água por agitação mecânica por diversas horas, depois é deixado decantar, e apenas a parte dissolvida é recolhida do fundo do contêiner, possuindo apenas componentes dissolvidos e nenhum componente disperso presente. Possui maior toxicidade que o PLP.

Neste estudo, Markarian (1995) fez uma revisão bibliográfica de 8.000 publicações sobre os efeitos do petróleo e seus derivados nos organismos aquáticos, dos quais foram selecionados 748 dados considerados pertinentes. Os valores médios destas 748 publicações constam da Tabela 4. É interessante notar a diferença entre os valores de LC50 com PLA e PLP.

Tipo de Organismo	Produto	N	PLA LC50(ppm)	N	PLP LC50(ppm)
Zooplanton	Óleo Bruto	224	6,3	22	225
	Diesel	129	3,3	17	9,4
	Gasolina	12	20,2	-	-
Peixes	Oleo Bruto	54	3,1	46	1365
	Diesel	31	3,5	20	45,1
	Gasolina	-	-	-	-
Fitoplancton	Óleo Bruto	5	4,8	28	95
	Diesel	4	4,3	15	50
	Gasolina	-	-	-	-

Fonte: American Petroleum Institute, 1995

Tabela 4 - Valores médios de LC50, em ppm, por grupo de organismos

As diferenças, entre os valores obtidos para a duas abordagens, são fundamentais quando de sua aplicação nos estudos de modelagem matemática.

Quando se faz um trabalho de modelagem, a primeira (e mais importante) informação considerada é o volume total de óleo vazado, sendo difícil obter, de forma precisa e para as condições específicas do derrame, a solubilidade do óleo total no meio marinho. **Desta forma, quando se trabalha com os valores de LC50 para a estimativa de concentrações críticas do petróleo no mar, em geral, a opção mais adequada é a do uso do Produto Livre Presente (PLP).**

5. MODELOS DE DERIVA DE ÓLEO

Devido ao objetivo deste relatório estar relacionado com considerações sobre a concentração de óleo no mar, este capítulo trata somente de modelos de deriva de manchas de óleo. Não são realizados comentários sobre os modelos hidrodinâmicos que geram os campos de correntes para serem usados pelos modelos de óleo. No entanto, é importante esclarecer que alguns modelos de óleo podem receber dados de correntes marinhas medidos diretamente no local ou obtidos através de métodos probabilísticos baseado em Cadeias de Markov.

Vários são os modelos numéricos disponíveis no mercado para simulação da deriva de manchas de óleo no mar. Estes modelos são ferramentas computacionais utilizadas para elaboração dos estudos de impacto ambiental e licenciamento das atividades da indústria de petróleo no mar. Estes programas variam dos mais simples, como o *OSRA* (Oil Spill Risk Analysis) desenvolvido pelo U. S. Geological Survey, que trata apenas da advecção do óleo pela ação do vento e da corrente superficial; até os mais complexos, como o *OILMAP* e o *SIMAP*, desenvolvidos pela Applied Science Associates (ASA), que incorporam a maioria dos processos físico-químicos do óleo apresentados no capítulo 2. A PETROBRAS também utiliza usualmente um modelo probabilístico desenvolvido pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), inicialmente denominado *SIMOL*, e que posteriormente passou a ser chamado *MARLIMPO*, com a incorporação de novos dados durante o mestrado de NUNES (1999).

Os modelos de óleo usados podem ser determinísticos ou probabilísticos, de acordo com a aplicação dos seus resultados e os requisitos da solicitação dos órgãos ambientais responsáveis pelo licenciamento. Em sua grande maioria, os modelos incorporam os três principais processos do óleo no mar (advecção, espalhamento e evaporação), pois estes são responsáveis pela maior parte das alterações que o óleo sofre na água e possuem curta escala temporal (de horas a dias), quando comparados com outros processos de mais longa duração, como a biodegradação por exemplo.

Os modelos de deriva de óleo utilizados para o problema de vazamentos superficiais são geralmente bidimensionais. No entanto, o cálculo de concentração de óleo na água é um problema que envolve estimativa de volumes, requerendo três dimensões, sendo assim necessário estimar uma profundidade de dispersão de óleo na coluna d' água. O entranhamento, ou dispersão vertical do óleo na coluna d' água, é um processo mecânico que ocorre devido ao movimento descendente

das partículas associadas com ondas de gravidade Conforme recomendado por Delvigne and Sweeney (1988), para o caso da dispersão ou entranhamento do óleo, considera-se como profundidade de influência o equivalente a uma vez e meia a altura de onda local ($1,5 \times H$). O estabelecimento desta profundidade é fundamental, uma vez que, a partir dela e da área da mancha, se determina o volume de água pelo qual está distribuída a mancha, e consequentemente a concentração média da mesma dentro deste volume de água.

Outra definição fundamental diz respeito ao volume de óleo considerado para cálculo da concentração no estudo. Em geral, para modelos bidimensionais que não incorporam os processos de dissolução (volume dissolvido VD) ou entranhamento (volume entranhado VE), trabalha-se com todo volume vazado subtraído da fração evaporada (TVSE). Esta é sempre uma hipótese conservativa, pois os volumes dissolvidos e dispersos são sempre bem inferiores ao volume TVSE.

Quando se trabalha com o TVSE (volume vazado subtraído do evaporado), os valores de comparação para a toxicidade são fornecidos pelo LC50 com PLP (Produto Livre Presente), conforme última coluna da tabela 4. Caso se queira comparar níveis de LC50 com PLA (Produto Livre Ausente), o volume dissolvido VD na coluna d'água é o mais apropriado para cálculo da concentração de óleo.

Apenas modelos com física mais sofisticada que incorporam praticamente todos os processos físico-químicos do óleo no mar, tais como o *Spill Impact Assessment Package (SIMAP)*, são capazes de simular processos específicos como a dissolução de compostos tóxicos aromáticos na coluna d'água. Como exemplo de simulação de derrame de óleo usando esta ferramenta de cálculo, foi realizado um experimento numérico simulando um vazamento de 5000 m³ utilizando um óleo cru, da biblioteca de petróleos da ASA (óleo cru tipo Alaskan North Slope Crude com densidade API 29.9 e viscosidade 16.0 cP), a partir de um ponto genérico na região da Bacia de Campos (latitude 22° 36' 50" S e longitude 41° 18' 59" W). Este óleo foi selecionado por possuir uma maior fração de componentes solúveis do que os óleos típicos da Bacia de Campos, gerando um resultado que pode ser considerado como limite superior para dissolução nas condições da Bacia de Campos. Foi considerada uma condição de vento vindo de Norte, com intensidade de 20 nós (10 m/s) e altura de onda em torno de 2 metros, e um total de 2.000 partículas lagrangianas de óleo para simular a mancha.

Os dois critérios para interrupção do modelo serão apresentados a seguir com ilustrações das respectivas posições da mancha: o primeiro baseado no instante de tempo que a mancha atinge a pseudoconcentração de 20 ppm utilizando todas as frações presentes na água (para comparação com valores de LC50 obtidos pelo método **PLP**), e o segundo baseado no instante de tempo que a mancha atinge a concentração de 5 ppm utilizando a fração dissolvida na coluna d'água (para comparação com valores de LC50 obtidos pelo método **PLA**). A tabela 5 apresenta estes critérios.

Exemplo de Simulação com SIMAP		
Cenário hipotético: Vazamento de 5000 m ³ de óleo cru durante 4 horas		
Comparação de Resultados		
Método para Estimativa de Valores LC50	PLP	PLA
Valor Mediano de LC50 Fitoplancton para Óleo Cru (pela API 4594)	95 ppm	5 ppm
Critério de Interrupção baseado em Limiar de Concentração	Pseudoconcentração: 20 ppm (valor praticado pela BR)	Concentração de Componentes Dissolvidos: 5 ppm
Instante de Tempo em que é atingido o Limiar de Concentração	20 horas	5 horas
Volume de Óleo Usado para Cálculo da Concentração	VTSE = 3.670 m ³ (todo o volume de óleo menos o evaporado= 73%)	VD = 27,5 m ³ (0,55%) (volume de óleo dissolvido= < 1% do total)

Tabela 5 – Dados sobre experimento numérico realizado para comparação de limiares de concentração por dois critérios distintos.

5.1 RESULTADOS PARA COMPARAÇÃO COM LC50 PELO MÉTODO PLP

Para calcular o instante de tempo que a mancha atinge o limiar de pseudoconcentração associado ao primeiro critério (20 ppm), torna-se necessário estimar o volume total de água coberto pela mancha englobando as partes dissolvidas, dispersa e na superfície. A pseudoconcentração será calculada pela divisão do volume de óleo menos a fração evaporada (TVSE) pelo volume total de água coberto pela mancha, em sucessivos passos de tempo, até o limiar ser atingido.

O balanço de massa da mancha para o derrame simulado pode ser visualizado no gráfico da Figura 4. A curva verde indica o percentual de óleo presente na superfície, a curva azul indica o

percentual de óleo dentro da coluna d'água (engloba as frações dispersa, dissolvida e degradada) e a curva lilás indica o percentual de óleo evaporado.

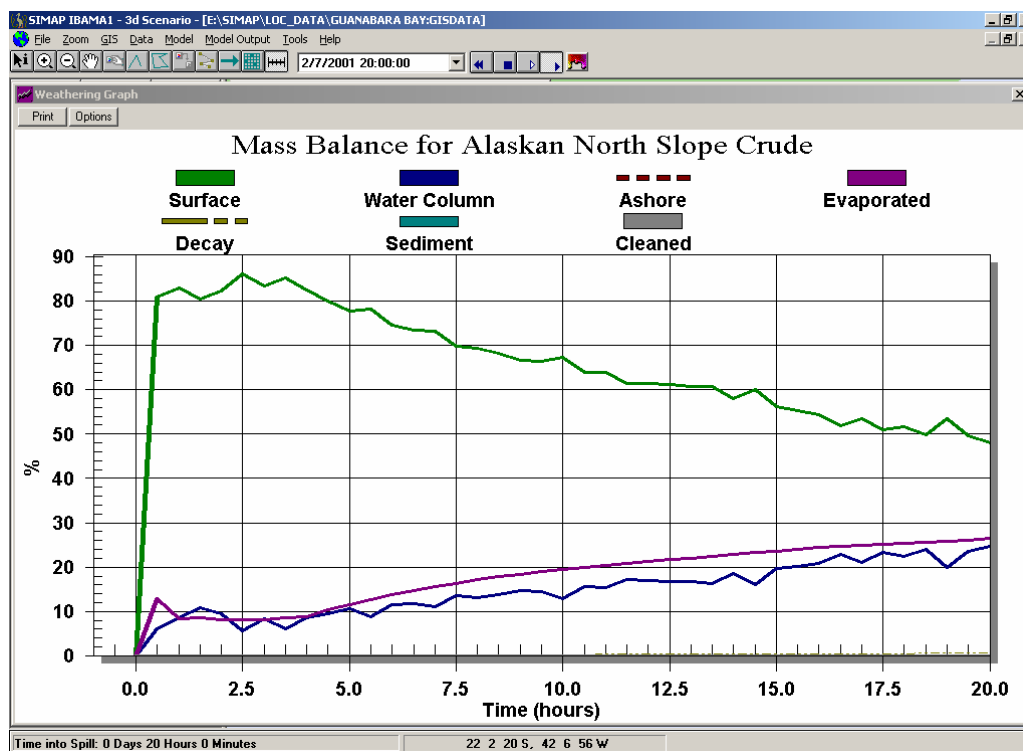


Figura 4 – Balanço de Massa ao longo de 20 horas após vazamento simulado de 5000 m³ (ao longo de 4 horas) de petróleo cru em posição genérica da Bacia de Campos. A escala vertical indica percentual sobre o volume vazado.

A Figura 5 ilustra a distribuição espacial das partículas de óleo da mancha após 20 horas do início do vazamento. Neste instante de tempo, os dados fornecidos pelo *SIMAP* indicaram que o limiar de pseudoconcentração de 20 ppm foi atingido: o volume TVSE é de 3.670 m³, equivalente a 73% do volume vazado, e a dimensão total da mancha possui extensão de 22.100 m (incluindo óleo na superfície e na coluna d'água), largura final de 3.500 m e largura inicial de 2.100 m, que fornece uma área de calcula-se uma área de 61.880.000 m². Multiplicando-se esta área pela profundidade de 1,5 vezes a altura de onda de 2 metros, estima-se o volume total 185.640.000 m³ de dispersão na água. Deste modo, a pseudoconcentração de óleo será calculada pela razão entre o volume TVSE e o volume total de dispersão, fornecendo 19,78 ppm (=3.670/185.640.000).

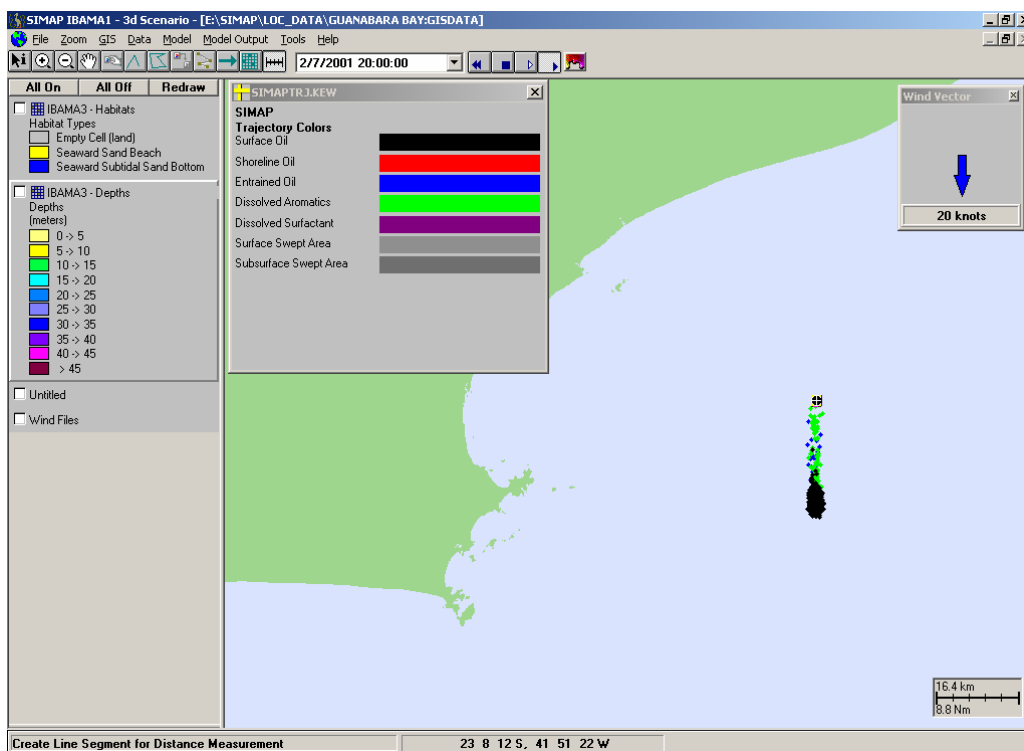


Figura 5 – Distribuição espacial da massa de óleo 20 horas após início da simulação. A cor preta indica as partículas de óleo na superfície (48% do volume original), a cor azul o óleo disperso ou entranhado (24.3%), e a cor, verde aromáticos dissolvidos (0.55%).

O *SIMAP* também fornece a mancha de óleo presente na superfície do mar no instante 20 horas, conforme visualizado na figura 6. Observa-se que um extenso volume de óleo entranhado e dissolvido na coluna d'água não se encontra diretamente na superfície, conforme comparação com a figura 5. A figura 7 apresenta as concentrações de aromáticos dissolvidos para este instante de tempo. Observa-se que os valores estão na faixa de 0 até 100 ppb (0.1 ppm).

É importante esclarecer que o volume real de óleo dentro da coluna d'água após 20 horas é a soma dos volumes de óleo dissolvido VD e óleo entranhado VE (ou disperso), algo em torno de 1.240 m^3 (24,8% do volume inicial) para o petróleo utilizado e as condições meteo-oceanográficas adotadas. Caso fosse utilizado apenas este volume para cálculo da pseudoconcentração (não considerando a fração na superfície) seria obtido um valor de 6,7 ppm ($=1.240/185.640.000$). No entanto, apenas um valor inferior a 1% do volume total está realmente dissolvido na água, algo em torno de 0,55% para os aromáticos tóxicos, conforme concentrações da figura 7. Estes são os valores de concentração que podem ser comparados com os valores de LC50 pelo método PLA (Produto Livre Ausente), apresentados na quarta coluna da Tabela 4.

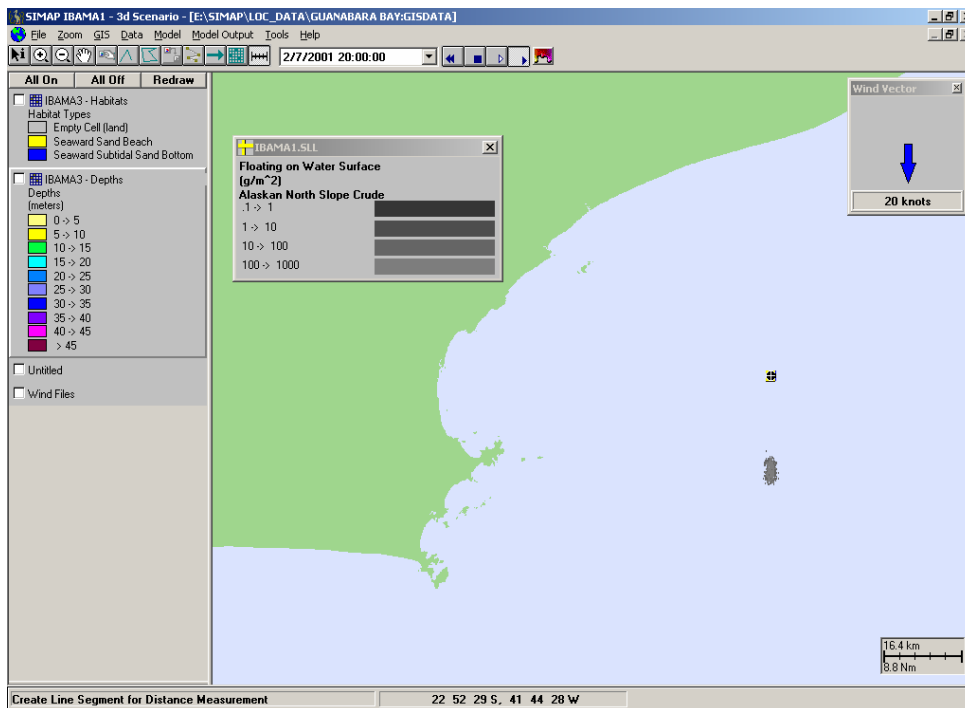


Figura 6 – Mancha de óleo na superfície do mar no instante 20 horas após início do vazamento. A escala de cores indica a massa de óleo na superfície por unidade de área (g/m^2).

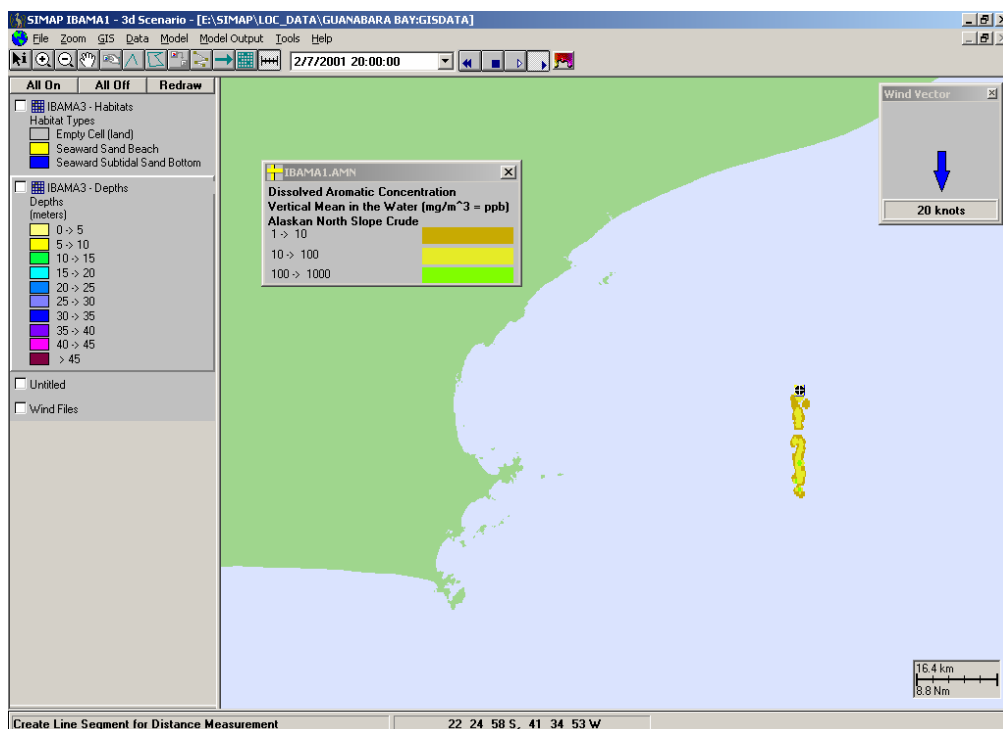


Figura 7 – Concentração média em ppb (partes por bilhão) da fração de aromáticos tóxicos dissolvidos 20 horas após o início do vazamento. A cor dominante é o amarelo que indica valores da ordem de 10 até 100 ppb (mg/m^3).

5.2 RESULTADOS PARA COMPARAÇÃO COM LC50 PELO MÉTODO PLA

Conforme discutido no capítulo 4, os valores de LC50 obtidos pelo método PLA (Produto Livre Ausente) estão associados apenas à fração dissolvida do óleo na água. Adotando-se o segundo critério da Tabela 5 para interrupção da dispersão da mancha com o limiar de concentração de 5 ppm (5.000 ppb), a figura 8 indica que este limiar é obtido 5 horas após o início do vazamento. Ou seja, para instantes de tempo superiores a 5 horas a máxima concentração de aromáticos tóxicos dissolvidos sob a mancha será inferior ao “*threshold*” de 5 ppm (5.000 ppb). Por este critério, podemos interromper a simulação no instante 5 horas.

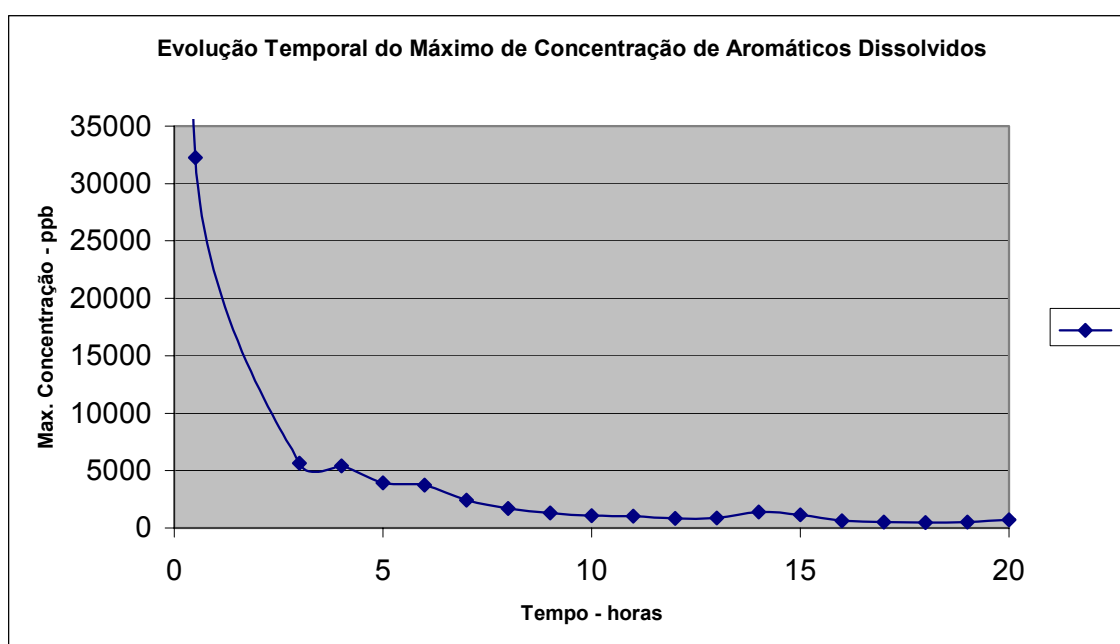


Figura 8 – Série temporal com máximo valor de concentração de aromáticos dissolvidos sob a mancha após início do vazamento, fornecido pelo *SIMAP*.

A Figura 9 ilustra a distribuição espacial das partículas de óleo da mancha após 5 horas do início do vazamento. Neste instante de tempo, os dados fornecidos pelo *SIMAP* indicaram que a máxima concentração de aromáticos dissolvidos foi de 3.497 ppb (3,5 ppm). A distribuição de concentrações da fração dissolvida sob a mancha está representada na Figura 10.

É indiscutível que o primeiro critério (que adota pseudoconcentração de 20 ppm para comparar com valores de toxicidade pelo PLP) é mais conservativo, ou seja, permite simular a mancha por maior intervalo de tempo que o segundo critério (que adota concentração de dissolvidos de 5 ppm para comparar com valores de toxicidade pelo PLA).

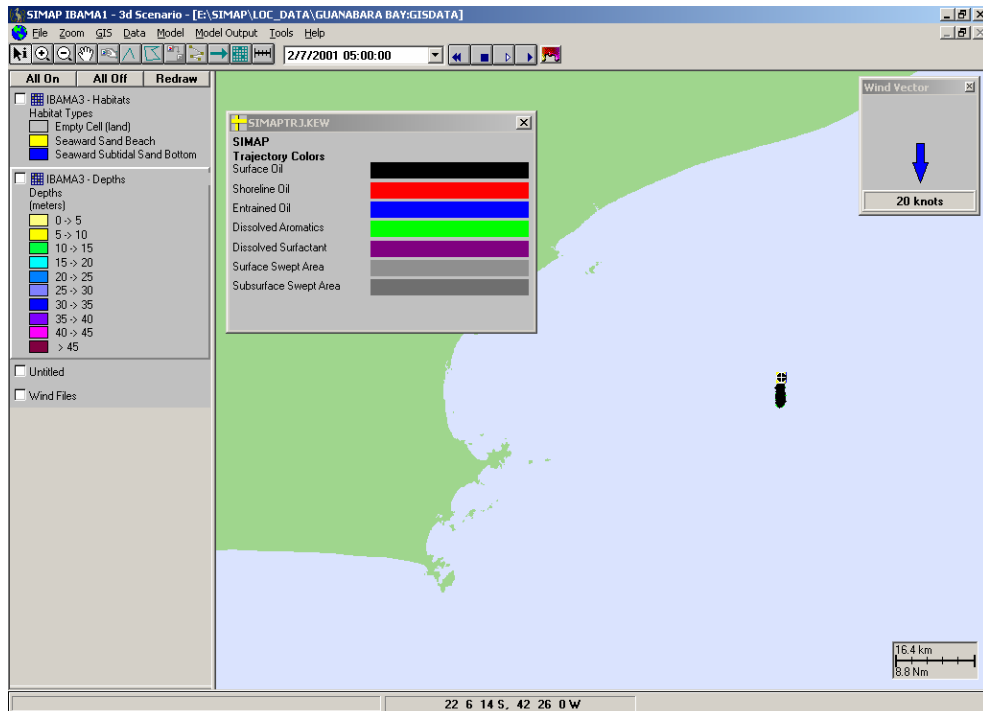


Figura 9 – Posição da mancha de óleo 5 horas após início da simulação: óleo na superfície (cor preta). O óleo dissolvido (verde) e óleo entranhado (azul) não aparecem por estarem sob a mancha.

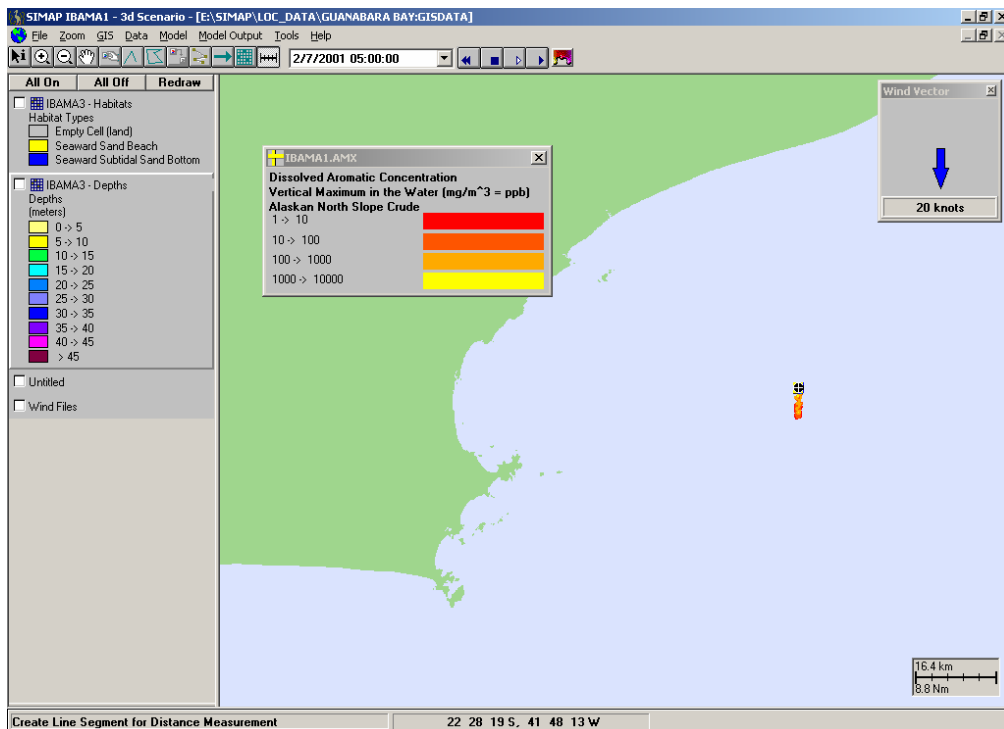


Figura 10 – Concentração máxima em ppb (partes por bilhão) do óleo dissolvido 5 horas após o início do vazamento. A cor dominante é o laranja que indica valores da ordem de 100 até 1000 ppb (mg/m^3), equivalente a 0 até 1 ppm (mg/L).

6. CONCLUSÕES

Conforme abordado nos capítulos anteriores, diversas são as incertezas no estabelecimento de concentrações-limite de toxicidade para uso em modelos de deriva de óleo, que vão desde a fração solúvel do óleo na água até a metodologia usada nos testes de determinação de toxicidade em laboratório. Os valores de LC50 relativos ao óleo total disperso na água (PLP ou Produto Livre Presente), no estágio atual, são de uso mais fácil pela comunidade científica ou por firmas de consultoria ambiental.

O grande problema é confundir os valores de toxicidade LC50 obtidos pela metodologia PLA (Produto Livre Ausente) com os obtidos pela metodologia PLP (Produto Livre Presente). Neste caso, estariam sendo adotados valores limites de concentração muito baixos (LC50 pelo PLA), que deveriam ser aplicados apenas às frações dissolvidas; quando em realidade a maior parte dos modelos disponíveis no mercado calculam pseudoconcentrações, utilizando frações dispersas na coluna d'água e na superfície, que devem ser comparadas ao LC50 pelo PLP. Existem poucos modelos disponíveis no mercado mundial capazes de resolver adequadamente todos os processos físico-químicos associados à dissolução dos componentes tóxicos (BTEX+HPA) e não-aromáticos de baixo peso molecular do óleo na água. Outra dificuldade é realizar os ensaios químicos de laboratório para calcular as frações solúveis aromáticas dos óleos simulados.

Quando se divide o volume disperso de óleo na água pelo volume de água em que o mesmo encontra-se disperso está sendo estimada uma pseudoconcentração. Este valor só pode ser comparado com valores de LC50 pela metodologia PLP. Caso se deseje utilizar o LC50 pela metodologia PLA como limite de concentração para interrupção do modelo, deve-se trabalhar com modelos que sejam capazes de simular a dissolução dos componentes tóxicos dos hidrocarbonetos no meio marinho. Neste caso, como observado na figura 7 e 10 do capítulo 5, as concentrações são em geral muito pequenas.

Para estabelecimento de valores limites de concentração é importante referenciar o relatório API 4594 (Markarian et al, 1995), que discute de forma científica os valores de toxicidade LC50 obtidos em ensaios com diversos produtos de petróleo (óleo cru, diesel, óleo combustível, etc) em água do mar e água fresca. Ele informa que sob condições de água do mar, o óleo cru apresenta menor

toxicidade que outros produtos do petróleo, e fornece como os valores medianos de LC50 obtidos para toxicidade do petróleo cru (com ensaios pelo método PLP) 225 ppm para zooplâncton, 1365 ppm para peixes, e 95 ppm para fitoplâncton, conforme última coluna da Tabela 4. Os autores do relatório API trabalham com a mediana como estatística para fornecer um valor central representativo, evitando dispersão e erros associados à valores mínimos ou máximos.

Baseado no exposto acima, julgamos que a pseudoconcentração de 20 ppm adotada pela PETROBRAS como limite de interrupção de modelos de derrames acidentais de petróleo para licenciamento de unidades localizadas na plataforma e talude continental é conservativa (comparada com os valores medianos de LC50 pelo PLP), estando a favor da segurança ambiental. A concentração limite de 5 ppm para os componentes dissolvidos (para comparação com valores de LC50 pela PLA) fornece resultados menos conservativos, conforme capítulo 5.

Na ausência de legislação específica para a atividade *off-shore* no Brasil, a PETROBRAS, de forma conservadora, tem utilizado 20 ppm como critério para parada do modelo. Utilizou-se como referência a Resolução CONAMA 20/86, que se aplica a concentrações em efluentes. Em realidade, os efluentes costumam apresentar grau de solubilidade de hidrocarbonetos superior ao de derrames de óleo. Deste modo, ao adotar um valor de pseudoconcentração de 20 ppm também para derrames de óleo, a PETROBRAS teve uma postura de preservação ambiental, utilizando um valor que é cerca de 5 vezes inferior aos valores medianos de LC50 pela metodologia PLP para exposição à óleo bruto (95 ppm para fitoplâncton), conforme compilados pela API. Some-se a isto o fato de estarmos nos referindo a simulações de vazamentos com óleo cru (que possui menor toxicidade que outros produtos) em condições oceânicas para unidades localizadas a dezenas ou até mais de 100 km da costa.

Dentro de seus esforços para buscar excelência em gestão ambiental, a PETROBRAS irá continuar aperfeiçoando testes de toxicidade em laboratório, buscando padrões ambientais cada vez mais embasados cientificamente para a realidade brasileira e coloca-se à disposição dos órgãos ambientais para esclarecer quaisquer questões, sempre procurando dar a maior transparência possível aos trabalhos desenvolvidos pela sua área de pesquisa e desenvolvimento.

BIBLIOGRAFIA

American Petroleum Institute (API), "Critical review of Toxicity Values and an Evaluation of the Persistence of Petroleum Products for Use in Natural Damage Assessments. API Publication # 4594, January, 1995.

ARPEL "Planificación de Contingencias frente a Derrames de Hidrocarburos en la Industria Petrolera Latinoamericana - Situación Actual y Perspectivas Futuras". 4ª Reunión del Comité de Protección Ambiental de ARPEL

ASCE Task Committee on Modeling of Oil Spills of the Water Resources Engineering Division. "State-of-the-Art Review of Modeling Transport and Fate of Oil Spills", *Journal of Hydraulic Engineering*, pp. 594-609, Nov. 1996

Audunson, T., Dalen, J.P., Mathison, J., Haldsen, J., and Krogh, F., "SLIKFORCAST Main Report". Continental Shelf Institute, Trondheim, Norway

Audunson, T.V. et al, "SLIKFORCAST – A Simulation Program for Oil Spill Emergency Tracking and Long Term Contingency Planning", Petromar 80, Monaco, 1980

Azevedo, L.A., "Relatório Parcial de Análise de Risco Ambiental para a Baía de Guanabara", HABTEC, Engenharia Sanitária e Ambiental, maio 1997

Barcellos, P. P., "Impactos Ambientais da Indústria do Petróleo". Tese de M.Sc. em Engenharia Nuclear e Planejamento Energético, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1986

Boehm, P.D. e Requejo, A G. "Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf Coast over continental shelf environments". *East. Coast. Shelf. Sci.*, v.23, p.29-58, 1986.

Brassel, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R. e Philip, R.P. 1978. "Natural background of alkanes in aquatic environment. In: Huntzinger, O. Van Lelyveld, L.H. e Zoetman, B.C.J. ed. *Aquatic Pollutants, Transformations and Biological Effects*", Oxford, Pergamon Press, 1978.

Brookman, G.T., Flanagan, M, Kebe, J.O., "Literature survey: Hydrocarbon solubilities and attenuation mechanisms". American Petroleum Institute. Publication n. 4414, Washington, D.C., 1985.

Delvigne, G.^aL, Sweeney, C.E., "Natural dispersion of oil". *Oil and Chemical Pollution* 4, 281-310, 1988

Fay, J. A , "Physical Processes in the Spread of Oil on a Water Surface", Joint Conf. On Prevention and Control of Oil Spills, Proc. Pp. 463-467, Washington, D.C, 1971.

French, D., Schuttenberg, H., Isaji, T., "Probabilities of Oil Exceeding Thresholds of Concern: Examples from an Evaluation for Florida Power and Light", AMOP 99 Technical Seminar, pp. 243-270, Canada, 1999.

French, D. "Modeling oil spill impact". (in): Brebbia, C. A. (Ed.) 2001. *Oil Spill Modelling and Process*. WIT Press, Boston. 23 – 50., 2001

Hibbs, D.E., Gulliver, J.S., Voller, V.R. e Chen, Y.H., "An aqueous concentration model for riverine spills", *J. of Hazardous Materials*, v.A 64, p.37-53, 1999.

Kennicutt II, M.C. (editor) "Gulf of Mexico offshore operations monitoring experiment", Final Report. U.S. Department of the Interior Minerals Management Service. Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, 700p, 1995.

Lehr, W., Overstreet, R., Jones, R. e Watabayashi, G., "ADIOS-Automatic Data Inquire for Oil Spill", *Proc. 15th AMOP*, Ontario, Canada, pp. 31-45, 1992.

Mackay, D., Paterson, S., and Nadeau, S., "Calculation of the Evaporation Rate of Volatile Liquids". *Proceedings of the National Conference on Control of Hazardous Material Spills*, Louisville, Kentucky, pp361-367, 1980

Mackey, D. & Leinonen, P.J., "Mathematical Model of the behaviour of oil spills on water", *Environment Canada Report EPS-3-Ec-77-19*, Ottawa, Ontario, 1977.

Mackey, D., Shiu, W.Y., MA, K.C., "Illustrated handbook of physical chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Vol. I: Monoaromatic Hydrocarbons, chlorobenzenes and PCBs; Vol II: Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans". Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1992.

Markarian, R.K., Nicolette, J.P., Barber, T.R., e Giese, L.H. "Critical review of Toxicity Values and an Evaluation of the Persistence of Petroleum Products for Use in Natural Damage Assessments. API Publication # 4594, January, 1995.

Nunes, L.M.P., "Modelagem Numérica para Valoração de Dano Ambiental por Óleo: Aplicação para a Bacia de Campos – RJ", COPPE/UFRJ, 1998

Patin, Stanislav, R. "Environmental Impact of the Offshore Oil and Gas Industry", *EcoMonitor Publishing*, New York, pp. 119-209, 1999.

Phillips, D. J. H. , "Distribution of n-alkanes in marine samples from southeast Florida", *Marine Pollution Bulletin*, v. 30, n.1, p.83, 1995.

Philp, R.P., "Fossil fuel biomarkers: application and spectra", *Methods in geochemistry and geophysics*, v.23. Elsevier, New York, 1985.

Reed, M., French, D., Rines, H. and Rye, H., "A Three-Dimensional Oil and Chemical Spill Model for Environmental Impact Assessment". In: *Oil Spill Conference*, 1995

Robertson, S.B. "Guidelines for the Scientific Study of Oil Spill Effects", *Study Element 8, Toxicity Effects. Petroleum Environmental Research Forum. (PERF Project 94-10)*, 1999

Shiu, W.Y., et al., "The water solubility of crude oils and petroleum products", *Oil and Chemical Pollution*, v.7, p57-84, 1990.

UNEP. (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME), "Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments", *Reference methods for marine pollution studies. N.20*, 97p, 1991.



U.S. Army Corps of Engineers, "Shore Protection Manual", Washington, D.C.: Department of the Army, vol. 2, 1984